

EVALUAREA ȘI APLICAREA PROCESULUI DE COAGULARE AVANSATĂ LA TRATAREA APELOR DE SUPRAFAȚĂ ÎN SCOP POTABIL

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ
de către

Ing. Smaranda Mâșu

Conducător științific:	Prof. Univ. Dr. Ing. Georgeta BURTICĂ
Referenți științifici:	Prof. Univ. Dr. Ing. Ciprian RADOVAN C.P.I Dr. Chim. Margareta NICOLAU Conf. Univ. Dr. Ing. Florica MANEA

Ziua susținerii tezei: 21.12.2010

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | 12. Ingineria sistemelor |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2010

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Doresc să mulțumesc conducătorului de doctorat Prof. dr. ing. Georgeta BURTICĂ pentru suportul permanent, încrederea acordată, pentru oportunitatea de a fi în colectivul minunat pe care a reușit să îl formeze în jurul său. As dori să pot să exprim în cuvinte toate emoțiile și bucuriile trăite împreună pe tot parcursul acestui drum lung, viața.

Mulțumesc d-nei Director Margareta NICOLAU pentru încrederea și sprijinul permanent al domniei sale, care m-a ajutat în toți acești ani, arătându-mi înțelegere în diversele probleme apărute. Aceasta atitudine pozitivă m-a stimulat, mi-a dat încredere în mine și m-a determinat să-mi continui drumul.

Sincere mulțumiri însoțite de recunoștință pentru ajutorul, dăruirea și încurajarea permanentă d-nei Conf. dr. ing. Florica MANEA, care cu competență și răbdare m-a ajutat mereu.

Mulțumesc familiei mele pentru dragostea cu care mă înconjoară, pentru sprijinul constant și înțelegere, pentru că au fost "realiști și au făcut imposibilul" ori de câte ori a fost nevoie.

Sincere mulțumiri colegilor mei, colaboratorilor și prietenilor care mi-au fost alături zi de zi, pe parcursul activității mele.

Mulțumesc lui Dumnezeu că am în jurul meu atâția oameni extraordinari, iar „Cuvântul înainte” nu-l pot încheia decât cu "Cred Doamne, ajută necredinței mele".

Timișoara, decembrie 2010

Smaranda MĂȘU

Mășu, Smaranda

Evaluarea și aplicarea procedurii de coagulare avansată la tratarea apelor de suprafață în scop potabil

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 48, Editura Politehnica, 2010, 268 pagini, 112 figuri, 80 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-554-240-2

Cuvinte cheie: materie organică naturală, coagulare avansată, agenți prehidrolizați de Al, parametrul operațional SUVA

Rezumat,

Un factor principal al asigurării calității vieții este apa potabilă. În tehnologia convențională de tratare a apei, procesul de coagulare este proiectat pentru eliminarea turbidității. Înlăturarea materiei organice naturale din surse de apă de suprafață nu este întotdeauna obținută la nivelul așteptărilor, prin reducerea turbidității. Reconsiderarea procesului de coagulare ca coagulare avansată include eliminarea materiei organice naturale concomitent cu turbiditatea. Contribuția originală oferă soluția utilizării procesului de coagulare avansată a surselor de apă în scop potabil prin utilizarea speciilor prehidrolizate de aluminiu și fier și introducerea unor parametri inovativi spectrofotometrici, economici și ușor de determinat, de caracterizare a calității apei, cu rol de parametri operaționali în conducerea procesului de coagulare avansată.

CUPRINS

NOTAȚII, ABREVIERI, ACRONIME	10
LISTA DE TABELE	11
LISTA DE FIGURI	16
INTRODUCERE	23
1. MATERIA ORGANICĂ NATURALĂ DIN APE DE SUPRAFAȚĂ	26
1.1. Formarea materiei organice naturale	26
1.2. Natura materiei organice naturale	27
1.3. Efectele MON asupra calității apei potabile.....	28
1.4. Caracteristici generale ale MON din apele naturale de suprafață	29
1.4.1. Materia organică dizolvată	29
1.4.2. Materia organică biodegradabilă	32
1.4.3. Materia organică sub formă de particule.....	32
1.5. Factori care influențează prezența materiei organice dizolvate.....	33
1.5.1. Creșterea temperaturii globale	33
1.5.2. Managementul din agricultură	34
1.5.3. Modificări de pH al apei	35
1.5.4. Modificări privind natura și cantitatea debitului de apă	36
1.5.5. Creșterea cantității de CO ₂ din atmosferă	36
1.5.6. Eutrofizarea.....	37
1.5.7. Instaurarea secetei severe în anumite zone	37
2. PARAMETRII INDICATORI DE CARACTERIZARE A MATERIEI ORGANICE NATURALE	39
2.1. Parametrii indicatori convenționali.....	39
2.1.1. Culoarea	39
2.1.2. Turbiditatea	40
2.1.3. Încărcarea organică: consumul chimic de oxigen	40
2.1.4. Carbonul organic total	41
2.2. Parametrii indicatori neconvenționali	41
2.2.1. Carbonul organic dizolvat	41
2.2.2. Parametrii spectrometrici.....	42
2.2.2.1. Spectroscopie IR	42
2.2.2.2. Spectre UV-VIS.....	43
2.2.2.3. Absorbanța specifică SUVA	46
2.3. Parametrii indicatori auxiliari	46
2.3.1. Raportul DOC/TOC.....	46
2.3.2. Raportul absorbanțelor	47
3. COAGULAREA	50
3.1. Definiția coagulării	50
3.2. Mecanismul coagulării	51
3.3. Coagularea avansată.....	54
3.4. Condiții operaționale ale coagulării	56
3.4.1. Alegerea coagulantului	56
3.4.1.1. Coagulanți clasici	57
3.4.1.2. Coagulanți agenți de coagulare preformați	58
3.4.1.3. Performanțele coagulării cu săruri simple și prepolimerizate	61
3.4.1.4. Adjuvanți de coagulare	62

3.4.2. Efectul pH-ul și dozei de agent de coagulare.....	62
3.4.3. Importanța amestecării	65
3.3.4. Cantitatea de metal rezidual	65
4. MODUL DE LUCRU, MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE	67
4.1. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei	67
4.2. Materiale și metode utilizate în cercetările experimentale	69
4.2.1. Tipuri de materiale utilizate.....	69
4.2.2. Prepararea materialelor utilizate	69
4.2.2.1. Prepararea apelor sintetice pe bază de acizi humici	69
4.2.2.2. Prepararea policlorurii bazice de aluminiu	70
4.2.2.3. Prepararea soluției de policlorură bazică de Fe(III).....	70
4.2.2.4. Prepararea agentului mixt de coagulare.....	71
4.2.2.5. Prepararea adjuvantului de coagulare Tuf-Aln.....	71
4.3. Metode de analiză și calcul.....	71
4.4. Modul de lucru	74
4.4.1. Determinarea dozei unice în procesul de coagulare.....	74
4.4.2. Determinarea dozelor optime în procesul de coagulare avansată	76
4.5. Eficiențe de reducere estimate din valorile absorbantei specifice SUVA	77
5. CARACTERIZAREA MATERIEI ORGANICE DIN APE	78
5.1. Caracterizarea apelor sintetice.....	78
5.1.1. Parametrii indicatori convenționali.....	79
5.1.2. Parametrii indicatori neconvenționali	80
5.1.3. Parametrii indicatori auxiliari	83
5.1.4. Spectre IR.....	84
5.1.5. Concluzii parțiale	85
5.2. Caracterizarea MON din apele naturale	86
5.2.1. Influența mediului înconjurător asupra caracteristicilor apelor naturale	86
5.2.1.1. Influența factorilor naturali asupra caracteristicilor apelor de	
suprafață.....	87
5.2.1.2. Influența factorilor antropici asupra caracteristicilor apelor de	
suprafață.....	90
5.2.1.3. Concluzii parțiale.....	95
5.2.2. Caracterizarea surselor de apă prelevate în perioada de vară	96
5.2.3. Caracterizarea surselor de apă prelevate în perioada de toamnă.....	99
5.2.4. Caracterizarea surselor de apă prelevate în perioada de iarnă	101
5.2.5. Caracterizarea surselor de apă prelevate în perioada de primăvară ...	103
5.2.6. Validarea modelelor matematice elaborate pentru caracterizarea MON	
din apele sintetice folosind ape naturale.....	105
5.2.7. Propuneri de modele matematice privind caracterizarea MON din ape	108
5.2.8. Concluzii parțiale	110
6. STUDII COMPARATIVE PRIVIND APLICAREA ȘI EVALUAREA	
COMPARATIVĂ A PERFORMANTELOR PROCESULUI DE COAGULARE PENTRU	
ELIMINAREA MATERIEI ORGANICE NATURALE DIN APE	113
6.1. Studii comparative privind aplicarea procesului de coagulare cu săruri simple și	
prepolimerizate de aluminiu pe ape sintetice.....	113
6.1.1. Studii comparative privind eficiența de reducere a MON din ape sintetice	
de tip H cu săruri simple și prepolimerizate de aluminiu.....	113
6.1.1.1. Stabilirea dozei optime de agenți de coagulare	113
6.1.1.2. Studii comparative ale spectrelor UV-VIS obținute în probele tratate	
cu sulfat de aluminiu și PCBA.....	117

6.1.1.3. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA.....	118
6.1.1.4. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA	119
6.1.1.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA	120
6.1.1.6. Aluminiu rezidual	121
6.1.2. Studii comparative privind eficiența de reducere a MON din apele sintetice de tip T cu sulfat de aluminiu și PCBA.....	122
6.1.2.1. Stabilirea dozei optime de agenți de coagulare	122
6.1.2.2. Studii comparative ale spectrelor UV-VIS obținute pentru probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA.....	125
6.1.2.3. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA.....	126
6.1.2.4. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA	126
6.1.2.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA	127
6.1.2.6. Aluminiu rezidual	128
6.1.3. Analiza comparativă a eficiențelor de reducere MON din apele sintetice	129
6.1.4. Concluzii parțiale	132
6.2. Studii comparative privind aplicarea procesului de coagulare cu agenți de coagulare pe bază de fier pe ape sintetice	133
6.2.1. Evaluarea comparativă a eficienței de reducere a materiei organice naturale din ape sintetice cu policlorura bazică de fier	134
6.2.1.1. Stabilirea dozei optime de PCBF	134
6.2.1.2. Studii comparative ale spectrelor UV-VIS obținute în probe tratate cu PCBF.....	136
6.2.1.3. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probe tratate cu PCBF	136
6.2.1.4. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probe tratate cu PCBF.....	137
6.2.1.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu PCBF	138
6.2.2. Studii comparative privind eficiența de reducere a materiei organice naturale din ape sintetice cu agenți de coagulare micști	140
6.2.2.1. Stabilirea dozei optime de agent mixt de coagulare.....	140
6.2.2.2. Studii comparative a spectrelor UV-VIS obținute în probe tratate cu agent mixt de coagulare	148
6.2.2.3. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probe tratate cu agent mixt de coagulare	150
6.2.2.4. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probele tratate cu agent mixt de coagulare	152
6.2.2.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu agent mixt de coagulare	154
6.3. Studii comparative privind aplicarea procesului de coagulare cu săruri simple și prepolimerizate de aluminiu pe surse de ape naturale	159
6.3.1. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare	159
6.3.2. Studii comparative a spectrelor UV-VIS obținute în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA.....	174

6.3.3. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probe tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA	176
6.3.4. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA	178
6.3.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA	183
6.3.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA	185
6.3.6. Aluminiu rezidual	195
6.3.7. Concluzii parțiale	196
6.4. Studii comparative privind aplicarea procesului de coagulare cu agenți de coagulare pe bază de fier pe surse de apă naturală	199
6.4.1. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare	200
6.4.2. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probele tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier	203
6.4.3. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier	204
6.4.4. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier ..	206
6.4.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier ..	209
6.4.6. Conținutul de metal rezidual	212
6.4.7. Concluzii parțiale	213
6.5. Studii privind aplicarea și evaluarea comparativă a performanțelor procesului coagulare avansată pentru eliminarea materiei organice naturale din surse de apă	215
6.5.1. Studii privind aplicarea și evaluarea comparativă a performanțelor procesului coagulare avansată cu agenți de coagulare pe bază de aluminiu pe surse de apă naturală	215
6.5.1.1. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare pe bază de aluminiu	219
6.5.1.2. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probe tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA	221
6.5.1.3. Reducerea DOC estimată de SUVA	222
6.5.1.4. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA	224
6.5.1.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază aluminiu	227
6.5.2. Studii privind aplicarea și evaluarea comparativă a performanțelor procesului coagulare avansată cu agenți de coagulare pe bază de fier pe surse de apă naturală	228
6.5.2.1. Stabilirea dozei optime de agenți de coagulare pe bază de fier ...	230
6.5.2.2. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier	230
6.5.2.3. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier	231
6.5.3.4. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier	234
6.5.3. Concluzii parțiale	236

7. STUDII IR PRIVIND CARACTERISTICILE NĂMOLURILOR DE COAGULARE	
.....	239
7.1. Spectre IR privind caracteristicile nămolurilor de coagulare a apelor sintetice pe bază de acizi humici HA	239
7.2. Spectre IR privind caracteristicile nămolurilor de coagulare obținute la tratarea apelor naturale cu agenți de coagulare pe bază de aluminiu	241
7.3. Spectre IR privind caracteristici ale nămolurilor de coagulare obținute la tratarea cu agenți de coagulare pe bază de fier	244
7.4. Concluzii parțiale	249
8. CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE	251
BIBLIOGRAFIE	260

NOTAȚII, ABREVIERI, ACRONIME

MON - Materia organică naturală
SH - Substanțe humice
TOC - Carbon organic total
DOC - Carbon organic dizolvat
Non-SH - Substanțe în stare incipientă de degradare
HPO-A - Frațiune hidrofobă acidă
HPI-A - Frațiune hidrofilă acidă
HPI-NA - Frațiune hidrofilă neacidă
HA - Acizi humici
FA - Acizi fulvici
THM - Trihalometani
HAA - Compuși haloacetici
SUVA - Absorbanta specifică
PCBA - Policlorură bazică de aluminiu
PCBF - Policlorură bazică de fier
PCBF + PCBA - Agent mixt de coagulare
Tuf-Aln - Tuf vulcanic indigen suportat cu polimeri de aluminiu
Aln - Polimer de aluminiu
UV - Domeniu ultraviolet
VIS - Domeniu vizibil
IR - Infraroșu
Surse de apă T - Ape sintetice , apă distilată și HA
Surse de apă H - Ape sintetice, apă de Bega și HA
DO - Doza optimă
DO1 - Doza optimă aparentă
DO2 - Doza optimă reală
A254 - Absorbanta la 254nm
A280 - Absorbanta la 280nm
A365 - Absorbanta la 365nm
A436 - Absorbanta la 436nm
A254/A280 - Raportul absorbanțelor A254, A280
A254/A365 - Raportul absorbanțelor A254, A365
DOC/TOC - Raportul DOC, TOC

LISTA DE TABELE

Tabelul 2.1. Caracteristici ale substanțelor humice.

Tabelul 2.2. Semnificația picurilor și benzilor din spectrele IR determinate pe substanțe humice.

Tabelul 3.1. Eficiența de reducere TOC obținută în probe tratate prin coagulare avansată USEPA (Guidance Manual for Enhanced Coagulation and Precipitative Softening, 1999).

Tabelul 3.2. Limite recomandate de USEPA pentru cantitățile de coagulant utilizate pentru tratamentul apei în scop potabil.

Tabelul 4.1. Parametrii indicatori analizați, caracteristicile surselor de apă și probelor tratate, metodele de analiză și aparatura utilizată.

Tabelul 4.2. Eficiența de reducere DOC estimată în funcție de natura MON.

Tabelul 5.1. Caracterizarea apelor sintetice cu acizi humici.

Tabelul 5.2. Caracterizarea surselor de apă prin parametrii indicatori convenționali: pH, CCOMn, culoare și turbiditate prelevate din râul Bega, cursul superior. Data prelevării: 21.04.2010.

Tabelul 5.3. Caracterizarea surselor de apă prin parametrii indicatori neconvenționali TOC și DOC, prelevate din râul Bega, cursul superior. Data prelevării: 21.04.2010.

Tabelul 5.4. Caracterizarea surselor de apă prelevate din cursul superior Bega prin absorbantele A254, A280 și A365 și raportul A254/A365. Data prelevării: 21.04.2010.

Tabelul 5.5. Caracterizarea surselor de apă prin parametrii indicatori convenționali: pH, CCOMn, culoare și turbiditate prelevate din râul Bega, cursul mediu aflat în sfera antropică. Data prelevării: 21.04.2010.

Tabelul 5.6. Caracterizarea surselor de apă prin parametrii indicatori neconvenționali TOC și DOC și raportul DOC/TOC din sursele de apă prelevate din cursul mediu aflat în sfera antropică. Data prelevării: 21.04.2010.

Tabelul 5.7. Caracterizarea surselor de apă prelevate din cursul mediu Bega aflat în sfera antropică prin absorbantele A254, A280 și A365 și raportul A254/A365. Data prelevării: 21.04.2010.

Tabelul 5.8. Caracteristicile surselor de apă de suprafață recoltate din Bega în perioada de vară 2009.

Tabelul 5.9. Caracteristicile surselor de apă de suprafață prelevate din Bega în perioada de toamnă 2009.

Tabelul 5.10. Caracteristicile surselor de apă prelevate din Bega în perioada de iarnă 2010.

Tabelul 5.11. Caracteristicile surselor de apă prelevate din Bega în perioada de primăvară 2010.

Tabelul 6.1.a. Caracteristicile probelor tratate cu doze diferite de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, rezultate prin aplicarea metodei Jar Test pentru sursa de apă H1.

Tabelul 6.1.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din supernatantul probelor tratate rezultate din aplicarea metodei Jar Test pentru determinarea dozelor optime de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă H1.

Tabelul 6.2.a. Caracteristicile probelor tratate cu doze diferite de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, rezultate prin aplicarea metodei Jar Test pentru sursa de apă H2.

Tabelul 6.2.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din supernatantul probelor rezultate în Jar Test pentru determinarea dozelor optime de sulfat de aluminiu și PCBA pentru sursa de apă H2.

Tabelul 6.3.a. Caracteristicile probelor tratate cu doze optime de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA rezultate prin aplicarea metodei Jar Test pentru sursa de apă T1.

Tabelul 6.3.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din probe tratate, rezultate în metoda Jar Test de determinare a dozelor optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

Tabelul 6.4.a. Caracteristicile probelor tratate cu doze optime de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA rezultate prin aplicarea metodei Jar Test pentru sursa de apă T2.

Tabelul 6.4.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din probe rezultate prin metoda Jar Test de determinare a dozelor optime de sulfat de aluminiu și PCBA pentru sursa de apă T2.

Tabelul 6.5.a. Caracteristicile probelor tratate cu doze optime de agent de coagulare PCBF din surse de apă T1 și T2.

Tabelul 6.5.b. Eficiențe de reducere a materiei organice naturale și a turbidității din supernatantul probelor tratate cu doza optimă de agent de coagulare PCBF pentru sursa de apă T1 și T2.

Tabelul 6.6.a. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare mixt pentru sursa de apă H1 prin metoda Jar Test. Caracteristicile probelor de apă coagulate.

Tabelul 6.6.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din supernatantul probelor rezultate.

Tabelul 6.7.a. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare mixt pentru sursa de apă H2 prin metoda Jar Test. Caracteristicile probelor de apă tratate.

Tabelul 6.7.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din supernatantul probelor rezultate în Jar Test de determinare a dozei optime de agent de coagulare mixt pentru sursa de apă H2.

Tabelul 6.8.a. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare mixt pentru sursa de apă T1 prin metoda Jar Test. Caracteristicile probelor de apă tratate, sursa de apă T1, T2.

Tabelul 6.8.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din supernatantul probelor rezultate în Jar Test de determinare a dozei optime de agent de coagulare mixt pentru sursa de apă T1, T2.

Tabelul 6.9.a. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln pentru sursa de apă H1, prin metoda Jar Test. Caracteristicile probelor de apă tratată.

Tabelul 6.9.b. Eficiențele de reducere a încărcării MON și a turbidității din supernatantul probelor rezultate în Jar Test de determinare a dozei optime cu agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln pentru sursa de apă H1.

Tabelul 6.10.a. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln, pentru sursa de apă H2, prin metoda Jar Test. Caracteristicile probelor de apă tratată.

Tabelul 6.10.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din probe rezultate prin Jar Test de determinare a dozei optime de agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln pentru sursa de apă H2.

Tabelul 6.11.a. Caracteristicile probelor de apă T1 și T2, tratate cu doze optime de agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln.

Tabelul 6.11.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din probe tratate cu doze optime de agent de coagulare mixt cu adaos Tuf-Aln pentru sursele de apă T1 și T2.

Tabelul 6.12.a. Caracterizarea probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A3.

Tabelul 6.12.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A3.

Tabelul 6.13.a. Caracterizarea probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A4.

Tabelul 6.13.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A4.

Tabelul 6.14.a. Caracterizarea probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A5.

Tabelul 6.14.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A5.

Tabelul 6.15.a. Caracterizarea probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A6.

Tabelul 6.15.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A6.

Tabelul 6.16.a. Caracterizarea probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A7.

Tabelul 6.16.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A7.

Tabelul 6.17.a. Caracterizarea probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A8.

Tabelul 6.17.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A8.

Tabelul 6.18.a. Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test, de determinare a dozei optime, cu sulfat de aluminiu pentru sursa de apă A9.

Tabelul 6.18.b. Eficiența de reducere, obținută în probe tratate prin aplicarea metodei Jar Test, de determinare a dozei optime cu sulfat de aluminiu pentru sursa de apă A9.

Tabelul 6.19.a. Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test, de determinare a dozei optime, cu PCBA pentru sursa de apă A9.

Tabelul 6.19.b. Eficiența de reducere, obținută în probe tratate, prin aplicarea metodei Jar Test, de determinare a dozei optime PCBA pentru sursa de apă A9.

Tabelul 6.20.a. Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test, de determinare a dozei optime, cu sulfat de aluminiu și PCBA pentru sursa de apă A10.

Tabelul 6.20.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A10.

Tabelul 6.21.a. Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test, de determinare a dozei optime cu sulfat de aluminiu și PCBA pentru sursa de apă A11.

Tabelul 6.21.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A11.

Tabelul 6.22.a. Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test, de determinare a dozei optime, cu sulfat de aluminiu și PCBA pentru sursa de apă A12.

Tabelul 6.22.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A12.

Tabelul 6.23.a. Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test, de determinare a dozei optime, cu sulfat de aluminiu și PCBA pentru sursa de apă A13.

Tabelul 6.23.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A13.

Tabelul 6.24. Clasificarea apelor studiate, conform valorii raportului DOC/TOC inițial.

Tabelul 6.25.a. Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test, de determinare a dozei optime PCBF, agent mixt și agent mixt cu adaos de Tuf-Aln, pentru sursa de apă A2.

Tabelul 6.25.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier PCBF, agent mixt și agent mixt + Tuf-Aln, pentru sursa de apă A2.

Tabelul 6.26a Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test, de determinare a dozei optime PCBF, agent mixt și agent mixt cu adaos de Tuf-Aln, pentru sursa de apă A6.

Tabelul 6.26b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier PCBF, agent mixt și agent mixt + Tuf-Aln, pentru sursa de apă A6.

Tabelul 6.27.a. Stabilirea dozelor optime de agent de coagulare, sulfat de aluminiu, prin metoda Jar Test, DO1=0,125 mg Al/l, DO2=0,25 mg Al/l pentru sursa de apă A1.

Tabelul 6.27.b. Eficiențele de reducere a încărcării MON și a turbidității din probele tratate prin Jar Test de determinare a dozelor optime de sulfat de aluminiu din sursa de apă A1.

Tabelul 6.28.a. Stabilirea dozelor optime de agent de coagulare, PCBA, prin metoda Jar Test, DO1=0,10 mg Al/l, DO2=0,175 mg Al/l pentru sursa de apă A1.

Tabelul 6.28.b. Eficiențele de reducere a încărcării MON și a turbidității din probele tratate prin Jar Test de determinare a dozelor optime de PCBA din sursa de apă A1.

Tabelul 6.29.a. Caracterizarea probelor tratate cu dozele optime DO1 și DO2 de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA, din sursa de apă A2.

Tabelul 6.29.b. Eficiențele de reducere a încărcării MON și a turbidității din probele tratate prin Jar Test pentru determinarea dozelor optime DO1 și DO2 de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A2.

Tabelul 6.30.a. Caracterizarea probelor tratate cu doze optime de agent de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln pentru sursa de apă A2.

Tabelul 6.30.b. Eficiențele de reducere a încărcării MON și a turbidității din probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln pentru sursa de apă A2.

Tabelul 7.1. Prezentare comparativă semnalelor IR obținute pentru probe HA, nămoluri de coagulare a sursei de apă H1 rezultate la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă respectiv cu PCBA cu indicarea claselor de compuși componente principale ale MON acvatice și din soluri.

Tabelul 7.2. Prezentare comparativă a spectrelor IR obținute materie sedimentabilă din sursa de apă A8 și probele de nămoluri de coagulare rezultate la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă, respectiv cu PCBA, cu indicarea claselor de compuși, componente principale ale MON acvatice și din soluri.

Tabelul 7.3. Presentare comparativă a spectrelor IR, obținute pentru probele de materie sedimentabilă din apa A12 și probele de nămoluri de coagulare rezultate la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă, respectiv cu PCBA, cu indicarea claselor de compuși, componente principale ale MON acvatice și din soluri.

Tabelul 7.4. Presentare comparativă a spectrelor obținute pentru probe de materie sedimentabilă din apa A13 și probele de nămoluri de coagulare rezultate la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă, respectiv cu PCBA, cu indicarea claselor de compuși, componente principale ale MON acvatice și din soluri.

LISTA DE FIGURI

Figura 1.1. Formula empirică a acidului humic reprezentant tipic, cu componente: mono-, di-, tri-hidroxi acizi, acizi grași, acizi dicarboxilici, alcooli liniari, acizi fenolici, chinonă, catecol, carbohidrați.

Figura 4.1. Determinarea dozei optime de agent de coagulare pentru sursa A7 cu o sare simplă, sulfat de aluminiu și cu sarea prepolimerizată de aluminiu PCBA: **a)** vs. turbiditate **b)** vs. CCOMn.

Figura 4.2. Eficiențe de reducere a încărcării MON în probele tratate cu doze variate ale dozei optime de agent de coagulare sulfat de aluminiu.

Figura 4.3. Determinarea dozei optime DO1 și DO2 de agent de coagulare, o sare simplă, sulfat de aluminiu și sarea prepolimerizată de aluminiu, PCBA, vs. turbiditate.

Figura 4.4. Variația unor parametri indicatori de calitate MON a apei vs. variația dozei optime: **a)** CCOMn, **b)** TOC.

Figura 5.1. Analiza spectrală: **1,2)** apă de Bega, **3)** apa sintetică cu o concentrație de 5mg HA/l și **4)** apa de Bega cu un adaos de 5mg HA/l.

Figura 5.2. Dependențele lineare între parametri indicatori de calitate a MON din sursele de ape sintetice: **a)** $TOC=f(CCO-Mn)$, $y=0,9498x$, $R^2=0,9989$, **b)** $A254=f(CCO-Mn)$, $y=0,0221x$, $R^2=0,9382$.

Figura 5.3. Dependența dintre parametrii spectrofotometrici și DOC din surse de ape sintetice tip H și tip T: **a)** $A254=f(DOC)$, **b)** $A280=f(DOC)$.

Figura 5.4. Dependența dintre parametrii spectrofotometrici și TOC din surse de ape sintetice tip H și tip T: **a)** $A254=f(TOC)$ și **b)** $A280=f(TOC)$.

Figura 5.5. Dependența dintre indicatorii neconvenționali A280 vs. A254 și A365 vs. A254, din surse de ape sintetice tip H și tip T: **a)** $A280=f(A254)$, **b)** $A365=f(A254)$.

Figura 5.6. Dependența lineară stabilită grafic DOC vs. TOC din surse de ape sintetice tip H și tip T prin ecuația $DOC=f(TOC)$, $y=0,8895x$, $R^2=0,991$.

Figura 5.7. Ponderea fracțiunilor A280 și A365 vs. fracțiunea A254.

Figura 5.8. Spectre IR pentru acizii humici tip Fluka, Elveția.

Figura 5.9. Analiza spectrofotometrică comparativă a surselor de apă din cursul superior al râului Bega vs. sursele de apă prelevate din cursul apei în urma impactului cu sfera antropică.

Figura 5.10. Raportul absorbanțelor A254/A280 și A254/A365 caracteristic surselor de apă prelevate în perioada de vară, 2009.

Figura 5.11. Raportul absorbanțelor A254/A280 și A254/A365 caracteristic surselor de apă prelevate în perioada de toamnă, 2009.

Figura 5.12. Raportul absorbanțelor A254/A280 și A254/A365 caracteristic surselor de apă prelevate în perioada de iarnă.

Figura 5.13. Raportul absorbanțelor A254/A280 și A254/A365 caracteristice surselor de apă prelevate în perioada de primăvară.

Figura 5.14. Validarea modelului matematic obținut din caracteristicile apelor sintetice CCOMn, TOC și DOC folosind probele de apă reală: **a)** TOC vs. CCOMn, deviația standard $S=1,1547$, coeficientul de corelare, $R=0,9340$, **b)** DOC vs. DOC deviația standard $=0,5049$, coeficientul de corelare, $R=0,9640$.

Figura 5.15. Validarea modelului matematic folosind caracteristicile surselor de apă reală pentru parametrul indicator convențional: **a)** A254 vs. DOC, deviația standard=0,0228, coeficientul de corelare, $R=0,8956$, **b)** A280 vs. DOC deviația standard=0,0258, coeficientul de corelare, $R=0,7345$.

Figura 5.16. Validarea modelului matematic folosind probele de apă reală pentru parametrul indicator neconvențional: **a)** $A280=f(A254)$, deviația standard=0,0141, coeficientul de corelare, $R=0,9288$, **b)** $A365=f(A254)$, deviația standard=0,0191, coeficientul de corelare $R=0,7846$.

Figura 5.17. Validarea modelului matematic folosind caracteristici din sursele de apă reală pentru parametrul indicator neconvențional: **a)** $A280=f(TOC)$, deviația standard=0,0516, coeficientul de corelare, $R=0,9185$.

Figura 5.18. Model tridimensional $DOC=f(TOC, CCO-Mn)$, deviația standard=0,7458, coeficientul de corelare, $R=0,9789$.

Figura 5.19. Model tridimensional $A254=f(TOC, CCO-Mn)$, deviația standard=0,0372, coeficientul de corelare, $R=0,9237$.

Figura 5.20. Model tridimensional $A365=f(A254, A280)$, deviația standard=0,0114, coeficientul de corelare, $R=0,9545$.

Figura 6.1. Prezentare comparativă a dozelor optime de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA, pentru sursele de apă H1 și H2.

Figura 6.2. Spectrele UV-VIS obținute în probele tratate cu doze diferite de agenți de coagulare în metoda Jar Test de determinare a dozelor optime: **a)** sursa de apă H1; **b)** sursa de apă H2.

Figura 6.3. Eficiențele de reducere DOC obținute în probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** Sursa de apă H1, $SUVA=3,13$; **b)** Sursa de apă H2, $SUVA=6,8$.

Figura 6.4. Eficiențe de reducere ale absorbantelor A254, A280, A365 și A436 în probe tratate: **a)** sursa de apă H1 și **b)** sursa de apă H2.

Figura 6.5. Cantitățile reziduale de aluminiu în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

Figura 6.6. Prezentare comparativă a dozelor optime de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA, pentru sursele de apă T1 și T2.

Figura 6.7. Spectrele UV-VIS obținute în probele tratate cu doze diferite de agenți de coagulare în Jar Test de determinare a dozelor optime: **a)** sursa de apă T1; **b)** sursa de apă T2.

Figura 6.8. Eficiențe de reducere DOC obținute în probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA: Sursa de apă T1, $SUVA=4,13$, Sursa de apă T2, $SUVA=5,19$.

Figura 6.9. Eficiențe de reducere ale absorbantelor A254, A280, A365 și A436: Sursa de apă T1, **b)** Sursa de apă T2.

Figura 6.10. Prezentare comparativă a cantității reziduale de aluminiu în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

Figura 6.11. Variația dozelor optime de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA pentru surse de tip H și T: **a)** vs. turbiditatea inițială, **b)** vs. TOC inițial.

Figura 6.12. Variația dozei optime de PCBA pentru surse de tip H și T: vs. A365 inițial.

Figura 6.13. Prezentare comparativă a eficienței de reducere a absorbantelor în probe tratate: **a)** A254, **b)** A280, **c)** A365.

Figura 6.14. Variația raportului absorbantelor în probe tratate cu doze optime cu sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** A254/A280, **b)** A254/A365.

Figura 6.15. Valorile absorbanței specifice SUVA în probele tratate vs. SUVA inițial.

Figura 6.16. Prezentarea comparativă a dozelor optime de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. doza optimă de sulfat de aluminiu.

Figura 6.17. Spectre UV-VIS obținute în probe tratate cu doze diferite de agenți de coagulare: **a)** sursa de apă T1, **b)** sursa de apă T2.

Figura 6.18. Culoarea reziduală în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. culoarea reziduală din probe tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu.

Figura 6.19. Prezentarea comparativă a eficienței de reducere CCOMn în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. eficiența de reducere CCOMn din probe tratate cu doza.

Figura 6.20. Prezentarea comparativă a eficienței de reducere a încărcării organice în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. eficiența de reducere din probe tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu: **a)** TOC, **b)** DOC.

Figura 6.21. Eficiențe de reducere a absorbanțelor A254, A280, A365 și A436: **a)** sursa de apă T1, **b)** sursa de apă T2.

Figura 6.22. Variația raportului absorbanțelor A254/A280 și A254/A365 în probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. raportul absorbanțelor în probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu.

Figura 6.23. Variația dozelor optime de agent de coagulare mixt cu și fără adaos de Tuf-Aln vs. doza optimă a apelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu: **a)** sursă de apă T1 și T2, **b)** sursă de apă H1 și H2.

Figura 6.24. Spectre UV-VIS determinate în probe tratate cu doze diferite de agent de coagulare mixt în absența/prezența adjuvantului Tuf-Aln, rezultate din metoda Jar de determinarea dozelor optime: **a)** sursa de apă T1, **b)** sursa de apă T2.

Figura 6.25. Spectre UV-VIS determinate în probe tratate cu doze diferite de agent de coagulare mixt în absența/prezența adjuvantului Tuf-Aln, rezultate din metoda Jar de determinarea dozelor optime: **a)** sursa de apă H1, **b)** sursa de apă H2.

Figura 6.26. Variația culorii reziduale în probele tratate cu agent mixt de coagulare în absența/prezența adjuvantului Tuf-Aln vs. culoarea reziduală în probe tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu: **a)** surse de apă T1 și T2, **b)** surse de apă H1 și H2.

Figura 6.27. Variația eficienței de reducere CCOMn în probele tratate cu doza optimă de agent de coagulare mixt cu și fără adaos de tuf vulcanic modificat vs. eficiența de reducere CCOMn a probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu: **a)** surse de apă T1 și T2, **b)** surse de apă H1 și H2.

Figura 6.28. Variația eficienței de reducere TOC în probele tratate cu doza optimă de agent de coagulare mixt în absența/prezența adjuvantului Tuf-Aln vs. eficiența de reducere TOC în probe tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu **a)** surse de apă T1 și T2, **b)** surse de apă H1 și H2.

Figura 6.29. Eficiențe de reducere DOC din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de Fe în absența/prezența adjuvantului Tuf-Aln vs. eficiențe de reducere DOC din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu: **a)** SUVA > 4, **b)** SUVA = 2-4.

Figura 6.30. Prezentare comparativă a valorilor SUVA din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de Fe în absența/prezența adjuvantului Tuf-Aln vs.: **a)** SUVA inițial, **b)** SUVA din probe tratate cu doza optimă de PCBA.

Figura 6.31. Eficiențe de reduceri a absorbanțelor A254, A280, A365 și A436: **a)** sursa de apă H1, **b)** sursa de apă H2, **c)** sursa de apă T1 și **d)** sursa de apă T2.

Figura 6.32. Variația raportului absorbanțelor A 254/A280 în probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. raportul absorbanțelor în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu.

Figura 6.33. Prezentare comparativă a dozelor optime determinate prin metoda Jar Test pentru sursele de ape A3-A13, cu agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA.

Figura 6.34. Variația turbidității: **a)** turbiditatea reziduală din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. turbiditatea inițială din sursele de apă, **b)** Variația turbidității reziduale din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

Figura 6.35. Dependența dozei optime de PCBA vs. turbiditatea inițială din sursele de apă.

Figura 6.36. Spectrele UV-VIS obținute în probele tratate cu doze diferite de sulfat de aluminiu în metoda Jar Test: **a)** sursa de apă A12, **b)** sursa de apă A13.

Figura 6.37. Spectre UV-VIS obținute în probe tratate cu doze diferite de PCBA în metoda Jar Test: **a)** sursa de apă A12 și **b)** sursa de apă A13.

Figura 6.38. Variația culorii A436: **a)** Variația culorii A436 reziduale din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. culoarea inițială din sursele de apă, **b)** culoarea reziduală A436 din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu vs. A436 reziduală din probele tratate cu doze optime de PCBA.

Figura 6.39. Variația oxidabilității, CCOMn, din apele studiate: **a)** oxidabilitatea reziduală din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. oxidabilitatea inițială din sursele de apă, **b)** prezentare comparativă între oxidabilitatea reziduală din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

Figura 6.40. Variația dozei optime de PCBA vs.: **a)** TOC, **b)** DOC.

Figura 6.41. Variația TOC: **a)** TOC rezidual din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. TOC inițial din surse de apă, **b)** TOC rezidual din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

Figura 6.42. Variația DOC din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. DOC inițial din sursele de apă.

Figura 6.43. Variația raportului DOC/TOC: **a)** variația raportului DOC/TOC inițial din surse de apă, **b)** raportul DOC/TOC rezidual din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

Figura 6.44. Eficiențe de reducere DOC din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. eficiențe de reducere DOC estimată, în concordanță cu SUVA= 2-4.

Figura 6.45. Eficiențe de reducere DOC din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. eficiențe de reducere DOC estimat în concordanță SUVA<2.

Figura 6.46. Variația dozei optime de PCBA vs. parametrii spectrofotometrici ai surselor de apă: **a)** A254, **b)** A280.

Figura 6.47. Variația dozelor optime de agenți de coagulare vs. parametrii spectrofotometric A365 inițial: **a)** PCBA, **b)** sulfat de aluminiu.

Figura 6.48. Variația parametrilor spectrofotometrici reziduali din apele tratate vs. valorile inițiale din sursele de apă A1-A13: **a)** A254, **b)** A280 și **c)** A365.

Figura 6.49. Variația parametrilor spectrofotometrici reziduali din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** A254, **b)** A280, **c)** A365.

Figura 6.50. Eficiența de reducere A254 din probe tratate, cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** perioada de vară, **b)** perioada de toamnă, **c)** perioada de iarnă, **d)** perioada de primăvară.

Figura 6.51. Eficiența de reducere A280 din probe tratate, cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** perioada de vară, **b)** perioada de toamnă, **c)** perioada de iarnă, **d)** perioada de primăvară.

Figura 6.52. Eficiența de reducere A365 din probe tratate, cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** perioada de vară, **b)** perioada de toamnă, **c)** perioada de iarnă, **d)** perioada de primăvară.

Figura 6.53. Variația raportului A254/A280 din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** perioada de vară, **b)** perioada de toamnă, **c)** perioada de iarnă, **d)** perioada de primăvară.

Figura 6.54. Variația raportului A254/A365 din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** perioada de vară, **b)** perioada de toamnă, **c)** perioada de iarnă, **d)** perioada de primăvară.

Figura 6.55. Variația absorbantei specifice SUVA în probe tratate cu doza optima de sulfat de aluminiu și PCBA vs. SUVA inițial din surse de apa.

Figura 6.56. Cantitatea de aluminiu rezidual în probele tratate obținute prin aplicarea dozei optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. concentrația maximă admisă.

Figura 6.57. Variația dozelor optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. doza optimă de sulfat de aluminiu.

Figura 6.58. Variația parametrilor indicatori convenționali din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. doza optimă de sulfat de aluminiu surse de apa A2, A6: **a)** A436 **b)** CCOMn.

Figura 6.59. Variația încărcării organice din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. doza optimă de sulfat de aluminiu, sursa de apă A2 și A6: **a)** TOC, **b)** DOC.

Figura 6.60. Variația raportului DOC/TOC din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. doza optimă de sulfat de aluminiu: **a)** sursa de apă A2 și **b)** sursa de apă A6.

Figura 6.61. Variația parametrilor spectrofotometrici din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. doza optimă de sulfat de aluminiu: **a)** A254, **b)** A280, **c)** A365.

Figura 6.62. Eficiența de reducere DOC din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. eficiența de reducere DOC din probe tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu: **a)** sursa de apă A2 și **b)** sursa de apă A6.

Figura 6.63. Variația SUVA în probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. SUVA din probele tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu, pentru sursele de apă A2, A6.

Figura 6.64. Eficiente de reducere a absorbanțelor din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. eficiente de reducere în probe tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu: **a)** sursa de apă A2 și **b)** sursa de apă A6.

Figura 6.65. Raportul absorbanțelor din probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. raportul în probele tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu: **a)** sursa de apă A2 și **b)** sursa de apă A6.

Figura 6.66. Variația conținutului de metal rezidual din probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare: **a)** pe bază de fier, **b)** pe bază de aluminiu.

Figura 6.67. Determinarea dozei optime de agent de coagulare pentru apa A1 cu sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** vs. turbiditatea reziduală, **b)** vs. încărcarea organică CCOMn rezidual.

Figura 6.68. Prezentare comparativă a dozelor optime DO1 și DO2 de sulfat de aluminiu și PCBA, stabilite prin metoda Jar Test pentru sursa de apă A1.

Figura 6.69. Variația încărcării organice în probe tratate din Jar Test pentru stabilirea dozei optime de agent de coagulare pentru apa A1, cu o sare simplă de sulfat de aluminiu și cu PCBA: **a)** TOC rezidual, **b)** DOC rezidual.

Figura 6.70. Prezentare comparativă a raportului DOC/TOC în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** sursa de apă A1 și **b)** sursa de apă A2.

Figura 6.71. Eficiențe de reducere DOC din probe tratate cu doze optime de agent de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA vs. DOC estimat prin SUVA: **a)** A1, **b)** A2.

Figura 6.72. SUVA rezidual din probe tratate cu doze optime de agent de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA.

Figura 6.73. Variația parametrilor spectrofotometrici din probe tratate cu sulfat de aluminiu și cu PCBA: **a)** A254, **b)** A280, **c)** A365.

Figura 6.74. Eficiente de reducere a absorbanțelor în probele tratate cu doze optime de agent de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** sursa de apă A1, **b)** sursa de apă A2.

Figura 6.75. Raportul absorbanțelor A254/A280, 254/A365 în probele tratate cu doze optime de agent de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** sursa de apă A1, **b)** sursa de apă A2.

Figura 6.76. CCOMn rezidual din probele tratate cu: PCBF, agent mixt de coagulare și agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln, pentru sursa de apă A2: **a)** doza optimă aparentă DO1, **b)** doza optimă reală DO2.

Figura 6.77. TOC rezidual din probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln, stabilite prin metoda Jar Test pentru sursa de apă A2: **a)** doza optimă aparentă DO1, **b)** doza optimă reală DO2.

Figura 6.78. Prezentare comparativă a raportului DOC/TOC în probele tratate cu doze optime de agent de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln pentru sursa de apă A2.

Figura 6.79. Eficiențe de reducere DOC din probele tratate cu doze optime de agent de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln.

Figura 6.80. SUVA în probele tratate cu doze optime de agent de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln vs. SUVA din sursa de apă A2.

Figura 6.81. Eficiențe de reducere a absorbanțelor din probele tratate cu doze optime de agent de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln, sursa de apă A2.

Figura 6.82. Raportului absorbanțelor A254/A280 și A254/A365 în probele tratate cu doze optime de agent de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare, agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln, sursa de apă A2.

Figura 7.1. Spectre IR: **a)** HA Fluka, Elveția, **b)** nămol de coagulare sursa de apă H1 tratată cu sulfat de aluminiu la doza optimă, **c)** nămol de coagulare sursa H1, tratată cu PCBA la doza optimă.

Figura 7.2. Spectre IR: **a)** sedimente sursa de apă A8, **b)** nămol de coagulare sursa de apă A8 tratată cu sulfat de aluminiu la doza optimă, **c)** nămol de coagulare sursa de apă A8 tratată cu PCBA la doza optimă.

Figura 7.3. Spectre IR: **a)** sedimente din sursa A8 **b)** proba de nămol de coagulare rezultat la tratare cu sulfat de aluminiu, **c)** proba de nămol de coagulare rezultat la tratare cu PCBA și PCBF, **d)** proba de nămol de coagulare rezultat la tratare cu PCBA.

Figura 7.4. Spectre IR: **a)** sedimente din proba A13, **b)** proba de nămol de coagulare rezultat la tratare PCBA, **c)** proba de nămol de coagulare rezultat la tratare cu agent de coagulare mixt PCBA și PCBF.

INTRODUCERE

Apa poate prelua și înmagazina informație, energie și materie. Soarele trimite în apă energia sa, pământul îi cedează diverse substanțe, animalele și oamenii îi transferă numeroase informații și energii. În mod similar, materia cosmică primară a ales apa ca matrice a vieții terestre. Astfel apa este un principiu dar și simbol al materiei asupra căreia acționează spiritul pentru a-i da formă. Proprietatea principală a apei este că ia orice formă alegi să-i dai pentru materialul creat.

În cosmogonia creștină apa apare ca un element primar în crearea lumii. Organizarea cosmosului începe prin separarea apelor care dă naștere firmamentului, cerului. Uscatul, continentul, el însuși se naște prin separarea apelor care "s-au adunat la un loc" formând marea. De fapt totul se petrece ca și cum pământul ar fi fost scos din apă, ivindu-se din ea ca dintr-o matrice și rămânând deasupra ei, ca deasupra unei temelii. Actul creației s-a împlinit deci, deasupra apelor primordiale. Apele sunt primul strat pe care s-a fondat creația, un fel de principiu inițial, conținând toate virtualitățile ființei sau firii create. În același timp ele sunt și unealta creării lumii și a perfecționării ei.

Atunci când alchimiștii au dorit să exprime creația ei au vorbit de *Apă și Spirit*, sau altfel spus, de *Apă și Foc*, cele două principii principale, feminin și masculin care sunt simbolizate în planul spiritual prin iubire și înțelepciune.

Filozoful antic grec Empedocles a elaborat o întregă doctrină filozofică (teorie pre-atomistă a lumii) bazată pe cele patru concepte fundamentale ale Universului care erau reprezentate în lumea reală, conform teoriei sale, de patru elemente fundamentale: apă, aer, foc și pământ.

În filozofia antică chineză, apa era unul din cele cinci elemente constituente ale naturii, alături de pământ, foc, lemn și metal.

În istorie, multe civilizații au identificat unele categorii de ape cu personalități cu puteri supranaturale care patronau diferite izvoare, râuri sau lacuri:

- în mitologia celtică, de pildă, Sulis este zeița locală a apelor termale;
- în mitologiile romană și greacă, Peneus a fost un zeu-fluviu, unul dintre cele 3.000 de oceanide etc.

De asemenea, multe civilizații s-au dezvoltat pe malurile râurilor sau mărilor; Mesopotamia, așa-numitul leagăn al civilizației, este situată între două râuri, Tigru și Eufrat. Egiptul antic a înflorit pe malurile Nilului, iar marile metropole, precum Londra, Paris, New York și Tokio își datorează succesul în parte accesibilității oferite de situarea lângă o apă și înflorirea comercială rezultată. Insulele cu porturi sigure, precum Singapore, Hong Kong etc. s-au dezvoltat tocmai din acest motiv [1-2].

Apa este considerată cea care a favorizat miracolele și pe cel mai minunat din toate: *viața!* Apa este un mediu în care trăiesc organismele acvatice și care mijlocește încorporarea în plante a sărurilor minerale. Totodată, apa este și materia primă pe care o folosesc toate viețuitoarele în sinteza substanțelor organice care le asigură nutriția și creșterea. Sunt însă forme de viață care pot conserva proprietățile vieții în medii aparent uscate așa precum sporulatele ale unor organisme inferioare și semințele materiei superioare, vegetalele, putându-și relua funcțiile specifice de viață în prezența apei și a unei temperaturi adecvate. La majoritatea celulelor, apa ocupă în jur de 60% din masa celulară. Apa este

prezentă în corpul uman în procent de 60% deoarece majoritatea țesuturilor conțin apă (94% din plasma sângelui, 80% din țesutul muscular, 60% globulele roșii ale sângelui, peste 50% din alte țesuturi). Consumul zilnic al unui om este de 2,5 l (alimente și lichide) [3-4].

Apa nu are rol energetic, dar este mai necesară decât oricare alt aliment datorită acțiunii sale asupra tuturor proceselor vitale. Concret, în organism apa îndeplinește următoarele mari roluri:

- transportor prin lichidele circulante (sânge, limfa) a oxigenului și a elementelor nutritive și în același timp elimină produșii rezultați din metabolism;
- are rol plastic fiind unul din componentele principale ale întregului organism; astfel apa intră în mod direct în procesul de creștere a organismului. Formarea celulelor este dependentă de prezența apei;
- intervine în reglarea termică în mod decisiv menținând o temperatură constantă a corpului. Prin evaporarea sa provoacă eliminarea excesului de căldură;
- participă la procesele chimice ale organismului. Acestea se desfășoară în general în prezența apei.

Cantitatea de apă din organism este invers proporțională cu vârsta. Astfel la embrion apa reprezintă peste 90%, la copilul mic în jur de 80%, la copilul de vârstă școlară 70%, iar la adult 60 - 65% din greutatea corporală.

Din suprafața planetei noastre, de 510 milioane km², Oceanul planetar ocupă 361 milioane km², ceea ce reprezintă 70,8%, iar uscatul, doar 149 milioane km², adică 29,2%. Pe Terra există apă dulce, apă sărată, ape termale și ape minerale. Apa dulce se află stocată în ape de suprafață în râuri, fluvii, lacuri și ape din pânza freatică. În general sursele de apă potabilă sunt bazate pe resursele de apă dulce [3-4].

Resursele de apă dulce sunt o avuție națională a fiecărei țări. Există însă comunități umane în care apa potabilă este o mare problemă. În locuri precum Africa de Nord și Orientul Mijlociu, unde apa nu se găsește din abundență, accesul la apă potabilă a fost și este o mare problemă în dezvoltarea comunităților umane [5-6].

Apa potabilă trebuie să corespundă standardelor de calitate internaționale sau naționale, specifice zonei, de aceea sursele de apă sunt tratate înainte de a fi folosite de populație. Procesul de tratare cuprinde o succesiune de etape adecvate caracteristicilor sursei. Pentru a asigura gradul de dezinfecție care să asigure protecția sanitară a populației se adaugă substanțe precum clor (0,1 mg Cl/l), hipoclorit de calciu, bioxid de clor etc. Apa potabilă trebuie să fie incoloră, inodoră, cu gust plăcut, limpede, aerată, mineralizată dar să nu fie dură, să aibă temperatura maxim 12°C etc.

Dintre etapele procesului tehnologic de obținere a apei potabile *etapa de coagulare este o componentă esențială a tratamentului apei* deoarece determină reducerea conținutului de suspensii și sisteme coloidale, a materiei organice dizolvate, înlăturarea și inactivarea unor bacterii, viruși, ouă de paraziți, protozoare patogene, etc. Preocuparea omului pentru obținerea unei ape potabile de calitate superioară prin aplicarea unei trepte de coagulare datează din antichitate. Astfel în Egiptul antic se utiliza drept agent de coagulare a apei, făina de amandine, în India nucile pisate, în China un sulfat dublu de aluminiu și potasiu. În 1885 se brevetează primul proces de coagulare a apelor în scop potabil cu sulfat de aluminiu, în SUA. Proprietățile de coagulant ale aluminiului au fost studiate prin prisma unor specii chimice ale acestui element de către mulți cercetători. Dintre speciile studiate

eficiența polimerului mineral, denumit policlorură bazică de aluminiu, având bazicitatea peste 75% ajunge să depășească eficiența sării simple de aluminiu. Eficiența obținută depinde însă de concentrația și compoziția materiei organice și anorganice naturale din sursa de apă și de condițiile de proces. Deoarece fiecare sursă de apă are o identitate bine conturată sunt necesare studii care să permită înțelegerea fenomenului coagulare-floculare desfășurat la aplicarea tratamentului, pentru ca ulterior să se poată interveni cu detalii specifice acelei surse [7].

1. MATERIA ORGANICĂ NATURALĂ DIN APE DE SUPRAFAȚĂ

1.1. Formarea materiei organice naturale

Substanțele organice naturale sunt componente majore în sursele de apă utilizată în scop potabil. Totalitatea substanțelor organice naturale se definesc în mod curent prin termenul de *materia organică naturală MON*. MON derivă din soluri sau ape naturale și sedimente și se formează prin procese chimice și biologice de descompunere a materiei vegetale și animale moarte. Procesul de degradare bacteriană și mineralizare a materiei organice vegetale și animale moarte este denumit humidificare sau stabilizare avansată a materiei organice naturale prin biodegradare [8-15].

Concentrația MON din apele naturale este expresia tipică a conținutului de substanțe organice pe bază de carbon din apă, cu toate că în apele naturale se află și o cantitate apreciabilă de compuși cu azot. Astfel s-au determinat cantități de compuși cu azot în proporție de 1-5% azot în greutate față de carbonul organic total [14]. MON poate avea diferite particularități în funcție de sursa din care provine. Sursa poate fi vegetație acvatică, vegetație terestră, sol, deșeuri umane și animale, ape uzate etc [15-16]. De exemplu, dintr-o sursă bogată în alge va rezulta un amestec de compuși organici cu conținut ridicat de azot și un conținut mai redus de compuși cu caracter aromatic și fenolic, iar dintr-o sursă provenită din mediu terestru va rezulta MON cu conținut redus de azot dar cu conținut ridicat de compuși aromatici și fenolici [17]. Contribuția fiecărei surse de carbon și azot depinde de sezon, procese hidrologice, biogeochimice implicând și procesele specifice ciclului carbonului în natură care pot altera atât compoziția chimică cât și structura fizică [18-20].

Degradarea bacteriană a polimerilor organici naturali se face pe mai multe căi:

1. procese de descompunere. De exemplu, lignina este degradată biologic, parțial și conduce la formarea de compuși cu masă moleculară mică care conțin preponderent funcțiuni carboxil, metoxil, fenol, etc.

2. procese de polimerizare/policondensare a unor aminoacizii alifatici, esterii, alcoolii solubili și alți compuși rezultați din descompunerea heterotrofă a MON. O altă polimerizare posibilă este prin reacții Malliard implicând condensarea aminoacizilor cu carbohidrații (carbohidrații rezultă din descompunerea celulozei, iar aminoacizii din descompunerea polipeptidelor).

O serie de factori influențează accelerarea proceselor de formare a materiei humice:

- temperaturi mai ridicate ca urmare a încălzirii globale;
- modificări de pH și alcalinitate ca urmare a ploilor acide etc.;
- modificarea conductivității prin majorarea cantităților de sărurilor anorganice prezente în ape datorită unor activități antropice;
- prezența nutrienților în cantități tot mai mari datorită activităților agro-zootehnice și industriale. Acest considerent este cel care de fapt mărește considerabil cantitatea totală de MON din sursele de apă [9,21,22].

1.2. Natura materiei organice naturale

MON din mediul acvatic este alcătuită dintr-un amestec eterogen de compuși cu caracter hidrofil și hidrofob și care includ materie humică sau substanțe humice, SH, și materie non humică sau substanțe non humice. Termenul MON este adesea utilizat, incorect ca sinonim cu termenul substanțe humice. Substanțele humice reprezintă între 1/2-1/3 din materia organică dizolvată în apele naturale și joacă un rol important în proprietățile apei [23-26].

Substanțele humice din soluri și ape de suprafață pot fi împărțite în trei fracțiuni principale: acizi humici, acizi fulvici și humine. Acizii humici și fulvici se extrag într-o soluție apoasă de bază puternică, hidroxid de sodiu sau hidroxid de potasiu. Huminele sunt insolubile în alcalii. Acizii humici sunt separați de acizii fulvici prin precipitare din soluția foarte alcalină, prin ajustarea la pH=1 cu acid clorhidric. Acizi fulvici rămân în soluție. Acizii humici și fulvici reprezintă o componentă principală a materiei humice. Ei sunt substanțe organice prezente majoritar în sol, (humus), turbă, cărbune, ape de suprafață: râuri, lacuri, oceane. Acizii humici și fulvici reprezintă un amestec de acizi carboxilici și compuși cu grupări fenolice, cu o multitudine de funcțiuni, -COOH, OH-fenolic și OH-alcoolic astfel încât amestecul funcțional se comportă ca un acid bibazic sau multibazic, pK, este determinat de aproximativ 4 protoni proveniți din grupele carboxil și în jur de 8 protoni proveniți din grupări fenolat. Din acest motiv, valorile măsurate pK pentru o probă dată, sunt valori medii referitoare la speciile constitutive [23-27]. Acizii humici și fulvici sunt substanțe refractare, relativ rezistente la procesul de descompunere heterotrofă. Ei sunt rezultatul unor transformări avansate ale materiei care nu le mai permite recunoașterea exactă a materiei de la care s-a pornit.

Fracțiunea non-SH este susceptibilă în continuare la procese biologice de descompunere bacteriană și desemnează clasele de polimeri naturali, proteine, lipide, carbohidrați și unele derivate ale lor. Fracțiunea non humică este considerată adeseori ca fiind fracțiunea care pune mare problemă în comportarea apei prin faptul că prezintă suportul activității microbiene. În realitate este dificil de a face o separare netă între SH și non SH deoarece substanțele humice conțin cantități apreciabile de resturi de polimeri, ca de exemplu cele de carbohidrați legați covalent de alte resturi de polimeri organici naturali [28-29]. Substanțele humice acvatice prezintă proprietăți de polielectroliți anionici și au masă moleculară diferită. Substanțele humice pot fi avea componente preponderent bazate pe compuși organici aromatici sau componente preponderent bazate pe compuși organici alifatici și pot avea porțiuni de suprafețe active care alternează cu porțiuni inerte. Ele pot persista în ape zeci de ani. Dacă în MON prezintă în sursele de ape naturale, predomină substanțele humice colorate, solubile, acestea vor colora apa în galben, orange până la maro, culori inacceptabile pentru o apă potabilă. Culoarea galbenă poate fi produsă și de exudate a unor alge, iar acestea împreună cu substanțele humice colorate pot contribui semnificativ la creșterea dozei de coagulant în procesele de tratare. Macromoleculele pot forma structură supramoleculară datorată unor forțe, cum ar fi cele Van der Waals, n-n etc. [25].

Compoziția substanțelor humice este de 40-60% carbon, 30-50% oxigen, 3-6% hidrogen, 1-5% azot. Proprietățile și structura compușilor depind de tipul de apă sau sol și condițiile specifice de extracție. Cu toate acestea, proprietățile substanțelor humice provenite din diferite surse sunt similare [24,27].

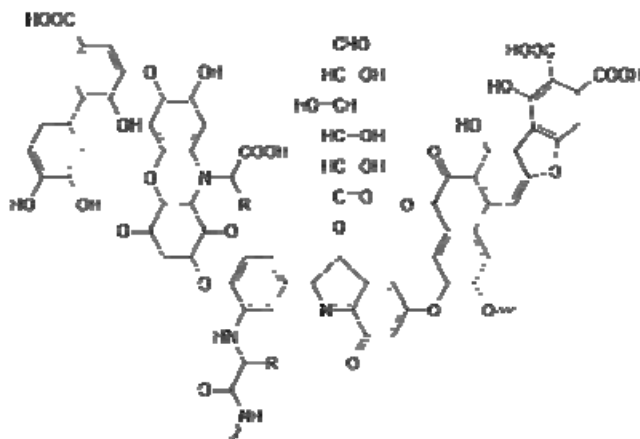


Figura 1.1. Formula empirică a acidului humic reprezentant tipic, cu componente: mono-, di-, tri-hidroxi acizi, acizi grași, acizi dicarboxilici, alcooli liniari, acizi fenolici, chinonă, catecol, carbohidrați [24].

Natura substanțelor prezente în apă coincide cu calitatea apei brute și determină alegerea procedurii de tratare, respectiv calitatea apei potabile [19,30-36].

Prezența nutrienților în cantități tot mai mari datorită activității antropice mărește considerabil sursa potențială de acizi humici și fulvici [37].

1.3. Efectele MON asupra calității apei potabile

Substanțele humice pot afecta calitatea apei sub diferite aspecte culoare, miros, prezența metalelor în cantități mai mari datorită complexării acizilor humici cu metale sub formă de complecși solubili. Mai mult unele componente SH sunt precursori ai trihalometanilor THM (cloroform, diclorbromometan, dibromoclorometan, bromoform), compușilor haloacetici HAA (HAA5 sau HAA9 care desemnează compuși ai acidului acetic cu clor și/sau brom), a haloacetonitrililor HAN, halocetone HK, cloropicrine CP, cloralhidrați etc. formați în procesul de dezinfecție a apei [38]. Clorinarea garantează securitatea alimentării cu apă potabilă din punct de vedere al virusilor, bacteriilor și paraziților eliminând riscurile bolilor transmise prin apă: febra tifoidă, dezinteria și altele. Beneficiul clorinării asupra sănătății este diminuat prin riscuri posibile datorate produșilor secundari rezultați din etapa de dezinfecție. Riscul imediat al prezenței THM este mai mic comparativ cu al bolilor transmisibile prin apă dar cu efecte imprevizibile pe termen lung, fapt ce determină o urmărire minuțioasă a tuturor etapelor procesului de tratare a apei în scop potabil și stabilirea unor limite severe de toxicitate. Utilizarea clorului la dezinfecția apei potabile produce cantități variate de compuși auxiliari dintre care compușii THM și HAA sunt cei mai întâlniți [39-43].

S-au identificat în jur de 600 compuși formați din reacții ale diferiților agenți de dezinfecție: clor, bioxid de clor, cloramină, ozon, etc. cu substanțe specifice ale

MON. Un studiu efectuat de EPA a concluzionat că THM sunt prezenți în toate sursele de apă potabilă clorinată precum și în aerul clădirilor unde se face duș și se eliberează aceste substanțe volatile în aer. Din studiu rezultă că expunerea aeriană este minimă comparativ cu cea rezultată din consum direct de apă potabilă. Dintre substanțele care compun MON, în jur de 50% sunt precursori ai compușilor clorurați identificați în apele supuse etapei de dezinfecție cu clor [41-45].

Creșterea conținutului de substanțe naturale dizolvate din apa brută este un fenomen observat în ultimii ani și se datorează intensificării procesului de humidificare a materiei vegetale și animale. Din acest motiv se discută la nivel mondial și național limitele pentru precursori THM. Astfel USA a raportat pentru THM limita de 60 $\mu\text{g/l}$ și pentru HAA limita de 80 $\mu\text{g/l}$. În Europa, standardele limitează cantitatea de THM < 100 $\mu\text{g/l}$ [44-46].

1.4. Caracteristici generale ale MON din apele naturale de suprafață

MON cuprinde materia organică dizolvată notată cu DOC (mgC/l) și materia organică particule, POC (mgC/L) [7]. Materia organică naturală din apă este considerată ca fiind expresia cantității de carbon organic dizolvat (substanțe care trec prin filtru de 0,45 μm).

Operațional parametrul DOC se determină din filtratul obținut la trecerea apei brute prin filtru de 0,45 μm sau uneori prin filtru de 0,20 μm . Cantitatea de MON care nu trece prin porii filtrului este definită ca și *carbon organic particule fine, coloidale, POC*. *Carbonul organic total TOC* exprimat în mgC/l este suma lor:

$$\text{TOC} = \text{DOC} + \text{POC}$$

Pentru ape de adâncime și sărate valoarea TOC < 1 mgC/l, iar pentru ape din lacuri oligotrofe valoarea TOC < 2 mg C/l. În lacuri ultra oligotrofe cantitatea POC este foarte mică de 0,08 mgC/l, iar cantitatea DOC s-a estimat între 0,8 – 3,2 mg/l.

În râuri mari acest parametru este în general cuprins între 2-10 mgC/l. Apele din lacuri eutrofe prezintă TOC până la 10 mg C/l, iar în apele din mlaștini valoarea TOC este situată între 10-60 mg C/l [7].

În SUA majoritatea apelor brute tratate în scop potabil prezintă valori TOC până la 4 mg C/l [28].

1.4.1. Materia organică dizolvată

DOC sau materia organică dizolvată este formată din molecule de diferite mărimi, dintre care o parte au masă moleculară mare și proprietăți apropiate de proprietățile coloizilor.

DOC este predominantă în majoritatea apelor de suprafață și conține substanțe humice ca și clasă majoră de substanțe organice. În plus mai conține viruși, aminoacizi, carbohidrați, acizi grași și hidrocarburi. DOC este tipic fracționată în patru domenii raportate la greutatea moleculară aparentă: < 1kDa; între 1 – 10 kDa; între 10 – 30 kDa și > 30 kDa. [28].

Unii autori consideră însă că greutatea moleculară a substanțelor humice acvatice corespunde unei greutăți moleculare aparente, cuprinse în domeniul 0,5 – 10 kDa și au o rază de 0,47 – 3,3 nm [17].

O mare parte din NOM este formată din acizi hidrofobi, ajungând la 50% din DOC și ei pot fi descriși ca substanțe humice sau acizi humici acvatici. Acizii hidrofobi au masă moleculară cuprinsă între 500-10000 Da și au un caracter variabil, insuficient definit. Culoarea substanțelor humice se modifică odată cu greutatea moleculară [28]. Densitatea de sarcină a fracțiunii hidrofobe a fost raportată de unii autori ca fiind cuprinsă în intervalul 5 – 10 meq/g [39] și de către alți autori ca fiind cuprinsă între 4,2 – 6,8 meq/g [47].

În apele naturale se găsesc fracțiuni cu caracter acid, bazic și neutru, fapt pentru care a fost oportună o clasificare din acest punct de vedere a compușilor naturali principali determinați, prezentată mai jos [28]:

Fracțiunea	Compoziția chimică
Hidrofobă sau HPO	
- Acidă	Acizi humici, fulvici, acizi cu nucleee aromate, fenoli, tanini, notată HPO-A
- Bazică	Proteine și amine aromate, HPO-NA.
- Neutră	Hidrocarburi, aldehide cu masă moleculară mare, cetone, furani, HPO-NA.
Hidrofilă sau HPI	
- Acidă	Hidroxiacizi, notată HPI-A
- Bazică	Aminoacizi purine și pirimidine, HPI-NA
- Neutră	Polizaharide, alcoolii cu masă moleculară mică, aldehide, cetone, HPI-NA

Practic fracțiunea HPO se împarte în fracțiunea acidă HPO-A și fracțiunea neacidă ce conține substanțe cu caracter bazic și neutru HPO-NA. Fracțiunea acidă HPO-A conține acizi carboxilici alifatici, acizi aromatici și fenoli derivate din materialul provenit din plante terestre și soluri așa precum lignina, tanini, pigmenți, etc. Fracțiunea hidrofobă acidă HPO-A conține acizi humici HA, acizi fulvici FA care duc la creșterea turbidității și a culorii apei.

Fracțiunea HPI se împarte în fracțiunea acidă HPI-A și fracțiunea neacidă ce conține substanțe cu caracter bazic și neutru HPI-NA.

Materia organică analizată în general în surse de apă și probe tratate este redată sub forma următoarelor fracțiuni:

1. fracțiune hidrofobă acidă HPO-A
2. fracțiune hidrofilă acidă HPI-A
3. fracțiune hidrofilă neacidă (bazică și neutră) HPI-NA.

Se dau câteva exemple pentru comparație: fracțiunea FA poate ajunge la 25-60% din MON iar fracțiunea HPI-NA la 10 - 35% din MON. Prin exprimarea fracțiunilor în cantități de carbon organic, se obține pentru fracțiunea FA sute de $\mu\text{g}/\text{mg}$, iar pentru fracțiunea HPI-NA zeci $\mu\text{g}/\text{mg}$ [28].

În apele în care principala sursă a materiei organice dizolvate este alohtonă predomină acizii humici de tip terestru. În acest caz fracțiunea HPO-A poate ajunge la 80% din DOC.

În contrast apele de origine autohtonă conțin un material bazat pe alge, bacterii, macrofite, ceea ce conduce la formarea unor substanțe humice de tip acvatic. Fracțiunea HPO-A de acizi humici și fulvici este < 33% din total material

acvatic. Frațiunea este produsă probabil prin procese in-situ de degradare a fitoplanctonului, bacteriilor, microalgelor care variază în funcție de sezon/lună.

HPO-NA constă în materiale bazate pe hidrocarburi și polimeri amorfi, care par a fi relativ stabile. Proteinele componente par a fi de același tip indiferent de sursă: lacuri, râuri, dar sunt puternic influențate de sezon. Frațiunea prezintă un raport C:O mai mare și C:N mai mic decât la frațiunea acidă, ceea ce indică un caracter puternic alifatic.

Frațiunea hidrofilă neacidă (bazăică și neutră), HPI-NA, prezintă de asemenea o înaltă proporție de oxigen, azot și hidrogen, așadar valorile mici ale rapoartelor C : O, C : N și C : H indică un caracter hidrofil, alifatic și neutru [28].

DOC conține în general fracțiuni mai hidrofili, alifatică neutre și acide și cu conținut mare de oxigen, azot, hidrogen (raport scăzut C:O, C:N, C:H) [17]. Datele prezentate în literatură arată că o mare parte din MON în apă este formată din acizi hidrofobi, care uneori depășesc 50% din DOC și această parte poate fi atribuită acizilor humici și fulvici [28].

Separarea fracțiunilor se poate realiza prin diferite metode care sunt laborioase și necesită instalații speciale. Obținerea fracțiunilor de MON are la bază diferențe de adsorbție pe un substrat. De aceea prezintă un interes deosebit metodele bazate pe separarea prin adsorbție/desorbție pe coloane cu schimbători de ioni cationici și anionici. Există metode rapide de identificare a fracțiunilor MON prin măsurarea concentrației DOC înainte și după trecerea unei probe de apă filtrată prin filtru de 0,45 μm, la pH = 2, peste rășini schimbătoare de ioni cationice de tip XAD8 și de tip XAD4, apoi peste o rășină schimbătoare de ioni anionici, IRA 958. [29].

Pe baza acestor metode de separare a DOC de tip acvatic se obțin 4 fracțiuni importante:

- fracțiunea I care desemnează partea din DOC ce include acizi puternici hidrofobi adsorbiți pe rășină de tip XAD8. Frațiunea este denumită VHA;
- fracțiunea II care desemnează partea din DOC ce include acizi slab hidrofobi adsorbiți pe rășină de tip XAD4. Frațiunea este denumită SHA;
- fracțiunea III care desemnează partea din DOC ce include compuși hidrofili adsorbiți pe rășină de tip IRA958. Frațiunea este denumită CHA;
- fracțiunea IV care desemnează partea din DOC ce include compuși neutri care trec neadsorbiți prin coloane. Frațiunea este denumită NEUT.

Din calcule rezultă:

$$\begin{aligned}\text{Frațiunea VHA} &= \text{DOC apă brută} - \text{DOC efluent XAD8}; \\ \text{Frațiunea SHA} &= \text{DOC efluent XAD8} - \text{DOC efluent XAD4}; \\ \text{Frațiunea CHA} &= \text{DOC efluent XAD4} - \text{DOC efluent IRA958}; \\ \text{Frațiunea NEUT} &= \text{DOC efluent IRA958}.\end{aligned}$$

Rezultatele se prezintă fie sub formă de concentrații DOC mg/l fie procentual.

Fracțiunile VHA și SHA conțin compuși cu masă moleculară mai mare și sunt atribuite acizilor humici și fulvici. Frațiunea CHA conține proteine, aminoacizi și carbohidrați anionici, iar fracțiunea NEUT conține aldehide, cetone, alcooli etc. Frațiunea NEUT indică materiale derivate din polimeri biologici și au greutate moleculară variată. [29].

Metoda nu prezintă avantaje la aplicarea on-line, deoarece este laborioasă și de durată, dar este utilizată pentru a putea optimiza procesul de coagulare [17].

S-a demonstrat că înlăturarea fracțiunilor este dependentă de calitatea apei potabile, respectiv de factorii de proces tehnologic: doza de agent de coagulare, pH, temperatură, etc. Condițiile de tratament se pot modifica în funcție de caracteristicile apei brute. Datorită compoziției MON și a concentrației fiecărei

fracțiuni MON, doza de agent de coagulare variază foarte mult. Rezultatele arată că fracțiunea NEUT este dificil de înlăturat prin coagulare cu sulfat de aluminiu. Frațiunea CHA poate fi înlăturată prin coagulare în situații extreme cu doză de agent de coagulare în exces. Frațiunile SHA și VHA sunt eliminate preferențial, la o doză optimă convențională [17,29].

Datorită comportamentului fracțiunilor MON în procesul de coagulare, doza de sulfat de aluminiu variază între 30 – 180 mg/l (sulfat de aluminiu). Coagularea este efectuată *la sub doză* sau în condiții de coagulare avansată cu doză în exces de sulfat de aluminiu.

Din punct de vedere al eficiențelor de reducere a MON raportată la greutatea moleculară s-a raportat că substanțele organice cu masa moleculară cuprinsă în domeniile 1 – 10 kDa; 10 – 30 kDa și > 30 kDa pot fi mai ușor înlăturate prin procesul de coagulare decât fracțiunea <1kDa care nu poate fi înlăturată atât de ușor [28,29].

1.4.2. Materia organică biodegradabilă

Fracțiunea de MON non humică este considerată adeseori ca fiind fracțiunea biodegradabilă.

Substanțele non humice reprezintă 10–20% din DOC. Această fracțiune poate fi mineralizată de bacterii prin procese de descompunere heterotrofe. Unii cercetători au pus în evidență că, alături de fracția non humică prezentă în mediu acvatic natural mai sunt și alți compuși ce pot fi metabolizați. Se estimează că între 61% și 82% (în medie 75%) din DOC a fost metabolizat în 24 zile. De aici rezultă faptul că majoritatea componentelor DOC pot fi consumate de bacterii. Dintre compușii predispuși biodegradării, moleculele mici de acid fulvic sunt mai greu de metabolizat decât substanțele cu masă moleculară mare, acizi humici.

În consecință, prezența unor compuși biodegradabili este însoțită de prezența bacteriilor care duc implicit la formarea unei mase celulare noi care va altera calitatea apei potabile. Prezența bacteriilor în sistemul de distribuție și regrouparea lor nu este de dorit în apele tratate. O fracțiune de 1 – 10 părți din DOC poate fi convertită întotdeauna în masă celulară nouă [46-47].

Carbonul organic asimilabil din DOC trebuie stabilizat. Pentru ca apa să prezinte stabilitate este recomandat să conțină mai puțin 10μgC/l materie organică biodegradabilă. Această cantitate de carbon organic este considerată potențialul de regroupare a bacteriilor [29,48].

1.4.3. Materia organică sub formă de particule

POC sau materia organică solidă din sursele de apă este constituită din particule fine și sisteme coloidale rezultate din degradarea fizică, chimică, bacteriană a unor alge, comunități de bacterii moarte etc. și mai poartă denumirea de detritus sau materie organică floculată. POC mai include și particule anorganice care au colectat un înveliș de substanțe organice.

POC este materia organică cu particule mai mari de 0,45μm și este reprezentată de resturi de polimeri organici naturali rezultați dintr-o primă etapă de degradare heterotrofă. Aceste particule reprezintă doar o mică parte din materia organică totală din sursele de apă potabilă deoarece DOC ocupă primul loc. Cele

două fracțiuni, organică și anorganică se condiționează reciproc în procesul de eliminare a lor prin etapa de coagulare. Fraționarea fizică și chimică a materiei organice naturale din apă poate da informații despre tratabilitatea apei în scop potabil. De o importanță deosebită este faptul că MON este puternic influențat de cantitatea de coloizi anorganici din apă. Natura chimică și structura MON este un factor important în determinarea dozei de coagulare. Coloizii pot fi stabili sau destabilizați prin compuși organici, fenomene care în final controlează și eficiența coagulării. Acizii fulvici FA ca fracțiune a substanțelor humice sunt responsabili pentru încărcarea negativă a stratului exterior al coloizilor. Dacă stratul organic adsorbit pe coloizi produce și majorează potențialul de suprafață, el poate acționa la stabilitatea coloizilor în sursa de apă. Pe de altă parte coloizii pe bază de carbon organic în special cei cu structură liniară pot agrega coloizi anorganici prin formare de punți. Importanța fiecărui proces depinde de natura și concentrația materiei organice dar și de alți factori fizici sau chimici [17, 48-50].

1.5. Factori care influențează prezența materiei organice dizolvate

Variația compoziției și concentrației DOC din apele naturale aduce modificări și în tratarea apei în scop potabil. Multe țări ale lumii se confruntă astăzi cu creșterea concentrației DOC sau cu variații mari ale compoziției acesteia.

S-a constatat că o creștere a temperaturii globale determină o creștere a dozei de coagulant. Aceasta sugerează faptul, că la creșterea temperaturii se produce o cantitate mai mare de compuși DOC. S-a observat de asemenea, că în emisferile nordice cu cât s-au produs modificări mai evidente ale climei cauzate de încălzirea globală, apele de suprafață au devenit mai încărcate în DOC, motivația fiind intensificarea proceselor de metabolizare a materiei naturale de către biocenozele acvatice sau ale solului și transformarea în produși humici și fulvici.

Fenomenul este apreciat însă de alți autori ca fiind legat totuși de zona geografică și de activitatea antropică. Modificările de compoziție și concentrație a claselor de substanțe prezente în apele naturale reprezintă un fenomen care apare obișnuit. Concentrația și compoziția MON din mediu acvatic este dependentă de profilul de sol traversat de cursul de apă și de procesele care se desfășoară atât aerob cât și anaerob, de biodegradarea materiei moarte de origine vegetală și animală. Modificările de solubilitate ale DOC provin din transformările alternative observate odată cu creșterea temperaturii aerului, respectiv a solului din zonele traversate de cursul de apă. Aceste modificări pedoclimatice nu sunt suficiente pentru a explica o creștere uneori foarte mare a DOC, în special în emisfera nordică a pământului [38-40, 51].

În literatură sunt prezentate cauzele observate de cercetători, care conduc la creșterea cantității de DOC în ape.

1.5.1. Creșterea temperaturii globale

Odată cu creșterea temperaturii, crește și caracterul hidrofil al DOC. Efectul de creștere a caracterului hidrofil a fost observat în studii de durată, printr-o corelare cu temperatura apei pe întreagă perioadă urmărită. Se constată că are loc creșterea cantității DOC vs. cantitatea determinată în anul 1960 în straturile de sol analizate. De fapt, s-a constatat că în perioada analizată s-a produs creșterea temperaturii aerului, implicit al solului studiat. Creșterea concentrației de DOC pe

solurile în curs de humidificare odată cu încălzirea globală este mai evidentă decât creșterea care s-ar datora doar proceselor de descompunere a materiei. Creșterea cantității de DOC din mediu acvatic sau sol are la bază creșterea vitezei de metabolizare a materiei în zonele anaerobe. Pe de altă parte se demonstrează că prezența compușilor fenolici din fracțiunea de acizi humici din apă, inhibă activitatea enzimelor hidrolază din biocenozele responsabile de transformarea materiei solide în DOC.

S-a calculat că în cazurile analizate 40% din cantitatea DOC eliminată din sursa de apă în procesul de coagulare este asociată în prezent cu creșterea culorii, respectiv a absorbției specifice acesteia. Dat fiind că nuanța și intensitatea culorii de datorează unei fracțiuni ale substanțelor humice cu masă moleculară mare și caracter preponderent hidrofob, din aceste date rezultă că transformarea materiei ar putea trece succesiv prin etape de solubilizare a ei, cu formarea de componente fenolice în exces, inhibitoare de proces. MON din sursa de apă determină o anumită calitate a apei tratate care poate fi mai colorată. Faptul că intervin și alți factori precum debitul apei, precipitațiile, natura polimerilor naturali etc. se produce diluarea materiei inhibante a proceselor enzimactice care duce la modificări importante în procesul de solubilizare a componentelor solide a MON [10, 20, 28, 47, 52-53].

1.5.2. Managementul din agricultură

S-au efectuat studii pentru a diferenția efectul temperaturii de alți factori. Modificările DOC apar și datorită chimiei compușilor din apă și din soluri.

Solubilitatea și hidrofilia DOC poate fi alterată de tăria ionică a soluției solului.

Tăria ionică are tendința de a încetini eliberarea DOC în mediu. Ea ar putea modifica compoziția DOC în sensul eliberării fracțiunilor solubile mai favorizate care sunt tocmai substanțele hidrofile. Modificările în tăria ionică a apelor și a scurgerilor provenite de pe soluri cu capacitate mare de humidificare ar putea fi cauza a numeroase mecanisme de modificare de compoziție și concentrație DOC. Agricultură intensivă practică în multe zone ale lumii ia prea puțin în considerare transformările biochimice ce au loc la nivelul solului, fapt ce modifică dramatic caracteristicile naturale ale acestuia [54].

Se efectuează studii amănunțite privind compoziția și concentrația DOC care se regăsește în torențele care a spălat solurile. Odată cu creșterea temperaturii crește și hidrofilia DOC rezultat din spălarea solurilor. Solurile sunt de obicei bogate în humus ceea ce determină cantitatea de compuși solubili. Creșterea temperaturii va determina în plus o viteză mai mare de producere a materiei organice solubile în soluri, prin viteza mărită a descompunerii unor compuși și asimilarea de către biocenozele solului. Biocenozele solului pot fracționa moleculele polimere la unități mai mici din care să-și formeze masa proprie. Încărcătura organică mare cu care vin apele care spală arii întinse alotrofe ajunge în sursa de apă, unde la temperatură mărită determină intensificarea proceselor. Aici MON, antrenată din soluri, va găsi o zonă aerobă mai extinsă prin producere autotrofă a oxigenului în apă și consum mai mare de CO₂ necesar dezvoltării algelor pe timpul zilei. Ca urmare vor apărea modificări importante ale solubilității compușilor DOC. Aceste modificări sunt mai evidente la alternanțe de temperatura ale apei, solului și aerului toate având influențe asupra compoziției și concentrației compușilor DOC.

Caracterizarea sursei de apă din punct de vedere al temperaturii și al suportului său (solul care pare să domine creșterea DOC) a fost efectuată de o serie de cercetători. Prelucrarea datelor obținute din monitorizările factorilor alotrofi și autotrofi nu conduce la concluzii precise. Nu se poate explica de exemplu prin prisma datelor colectate, variația DOC la o secetă prelungită. S-a arătat faptul că staționarea apei în zone depresionare ale solului conduce la modificări ale activității biocenozei, la modificarea echipamentului enzimatic, condiții în care crește producția compușilor fenolici răspunzători de intensificarea culorii.

Antrenarea prin precipitații a apelor staționate va determina desigur modificarea caracteristicilor sursei de apă [47, 53].

1.5.3. Modificări de pH al apei

Creșterea/descreșterea pH-ului este corelată cu mobilitatea electroforetică și reprezintă o măsură a încărcării suprafețelor particulelor. În acest mod se poate înțelege dependența caracteristicilor suprafețelor de natură anorganică cu caracteristici ale DOC și mai mult cu capacitatea de agregare și de sedimentare a particulelor.

Solubilitatea DOC și pH-ul se intercondiționează. Ploile acide, prezente din abundență în unele zone ale lumii, în ultimul deceniu, afectează pH-ul, respectiv alcalinitatea apelor de suprafață. Aceste modificări de pH au avut deja efecte nedorite în etapele de proces tehnologic concretizate prin modificări de condiții de proces; cantitatea de agent de coagulare, tipul de agent, etc.

Procentul de înlăturare TOC depinde însă de pH și alcalinitate. Înlăturarea TOC din surse de apă este dificilă la o alcalinitate mare și nivel MON relativ scăzut.

Cu toate acestea modificările pedoclimatice care influențează pH-ul nu sunt suficiente pentru a explica o creștere atât de mare a DOC pe unele tronsoane ale cursului de apă. S-au efectuat studii și în acest sens pentru a diferenția efectul unor factori de alți factori. Este stabilit deja că modificările în compoziția și concentrația DOC apar și datorită chimiei apei respectiv a sărurilor dizolvate. Solubilitatea și hidrofilia DOC poate fi alterată de tăria ionică. Tăria ionică are tendința de a modifica eliberarea DOC din mediul biocenotic, acest aspect va determina încetinirea activității biocenotice [47]. Astfel, compoziția DOC se modifică în sensul eliberării fracțiunilor mai favorizate cu solubilitate mai mare care sunt tocmai cele hidrofiele. Modificările în tăria ionică a unor ape care prezintă capacitate mare de humidificare ar putea fi cauza a numeroase variații de pH, respectiv a unor mecanisme complexe de modificare de compoziție și concentrație DOC. Pe de altă parte o cantitate mare de materie organică nehumidificată decât parțial, POC, se poate depune la fundul apei unde procesele sunt preponderent anaerobe și favorizează dezvoltarea unor centre de descompunere anaerobă cu formarea zonală a unor acizi organici (fondul de acizi grași volatili), care modifică pH-ul zonei. Ca urmare va avea loc formarea cu preponderență a unei anumite fracțiuni DOC vs. de alte fracțiuni [10, 20, 47].

1.5.4. Modificări privind natura și cantitatea debitului de apă

Compoziția DOC se modifică odată cu schimbarea sursei de apă. Odată cu modificarea debitului unui curs de apă apar modificări importante cu privire la turbiditatea apei, la intensitate și nuanța culorii, la concentrația DOC. De exemplu la creșterea debitului de apă datorită unor precipitații abundente culoarea începe să scadă în intensitate. Scăderea intensității culorii este rezultatul diluării substanțelor organice antrenate de torente. Pe de altă parte, torențele datorate unor precipitații prelungite poate antrena DOC cu conținut mare de compuși colorați din depozite alotrofe aflate în diferite stadii de humidificare.

Interpretarea modificărilor de tratabilitate a apei în termeni de modificare a compoziției apei aduce două presupuneri:

1. Compoziția DOC se modifică substanțial și drept consecință determină modificări în procesele de tratare a surselor de apă. Modificările de compoziție și concentrație MON cu accent pe fracțiunea DOC se datorează profilului de sol alotrof și autotrof traversat care se mărește ca suprafață, dar și ca strat de sol spălat, pe tot cursul de apă. Debitul mărit afectează și procesele care se desfășoară atât aerob cât și anaerob de biodegradare a materiei [20]. Biocenozele stabilite pe diferite tronsoane sunt distruse total sau parțial și sunt antrenate de apă, iar regruparea și reluarea activității va avea loc doar după stabilirea unor condiții care să permită aceasta. Încărcarea MON a apei prezintă o componentă de risc biologic mai accentuat.

2. Cantitatea de compuși MON colorați, crește/descrește în perioade cu precipitații, iar intensificarea culorii este asociată cu creșterea MON. În funcție de variația nuanței de la maro la galben a apei, DOC conține fracțiuni cu masă moleculară mai mare sau mai mică cu caracter hidrofob și/sau hidrofил. Doza optimă de coagulant poate fi corelată cu absorbanta specifică parametrului culoare sau cu DOC, dar nu există o corelare strictă între intensitatea și nuanța culorii și DOC [28, 55].

1.5.5. Creșterea cantității de CO₂ din atmosferă

Se analizează concentrația DOC pe o perioadă de 11-15 ani în Anglia și se ajunge la concluzia că între valorile DOC determinate local și depozitele atmosferice există o corelare strânsă și anume: DOC este responsabilă de creșterea depozitelor atmosferice. Pe de altă parte se demonstrează că o creștere a CO₂ atmosferic la 235 ppm conduce la creșterea DOC în soluri cu 14%, iar în zonele umede cu posibilități de formare a turbei cu 61%. Din anul 1988 au început monitorizările creșterii DOC. Experimentele realizate prin acest mecanism urmăresc dependența creșterii cantității CO₂ din atmosferă în paralel cu modificările cantitative DOC. Autorii au atribuit o creștere de 1-6% DOC datorată creșterii cantității de CO₂ din atmosferă. Aceiași autori au observat că în fiecare an creșterile DOC sunt tot mai mari [40]. Se demonstrează că influența ionilor de Na⁺ și Cl⁻ din atmosferă în anumite perioade ale anului influențează ciclicitatea în eliberarea/reținerea DOC din MON, deci prezența acestor ioni este un factor important. Dar aceste influențe ale prezenței unor ioni în depozitele atmosferice nu sunt suficiente pentru a explica

ciclu anual DOC de eliberare din solurile organice a unor compuși care stau la baza creșterii DOC din apele de suprafață [40, 56-59].

1.5.6. Eutrofizarea

Un factor important din apele de suprafață este concentrația oxigenului, factor restrictiv al transformării materiei organice naturale. Prezența în apele naturale a unor cantități tot mai mari de nutrienți datorate intensificării atât a activității naturale cât și antropice au determinat formarea unor zone caracterizate prin procese specifice de eutrofizare. Extinderea eutrofizării pe tronșoane tot mai mari se apă, aduce după sine în prima fază un excedent de oxigen pentru ca apoi odată ce masa mare de fitoplancton formată acaparează tot spațiul disponibil să se modifice natura proceselor determinante din ecosistemul acvatic. Masa mare de alge nu mai are posibilitatea de a se dezvolta ca la început și intră în descompunere heterotrofă aerobă. Acest proces va consuma rapid oxigenul dizolvat, iar ca urmare procesele de descompunere heterotrofă vor trece din regim aerob în regim anaerob, cu toate inconvenientele legate de acest tip de transformări microbiene, modificare de pH, de solubilitate, de compoziție, de concentrație DOC, etc. Studiile efectuate pe perioade mari de timp, pe ape de suprafață care constituie surse pentru ape potabile au demonstrat faptul că procesele autotrofe determină modificări importante care sunt legate și de intensitatea proceselor de eutrofizare. Aceste modificări sunt în legătură cu mai mulți factori, așa precum se prezintă în capitolele anterioare: debitul apei, regim climatic, temperatură, cantitatea de CO₂ din atmosferă, etc. Modificarea caracteristicilor sursei de apă va determina reconsiderarea condițiilor referitoare la tratamentul necesar în vederea potabilizării ei [47, 60-64].

1.5.7. Instaurarea secetei severe în anumite zone

Influența factorilor pedoclimatici este evidentă așa precum se constată în cazul unei perioade de secetă severă. Efectele catastrofale care apar drept consecință a unei perioade îndelungate de secetă sunt înregistrate în special în zonele de depresionare unde are loc stagnarea apei. Stagnările apei, în spații închise pentru circuitul apei reprezintă de fapt, situații care conduc la formarea unor zone ce oferă condiții pentru ca sulfurile să fie transformate în sulfați.

Creșterea concentrației de sulfați determină creșterea tăriei ionice și aceasta reduce mobilitatea DOC. La sfârșitul perioadei de secetă precipitațiile diluează apele din zonele închise. Restricția în eliberarea DOC scade. Ca urmare în apele diluate, apare fenomenul nefiresc la prima vedere de creștere a concentrației DOC. Toate aceste fenomene ar conduce în mod logic la creșterea ponderii materiei hidrofobe din cadrul DOC, dar în realitate este invers.

Fenomenele în ordinea succesiunii lor: oxidarea sulfurilor la sulfați, creșterea tăriei ionice, reducerea mobilității DOC urmată de o eliberare masivă de substanțe humice la sfârșitul perioadei de secetă nu sunt singurele care intervin. Concomitent sunt implicați și alți factori: pH, conductivitate, temperatură, debit, luna anului, etc. Studiile efectuate sugerează faptul că DOC devine mai hidrofilă în zone în care apa stagnează pe soluri bogate în carbon, ca de exemplu în zone turboase, zone în care apa trece peste soluri care suferă procese intense de humidificare etc.

Alte studii arată că de fapt DOC devine tot mai hidrofilă odată cu trecerea timpului în cea mai mare parte a globului pământesc.

Toți acești factori contribuie implicit la modificări importante privind procesele tradiționale de tratare a apelor în scop potabil. Studiile pe termen lung sunt suportul alegerii tratamentului DOC, în special pentru stabilirea tipului și dozei de coagulant. Înlăturarea DOC necesită o cantitate tot mai mare de agent de coagulare odată cu trecerea timpului.

S-a stabilit deja că în multe stații de tratare a apei a fost nevoie de majorarea dozei de agent de coagulare, după o perioadă de studiu de câțiva ani.

Concluziile la care s-a ajuns în urma studiilor efectuate arată:

- O creștere cu până la 6,5% a dozei de agenți de coagulare utilizați în tratarea apelor în cel puțin 6 luni pe an, în partea nordică a Europei și Americii.
- Creșterea cantității de agent de coagulare poate deveni un fenomen extins pe tot anul pe măsură ce apar modificări importante privind caracteristicile fizice: culoare, temperatură, debit, etc., precum și caracteristici chimice: pH, conținutul de ioni, alcalinitate, compoziția chimică a substanțelor humice, etc.
- Dependența cantității de agent de coagulare de ciclurile anotimpurilor devine din ce în ce mai pronunțată (veri secetoase prelungite cu debit redus de apă, ierni friguroase etc.) [20, 47].

2. PARAMETRII INDICATORI DE CARACTERIZARE A MATERIEI ORGANICE NATURALE

2.1. Parametrii indicatori convenționali

2.1.1. Culoarea

Culoarea este un parametru care caracterizează în general apele naturale brute. Culoarea apei este în funcție de caracteristicile substanțelor prezente și se accentuează odată cu mărirea cantității de carbon din moleculă și cu scăderea concentrației de oxigen. Apa poate avea două feluri de culori: *una aparentă*, datorată suspensiilor fine și sistemelor coloidale și o *alta reală*, datorită substanțelor dizolvate. *Culoarea aparentă* se determină vizual și se elimină prin: filtrare, centrifugare, etc. *Culoarea reală* se determină prin compararea cu etaloane sau se determină cu ajutorul instrumentelor optice. O apă intens colorată indică de obicei un conținut ridicat de compuși organici și/sau anorganici. Culoarea în cazul apelor naturale este determinată de substanțe humice dizolvate și/ sau suspensii fine și coloidale și poate avea diferite nuanțe de galben, galben-brun, brun-negru etc. [62].

Culoarea apelor naturale a fost în mod tradițional măsurată prin comparații vizuale ale culorii apei cu diferite soluții etalon. În Europa s-au utilizat soluții de metilorange și metoda Ferrel – Ule, iar în America de Nord a fost utilizată metoda Hazen – cu soluții standard de Pt – Co, în mg/l care au avut ca rezultat unități de culoare de Pt.

În prezent se utilizează măsurători spectrofotometrice care necesită măsurarea absorbanțelor la una sau mai multe lungimi de undă în domeniul vizibil sau în zona apropiată de domeniul ultraviolet. Cel mai frecvent, culoarea se determină la lungimea de undă de 440 nm. Culoarea dată de substanțele humice solubile este caracteristică apelor de suprafață naturale, aceste substanțe fiind de fapt unice în contribuția la culoare. Grupele funcționale cu structură chinoidică și sistemele cetoenolice sunt compuși responsabili pentru absorbție în domeniul vizibil, la lungimea de undă selectată [65,66].

În prezent s-au propus numeroase relații de corelare a parametrilor determinați pentru culoare, prin ecuații de conversie a unităților standard la un sistem comun de determinare a culorii [28].

Pe plan național se utilizează pentru măsurarea culorii parametrul A 436 care reprezintă absorbanta la lungimea de undă $\lambda = 436$ nm.

Studiile efectuate arată o semnificativă modificare în dozele de agenți de tratare a apelor de suprafață după o perioadă de 6 ani [20]. Majorarea dozei de agent de coagulare este cauzată în parte și intensificării culorii. Nu există o corelare strictă între intensitatea și nuanța culorii cu factorii de proces, respectiv tipul și doza de agent de coagulare. Culoarea datorată MON în apele naturale este înlăturată cu eficiențe maxime în etapa de coagulare [28].

În tabelul 1 sunt prezentate comparativ caracteristici ale substanțelor humice (polimeri pigmentați).

Tabelul 2.1. Caracteristici ale substanțelor humice (polimeri pigmentați) [28].

Nr. crt.	Substanțe humice (polimeri pigmentați)				
	Acizi fulvici		Acizi humici		Humine
	Galben deschis	Galben brun	Maro închis	Negru gri	Negru
1	→	→	Crește intensitatea culorii		→ →
2	→	→	Crește gradul de polimerizare		→ →
3	→	→	Crește greutatea moleculară		→ →
4	45% →	→	Crește conținutul în carbon		→ → 62%
5	48% →	→	Descrește conținutul în oxigen		→ → 30%
6	1400 →	→	Descreșterea acidității		→ → 500
7	→	→	Descrește gradul de solubilitate		→ →

2.1.2. Turbiditatea

Prin turbiditate se înțelege efectul optic de împrăștiere a unui flux luminos la trecerea lui printr-un mediu cu particule în suspensie. În cazul apelor naturale turbiditatea este determinată de suspensii fine și coloidale de natură anorganică și de natura organică. Particulele fine sunt în majoritate foarte stabile la sedimentare. Suprafețele materialului anorganic sunt disponibile pentru adsorbția materiei organice naturale, a metalelor, etc. De particule se pot atașa viruși și bacterii, colonii care vor afecta nedorit unele etape, ale proceselor de tratare a apei în scop potabil.

Materia organică cuprinde compuși definiți biochimic ca substrat nutritiv bacterian precum proteine și hidrații de carbon naturali, substanțe definite operațional precum acizii fulvici și acizii humici aflate sub formă de macromolecule și ca agregate supramoleculare ale căror dimensiuni ating pe cele coloidale sau a sistemelor de suspensii fine. Prin procesele convenționale de tratare a apei se înlătură preferențial din MON sistemele coloidale și suspensiile fine, fracțiunea humică, hidrofobă în raport cu cea non humică. Pe de altă parte din fracțiunea humică se înlătură mai multă materie cu caracter fenolic decât compușii carboxilici.

Turbiditatea apei se exprimă în: unități de turbiditate NTU (Nephelometric Turbidity Units):

1 grad NTU reprezintă 0.5 mg/litru formazină [63,66].

Turbiditatea se măsoară cu ajutorul turbidimetrelor, care, au la baza determinării în general bazate pe principiul nefelometriei [56].

2.1.3. Încărcarea organică: consumul chimic de oxigen

Prezența substanțelor naturale organice biodegradabile în apă favorizează persistența timp îndelungat a germeilor microbieni inclusiv a celor patogeni. Oxidabilitatea față de agenți chimici oxidanți reprezintă de fapt necesarul de oxigen al materiei organice degradabile din apele naturale pentru ca aceasta să se oxideze sau să se mineralizeze, adică să se transforme în compuși anorganici, bioxid de carbon și apă.

Consumul chimic de oxigen, CCO-Mn, reprezintă concentrația masică de oxigen echivalentă cu cantitatea de permanganat de potasiu consumată de

materiile dizolvate și în suspensie, în cazul în care o probă de apă este tratată cu acest oxidant în condiții precizate. Consumul chimic de oxigen se exprimă în mgO_2/dm^3 .

Acest parametru reprezintă un indicator global al încărcării cu materie organică a apelor brute și tratate și este standardizat alături de ceilalți parametri convenționali, culoarea și turbiditatea [51, 66].

2.1.4. Carbonul organic total

În toate țările analiza TOC este recunoscută ca măsură indirectă a prezenței carbonului organic în apă fără însă a da informații privind natura și structura materiei. În apele nepoluate, TOC este dat în principal de substanțele humice rezultate din degradarea biologică a materiei vegetale și animale. Anotimpurile au un rol major în distribuția TOC în apa brută. Frațiunea atribuită materialului hidrofob poate varia între 65–80%. În particular fracțiunea de acizi fulvici poate varia între 25–60% iar fracțiunea de substanțe non acide hidrofile poate varia între 10–35%. Se raportează că 63% din TOC este datorat compușilor hidrofilii și că această fracțiune hidrofilă cere o mare cantitate de clor, comparat cu fracțiunea hidrofobă. Se estimează astfel că cei 63% DOC solicită un consum de $2,4 \text{ mgCl}_2/\text{mg}$ material hidrofil față de restul de 37% TOC care necesită doar $0,32 \text{ mgO}_2/\text{mg}$ material hidrofob [7, 28, 65–66].

Astăzi multe țări din Europa au legi privind corecta determinare a parametrului TOC, interferențele, reactivii, tratamentele preliminare specifice pentru fiecare tip de apă din domeniul 0–10 mgC/l , caracteristic pentru surse de apă naturală.

2.2. Parametrii indicatori neconvenționali

2.2.1. Carbonul organic dizolvat

Materia organică dizolvată este denumită DOM sau DOC (termeni care desemnează caracterul de substanțe dizolvate). În apele naturale DOC este cuprinsă în medie în domeniul 1–5 mgC/l . Definirea calitativă a compușilor DOC în termeni caracteristici chimici este complicată datorită eterogenității sistemului. Substanțele humice reprezintă cantitatea preponderentă a materialului humic din DOC din ape.

În unele țări analiza DOC este utilizată pentru estimarea prezenței substanțelor humice precursori ai THM și HAA deoarece valoarea lui arată că materialul hidrofil din TOC este cauza principală a precursorilor THM. De exemplu se arată că fracția de acizi hidrofobi din DOC produce $51 \mu\text{g THM}/\text{meq DOC}$, comparat cu $2 \text{ mg THM}/\text{mg DOC}$ rezultați din fracția hidrofilă DOC [17].

Alți autori obțin rezultate contrare celor de mai sus: ei declară că fracțiunea FA din DOC este mai reactivă și determină formarea unei cantități de $187 \mu\text{g THM}/\text{mg DOC}$, raportat la $119 \text{ mg THM}/\text{mg DOC}$ rezultați din fracțiunea de HA. Datele se referă însă la cazuri izolate. Pentru înțelegerea fenomenelor care stau la baza formării compușilor toxici în etapa de clorinare sunt necesare studii pe perioade mari și pe mai multe surse de apă, pe sezon, arii geografice etc. [7, 25, 56].

Înlăturarea DOC din apa potabilă destinată populației este primul interes al organizațiilor guvernamentale. Astfel, USEPA raportează că cele mai adecvate tehnologii pentru reducerea subprodusilor formați în etapa de dezinfecție sunt coagularea avansată și procedeul de tratare cu cărbune activ [65-67].

2.2.2. Parametrii spectrometrici

2.2.2.1. Spectroscopie IR

În prezent sunt utilizate diferite tehnici spectroscopice pentru caracterizarea materiei organice dizolvate și în special a substanțelor humice. Spectroscopia vibrațională în infraroșu a fost utilizată pentru a caracteriza substanțele humice și prezintă câteva avantaje față de alte tehnici de determinare. Tehnica IR cere o cantitate mică de substanță, între 1-0 mg. Utilizând tehnica FT IR se obțin numeroase date privind grupele funcționale din materia organică.

Radiațiile IR pot fi absorbite de molecule cu legături covalente care au mișcări de vibrație sau rotație care pot modifica dipol-momentul. În acord cu ASTM, NIR (infraroșu apropiat) se referă la domeniul cuprins între 780 nm și 2526 nm adică $12820 - 3959 \text{ cm}^{-1}$ și un domeniul mediu MR $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ (în special vibrații la $3600 - 2400 \text{ cm}^{-1}$).

NIR este aplicat pentru detectarea compușilor cu legături de hidrogen, pentru heteroatomi C - H alifatic și aromatic, N - H din proteine, O-H - din alcool și apă.

MIR este utilizat pentru a obține picuri specifice: picul de vibrație a legăturii O-H pentru apă este centrat la 1640 cm^{-1} iar pentru amide/proteine apare banda A la 3500 cm^{-1} , B la 3100 cm^{-1} și pentru amide banda I la $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ și banda II la $1510 - 1580 \text{ cm}^{-1}$.

În tabelul 2 sunt prezentate benzile determinate pentru substanțe humice acvatică și substanțe humice dizolvate din sol.

Studiile se efectuează în pastile de KBr pentru că în acest fel se pot elimina interferențele date de banda apei din spectrul substanțelor humice. Pe de altă parte KBr poate cataliza decarboxilarea grupelor funcționale acide alterând acizii humici.

Spectrele acizilor fulvici prezintă benzi la 3400 cm^{-1} , $2850-2980 \text{ cm}^{-1}$, 1720 cm^{-1} , 1040 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1640 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} . Banda semnalată la 3400 cm^{-1} poate fi atribuită legăturilor -O-H din alcooli/fenoli și legăturilor -N-H din amine/amide. Banda poate rezulta din prezența diferitelor tipuri de alcooli, fenoli, amine, amide care au legături de hidrogen din cadrul materiei organice. Benzile de la $2970 - 2980 \text{ cm}^{-1}$ și 2944 cm^{-1} sunt atribuite asimetriilor legăturii -C-H din grupe metil și metilen din structurile alifatică.

Banda de la 1720 cm^{-1} este atribuită legăturii $=C=O$ din gruparea-COOH, iar banda 1220 cm^{-1} este atribuită grupei -C-O- și a deformării introduse de grupe -OH din grupe funcționale -COOH. Banda de la 1460 cm^{-1} este dată de deformarea -C-H din funcțiunile metil și metilen, iar semnalul de 1640 cm^{-1} este dat de legături -C=C- și -C=O. Banda de la 1040 cm^{-1} desemnează legătura -C-O- din carbohidrați sau compuși asemănători polizaharidelor rezultați din descompunerea celulozelor [15,68-73].

Datele privind prezența în sursa de apă a anumitor compuși, obținute prin analize spectroscopice IR în domeniul $600-3500 \text{ cm}^{-1}$ pot fi completate cu analize spectrofometrice în domeniul UV VIS. Din analiza celor două perechi de date se poate evalua compoziția și concentrația MON.

Tabelul 2.2. Semnificația picurilor și benzilor din spectrele IR determinate pe substanțe humice.

Nr. crt.	Semnal [cm-1]	Observații
1	3300-3400	legături -O-H din carbohidrați și aminoacizi din proteine
2	3200	legături =N-H din amide, semnal puternic în apa proaspătă sau pentru extras DOC cu C18
3	2850-2950	Compuși alifatici C-H din -CH,=CH2 , -CH3, alchil, alchine Semnal puternic pentru material refractar, proteine, din ape și sol
4	2500	legături -O-H din compuși cu funcțiuni carboxil ca bandă sau pic
5	1700-1735	Legături =C = O puternice, funcțiuni carboxil sau carbonil la 1725 cm-1, cu deplasare la 1610 cm-1 dacă acizii humici sunt puternic acidificați
6	1600-1660	Legături -C=C-, =C = O, amide I Pic puternic la 1650 cm-1 corespunde la amide I sau esteri aromatici, iar la picul puternic la 1610 cm-1 corespunde la legături C=C aromatice
7	1530-1600	Legături -C = O pentru -COO -, semnal pentru amide II, legături -N-H, -C-N - Compuși aromatici și amide semnal puternic centrat în jur de 1540 cm-1,
8	1500-1520	Banda indică legături -C=C- , -C=N, iar ca material indică lignină, Indică legăturile aromatice -C=C- care sunt mai puternice decât cele din amide
9	1380-1480	-CH2, -CH3, -C=O -OH, -COO- , Semnal alifatic foarte puternic pentru banda 1425 cm-1
10	1384	Grupe -NO3-din depozite locale, după ploii puternice sau din sedimente turboase
11	1200-1310	Grupe -C-O-C-, -C=O, -OH în COOH, cu caracter carboxilic. Este un indicator pentru resturi ligninice, de obicei semnaleză prezența materiei humice acvatice
12	1040-1185	Legături -C-C- de deformare, Legături -C-O-C-, legături -O-H, fenol/ alcool
13	1000-1050	Legături -C-H carbohidrați
14	600-900	Caracter puternic aromatic și alchine

2.2.2.2. Spectre UV-VIS

Radiațiile din domeniul UV-VIS au mai multă energie decât cele din IR [74].

Absorbția lor de către molecule este redată prin semnalul rezultat din excitația electronilor unor atomi/molecule. În practică domeniul UV-VIS utilizat este

domeniul 200-700 nm. Tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ și $\pi \rightarrow \pi^*$, sunt detectate în această regiune spectrală și sunt date de excitația unor legături nesaturate (așa precum sunt cele din compuși aromatici, sau compuși alifatici nesaturați). Spectrele în domeniul de absorbție UV-VIS sunt utilizate din anul 1930 pentru a caracteriza materia organică din ape naturale și uzate. Inițial domeniul UV cuprins între 200-300nm a ridicat un interes particular. Măsurarea directă și cuantificarea substanțelor humice acvatice așa precum compușii colorați, compuși fenolici, conținutul în lignină sau tanin a condus la necesitatea introducerii unui parametru comun pentru măsurarea concentrației substanțelor humice în apele naturale. Valori ale absorbției la diferite lungimi de undă: 250 nm, 254 nm, 280 nm, 300 nm, 365 nm, 400 nm, 436 nm, 465 nm sunt citate în literatură pentru a diferenția diferite fracțiuni de substanțe humice [74-88].

Studiile recente sugerează că ar trebui implementat un pH standard pentru măsurătorile spectrofotometrice UV și acesta ar trebui efectuat după filtrarea pe membrane la 0,45 μm . Așadar, spectrul de adsorbție UV a MON arată în general suma benzilor de absorbție a cromoforilor. Deci, intensitatea maximă a picului și lungimea de undă unde apare acesta este diferită de compoziția aromatică/nearomatică și diferite grupe funcționale. De exemplu, acizii fulvici din MON conțin o densitate mare a grupelor funcționale (OH și COOH) pe când acizii humici conțin o densitate mare a nucleelor aromatice [85]. Componentele MON cu greutate moleculară mică sunt relativ ușor absorbite la lungimi de undă mai mici de 250 nm. Când acizii carboxilici sau esterii sunt conjugați pierd maximul de adsorbție în zona de tranziție detectabilă și se vor deplasa spre alte regiuni UV mai mari de 200 nm. Deci picul maxim conduce la lărgirea benzii la lungimii de bază de 187 nm. Banda de adsorbție crește în intensitate și depinde de tipul de substituenți, de poziția lor, de cromoforul carbonil nesaturat. Deprotonarea grupelor funcționale ale acizilor humici este indicată de creșterea adsorbției UV și variația intensității. Aceasta este cu atât mai mare cu cât lungimea de undă este mai mică. În conformitate cu considerațiile prezentate s-a ales inițial ca lungime de undă specifică pentru a detecta grupe funcționale MON - $\lambda=210$ nm. Parametrul a fost denumit A210.

Un alt parametru introdus ca parametru de control a fost absorbanta la 220 nm pentru a observa degradarea MON datorată unor reacții de oxidare.

Datorită unor efecte adverse observate în prezența nitraților existenți în mod obișnuit în apele naturale, care prezintă absorbție în același domeniu s-a renunțat la parametrii A210 și A220 [85-86].

Lungimea de undă 254 nm a fost selectată pentru a determina substanțe organice specifice și datorită faptului că în această zonă lampa de mercur are o emisie puternică și un consum redus de energie. În cazul carbonului, sp^2 hibridizat la lungimea de undă de 254 nm este recunoscută absorbția specifică a acestuia (banda benzoidică). Mai mult lungimea de undă 254 nm se utilizează pentru detectarea compușilor aromatici. MON conține foarte mulți cromofori în principal grupe nesaturate și responsabile pentru absorbție electronică așa precum $-C=C-$, $>C=O$ [26, 29, 45].

Absorbanta A254 indică concentrația unor funcțiuni ale substanțelor SH. Prezența și a altor funcțiuni ale substanțelor humice cu grupe aromatice prezente în apele naturale: $-O-$, $-OH$, $-NH_2$, etc. este semnalată în același interval și poate fi detectată [45, 73-77].

Împreună cu parametrii convenționali CCO-Mn, TOC și DOC, parametrii spectrofotometrici constituie parametrii importanți pentru caracterizarea apelor brute și coagulate. Între acești parametri s-au putut stabili corelații uzuale [72].

Tehnica de determinare a absorbanței este însă sensibilă la turbiditate și de aceea se utilizează pentru determinarea ei probe filtrate sau o corecție, utilizând o a doua lungime de undă în domeniul vizibil care va fi scăzută ulterior.

Hidrocarburile saturate și zaharurile nu pot fi detectate prin această tehnică.

O serie de substanțe care rezultă din activitatea naturală au fost depistate prin tehnica spectrofotometriei UV-VIS. Principalele componente MON sunt hidrofobe. Dintre acestea, majoritatea pot fi oxidate cu ozon sau alți agenți de oxidare și astfel crește proporția fracțiunii hidrofile. Proporțional absorbanta va crește la lungimea de undă $\lambda=254$ nm. De aceea parametrul A254 este utilizat ca monitor de calitate a apei privind înlăturarea MON. Rămâne însă în atenție faptul că și la această lungime de undă se resimte prezența unor anioni anorganici ca de exemplu azotatul care ar putea deteriora rezultatul. Alte limite care pot afecta utilizarea A254 ca indicator al proceselor unitare de coagulare rezultă din interferența unor specii anorganice care de asemenea absorb în lumina ultravioletă la lungimi apropiate de 254 nm. De exemplu, monocloramina și ozonul dizolvat absorb în lumina UV la lungimea de undă 243 nm respectiv 260 nm [72].

În ciuda tuturor acestor probleme parametru A254 a rămas un indicator important utilizat în monitorizarea calității apelor pentru că necesită un timp scurt de determinare față de alte metode clasice: CCO, TOC, DOC etc. Performanțele proceselor unitare pot fi evaluate prin reducerea A254 dacă se stabilesc interferențele potențiale [77-78].

A254 este asociat cu nuclee aromatice cu funcțiuni asociate și prezintă diferite grade de activare respectiv susceptibilitate în prezența unor agenți de oxidare, precum cei utilizați pentru dezinfecția apei potabile. Aceasta sugerează că utilizarea informațiilor din spectroscopia UV poate monitoriza producții rezultate în procesul de dezinfecție, după clorinare [45].

Ulterior s-a apreciat că absorbanta UV la 280 nm, *parametrul A280*, reprezintă cantitatea totală de compuși aromatici deoarece tranziția de electroni $\pi - \pi^*$ are loc în banda de absorbție 270-280 nm pentru compuși: arene, acizii benzoici, derivați anilini, poliene și hidrocarburi policiclice aromatice cu două sau mai multe nuclee [29].

Absorbanta specifică determinată la anumite lungimi de undă are semnificații pentru diferite caracteristici ale materiei organice naturale, despre ponderea unor compuși. Lungimea de undă selectată A280 este asociată cu prezența unor nuclee aromatice ce pot fi activate mult mai ușor și care au un rol important în formarea precursorilor THM și HAA [75].

A365 este un alt parametru adecvat pentru caracterizarea substanțelor humice acvatice și măsoară absorbanta la lungimea de undă $\lambda=365$ nm. El a fost selectat deoarece indică și prezența unor compuși rezultați din metabolism heterotrof acvatic, compuși cu caracter aromatic, cu funcțiuni pe bază de azot [75].

Din analiza comparativă a spectrelor UV-IR se pot obține date referitoare la ponderea unor clase de compuși din apa brută. S-a recunoscut că tipul substituenților și structura nucleului din molecula de substanțe humice are o mare influență în formarea compușilor halogenați în etapa de clorinare. Interpretarea corectă a rezultatelor unei analize spectrofotometrice UV poate sta la baza aplicării corecte a etapelor procesului tehnologic de potabilizare a apei [9].

2.2.2.3. Absorbanta specifică SUVA

Parametrul A254 intră în calculul *SUVA*. *Absorbanta specifică SUVA* reprezintă absorbanta în UV determinată la lungimea de undă $\lambda=254$ nm [m⁻¹] împărțită la concentrația DOC. [mgC/l]. *SUVA* furnizează date privind abundența speciilor care absorb în UV și de asemenea se utilizează la compararea caracterului aromatic al materialului humic, fapt ce poate să particularizeze apa studiată. Parametrul *SUVA* nu dă însă date semnificative privind originea materialului humic și procesele de transformare, de obținere ale acestui material. Conținutul de substanțe aromatice este legat și de sursa de apă. Contribuția fiecărei surse de carbon la formarea MON din apă, depinde de sezon, procese hidrologice și biogeochimice, implică amestecarea fizică a lor dependența de etapele ciclului carbonului în apă. Toți acești factori pot determina alterarea compoziției chimice și structura compușilor materiei organice. În condițiile modificărilor climatice (încălzire globală, precipitații, secete etc.) se poate majora cantitatea materiei organice și de asemenea crește transportul volumic al MON pe traseul izvoare - priza Uzinei de apă potabilă. Ca rezultat concentrația DOC în apa potabilă crește.

Așadar parametrul *SUVA* poate fi utilizat pentru a indica tratabilitatea apei brute prin coagulare și oferă informații pentru calitatea procesului de coagulare respectiv, eficiența de proces. *SUVA* este considerat de mulți autori un parametru indispensabil caracterizării conținutului de materie organică din apă. *SUVA* are ca unitate de măsură [l/mg·m]. *SUVA* este utilizat pentru a descrie compoziția apei în termen de hidrofobie/hidrofilie. *SUVA* > 4 indică un caracter principal hidrofob în special datorat unor compuși aromatici, *SUVA* < 2 indică un caracter preponderent hidrofil, *SUVA*=2-4, indică pentru MON caracter hidrofil/hidrofob. În apa de râuri *SUVA* este în general cuprins în domeniul 2,6 – 4,9 l/mg·m.

Carbonul organic, TOC și absorbanta A254 sunt parametrii reprezentativi pentru conținutul de MON din ape, se determină rapid și necesită volume mici pentru determinare [28-29, 81-82].

2.3. Parametrii indicatori auxiliari

2.3.1. Raportul DOC/TOC

Parametrii *DOC* și *TOC* reprezintă indicatorii globali, recunoscuți pentru informațiile cantitative pe care le aduc despre materia organică conținută în apă. Cercetătorii consideră că valoarea parametrilor *DOC* și *TOC* depinde de: tipul de apă, pH, temperatură, salinitate, activitate microbiană, tipul de vegetație, debitul apei, precipitații, natura alotrofă și autotrofă a zonelor traversate etc.

Acești parametrii nu dau informații despre natura substanțelor organice din apele naturale. Analizele **TOC și DOC** sunt efectuate printr-o metodă instrumentală ce furnizează rezultate în timp scurt, de câteva minute și necesită mai puțin de 1 ml probă apă. Procedura poate distinge cantitatea de carbon organic vs. cantitatea de carbon anorganic din proba de apă, prin retratarea probei (de exemplu, prin acidulare și stripping cu gaz inert se elimină carbonul anorganic respectiv carbonații/bicarbonații). Analiza parametrilor poate distinge *TOC* de *DOC* prin proprietatea unor substanțe de a trece prin filtre de 0,45 μm.

În condițiile experimentale instrumentale, toate substanțele organice sunt oxidate, ceea ce conferă superioritate față de indicatorul CCO, de asemenea reproductibilitatea rezultatelor este mai bună. Parametrii **TOC și DOC** se exprimă în mg C/dm³.

Această analiză este utilizată pentru măsurarea concentrațiilor mici de substanță organică din probă (până la 20 mg C/dm³), pentru determinări în serie și mai ales pentru controlul stațiilor de epurare, când însuși testul CCOMn poate fi prea lent pentru a fi folositor [63-64].

2.3.2. Raportul absorbantelor

Un alt parametru de control utilizat de către numeroși cercetători este raportul absorbantelor măsurate la diferite lungimi de undă. Prin acesta se corelează datele referitoare la calitatea apei studiate cu starea de humidificare, cu conținutul de material humic, respectiv cu conținutul de TOC, DOC.

Raportul absorbantelor A253/A203, dă indicații despre gradul de activare al nucleului aromatic și prevede reactivitatea compușilor aromatici în reacțiile de clorinare. Raportul absorbantelor poate conține numeroase erori privind spectrul de absorbție care corespunde și unor săruri anorganice precum sulfatii, fosfații nitratii și alți compuși care pot să interfereze în domeniul UV deoarece aceste substanțe anorganice absorb la lungimi de undă mai mici de 230 nm [74].

Descreșterea raportului A254/A203 sugerează că nucleul substituit cu grupe funcționale din moleculele de substanțe humice este alterat structural de tratamentul fizico-chimic al apei.

Raportul este scăzut în cazul unor compuși ce prezintă nuclee înalt substituite cu grupe funcționale -OH, -COOH, -C=O, -COOR. Aceste grupe funcționale sunt suspecte că participă preferențial la formare de THM și HAA. Descreșterea acestui raport se corelează cu descreșterea valorii absorbantei înregistrată, parametrul A254. Raportul A254/A203 și absorbanta A254 pot fi instrumente în a prevedea potențialul de formare THM și HAA [74].

Un alt raport care se utilizează pentru caracterizarea MON din mediu acvatic este A210/A254.

Raportul permite stabilirea unor relații privind ponderea între diferite grupe funcționale cu caracter nesaturat care adsorb în UV. O mare densitate a grupelor funcționale corespunde cu o adsorbție mare la 210 nm producând valori mari ale raportului dat, A210/A254. Benzenul prezintă câteva benzi de adsorbție (E, B, K) în regiunea UV care este sensibilă la tranziții de electroni π - π^* . Un domeniu larg este observat pentru substanțe aromatice la 180-210nm, pentru legături etilenice este banda 250-295nm și la 275-330nm pentru banda K. Adsorbția depinde însă atât de substituenți cât și de nucleul benzenic. Așadar grupele funcționale MON asociate cu grupe nearomatice produc o absorbantă maximă dar la lungimi de undă selectate de un domeniu foarte îngust. Astfel formele neconjugate au absorbția maximă la lungimea de undă $\lambda=206$ nm (acizi carboxilici și esteri) și la lungimea de undă $\lambda=210$ nm pentru amide, la tranziții π^* [74].

Raportul A254/A280 dă indicații privind intensitatea absorbției grupelor funcționale cu potențial de formare a compușilor halogenați în etapa de clorinare respectiv proporția de compuși care absorb la lungimea de undă $\lambda=280$ nm față de suma compușilor MON evidențiați la lungimea de undă $\lambda=254$ nm. În acest fel se

poate estima ponderea compușilor care prezintă reactivitate mărită, în prezența agentului de oxidare [74].

Raportul A254/A365, este utilizat pentru a indica creșterea gradului de condensare respectiv greutate moleculară. Raportul este mic pentru un proces avansat de humidificare.

Raportul este corelat cu conținutul de carbon aromatic condensat, dar această corelare nu este eficientă în toate cazurile. Cu toate acestea numeroși cercetători susțin că raportul indică o modificare sistematică în compoziția chimică a SH. Creșterea raportului arată o descreștere a gradului de condensare a nucleelor aromatice cu masă moleculară mare. Variația raportului vs. transformarea materiei humice este verificată prin studii privind procesul de descompunere prin fungi a MON urmărit pe o perioadă de 28 de zile [9].

În general acizii humici au acest raport scăzut ceea ce corespunde la o etapă humidificare avansată. SH aflată sub formă de suspensii fine și sisteme coloidale dintr-o etapă incipientă de descompunere heterotrofa a MON a fost transformată în SH cu mase moleculare mai mici, specifică în stare lichidă. Deci acest raport nu descrie specificitatea grupelor funcționale asociate cu substanțe nehumice din mediul acvatic. Se consideră că raportul A254/A365 este cel mai potrivit pentru o caracterizare globală a substanțelor humice acvatice, creșterea lui arată creșterea caracterului aromatic [65].

În condițiile unei apei naturale decolorate se recomandă utilizarea raportului A254/A365 ca instrument de control a eficienței de coagulare [74].

Raportul A465/A665 reprezintă raportul adsorbanțelor la lungimile de undă $\lambda=465$ și $\lambda=665$ nm și este utilizat pentru a arăta gradul de condensare a nucleelor aromatice. El poate fi utilizat și invers privind gradul aromatic și greutatea moleculară la substanțe humice din sol față de cele din apă. Raportul este independent de concentrația substanțelor humice dar este caracteristic pentru diferite fracțiuni ale materiei organice obținute din diferite surse de apă. Raportul pentru SH cu conținut mare de acizii humici este mai mic decât 5, iar pentru SH cu conținut mare de acizi fulvici este cuprins între 6,5 – 8,5. O valoare scăzută pentru acest raport s-a determinat în cazul când SH este constituit majoritar din acizii humici proveniți din sol și este atribuit absorbției grupelor funcționale aromatice de tip $-C=C-$. O valoare ridicată pentru raportul A465/A665 s-a determinat în cazul când SH este constituit din acizi humici proveniți din sol și sugerează prezența unei cantități mari de cromofori (de exemplu cu grupe carboxilice și cetonice, aromatice, cu greutate moleculară mai mare pentru SH din sol vs. SH provenite din apă). De asemenea dimensiunile moleculare ale fracțiunilor materiei organice sunt corelate cu raportul adsorbanțelor specifice pentru diferite lungimi de undă [74-75].

Corelarea raportului A465/A665 și raportului A254/ A365 cu conținutul de carbon din substanțele cu caracter aromatic din moleculele condensate din probele de apă este însă slab justificată și analizele repetate arată că nu poate fi o legătură previzibilă vs. greutatea lor moleculară. În contrast cu acestea numeroase studii arată că există corelări ale rapoartelor cu relațiile dintre compușii MON pe care îi evidențiază [74].

Astfel, se arată că la creșterea raportului A465/A665 a avut loc descreșterea în greutate a fracțiunilor, fapt ce indică modificări importante în compoziția chimică. De asemenea creșterea raportului A465/A665 și prin urmare descreșterea gradului de condensare a materiei arată că au avut loc transformări în materialul acvatic prin populația microbiană într-o perioadă de timp studiată de 28 de zile. Mai mult, fracționarea în compuși cu greutate moleculară mică după iradierea în lumină UV a fost confirmată prin creșterea raportului. Apele naturale

prezintă o adsorbție mică la 665 nm care este afectată în acest fel de limitele de detecție. Rămâne în atenția analiștilor raportul A254/ A365 ca fiind reprezentativ și credibil [74].

În condițiile în care creșterea raportul A254/A365 arată creșterea caracterului aromatic și descreșterea mărimii moleculei acest raport se poate corela cu SUVA. Valori mari pentru raportul dat se corelează cu valori mici pentru SUVA [33, 81].

3. COAGULAREA

3.1. Definiția coagulării

Tratamentul tradițional de înlăturare a turbidității și culorii a fost definit până nu demult prin procesul de coagulare [81-90]. Recent tratamentul apelor naturale se folosește de procesul de coagulare și pentru a înlătura MON. MON are aproape întotdeauna caracter anionic la pH-ul apelor naturale și are o afinitate puternică pentru cationi așa precum cei ai metalelor polivalente și a polielectroliților cationici. Coagularea este descrisă astfel ca o strategie nouă care are alt obiectiv mai complex și anume de înlăturare atât a turbidității cât și a MON cu accent deosebit pe înlăturarea unor componente solubile [87-104].

Este foarte importantă înlăturarea MON atât prin reducerea DOC, TOC a culorii și turbidității cât și cu reducerea potențialului de formare a produșilor clorurați rezultați din etapa de dezinfecție cu clor, THM, HAA, etc. [80-108,].

Privită din această perspectivă coagularea este considerată ca un proces unitar, vital din procesul tehnologic aplicat pentru tratarea apelor naturale în scop potabil.

În timp, coagularea s-a definit prin:

1. procese prin care particulele mici, încărcate electric sunt destabilizate și sunt unite în agregate mari numite flocoane, sau flocule care sedimentează sub acțiunea forței gravitaționale [34].
2. procese care necesită un adaos de substanțe care să formeze în apă specii chimice care ulterior pot acționa la destabilizarea particulelor încărcate electric și măresc eficiența de agregare și înlăturare a lor [7].
3. procese de destabilizare și unire a particulelor fine și a sistemelor coloidale în agregate mari, combinate cu procese de adsorbție a DOC pe agregatele formate și înlăturarea lor din apă prin sedimentare, flotație, filtrare, etc.[7,11].
4. procese complexe care implică o succesiune de reacții chimice între diferite specii chimice organice și/sau anorganice și etape concomitente de adsorbție a unor specii chimice organice /sau anorganice, de transfer de masă etc. Procesele enumerate măresc tendința particulelor mici în suspensie apoasă de a se atașa unele de altele sau de suprafețe în cazul filtrelor. Procesul de coagulare este utilizat de asemenea și pentru mărirea efectului de înlăturare a unor substanțe solubile prin adsorbție și coprecipitare [7,30].

În procesul de coagulare se formează inițial microagregate sau microflocule cu rol de centre pentru interacțiunile dintre particule, care vor forma ulterior agregate mari și grele, care sedimentează.

Coagularea este o componentă esențială a procesului de tratare a apei deoarece determină și eliminarea și inactivarea bacteriilor, virusurilor, ouă de paraziți, protozoare patogene, etc. [7].

Manualul, *Ghid privind procesele de tratare a apei prin coagulare* editat de USEPA în 1999 (Guidance Manual for Enhanced Coagulation and Precipitative Softening) [81], definește procesele de tratare a apelor în scop potabil prin procese care au drept scop să înlătore atât substanțele de natură organică cât și cele de natură anorganică, solubile și insolubile.

De multe ori în apa tratată rămân substanțe solubile care răspund de culoarea, gustul, mirosul apei. Pentru a aplica coagularea cu eficiențe mari de

reducere a componentelor MON, trebuie așadar identificate reacțiile coagulării și înțelegerea mecanismelor de proces [81-82].

Practic coagularea prezintă patru faze [7]:

- 1 – introducerea agentului de coagulare în apa de tratat în regim de agitare energetică, astfel încât speciile coagulante preformate sau formate in-situ să se amestece bine cu MON;
- 2 – destabilizarea particulelor minerale și MON încărcate negativ;
- 3 – coliziunea particulelor destabilizate, agregarea lor sub formă de microflocule, agregarea microfloculelor cu formare de macroflocule și cu înglobare de SH solubile, adsorbția compușilor MON dizolvați, pe particule și flocule;
- 4 – separarea prin sedimentare gravitațională din apa tratată a floculelor;

Coagularea DOC este un proces care necesită continuarea studiilor pentru înțelegerea fenomenelor care au loc.

În prezent coagularea DOC este considerată ca un proces de transformare a fazei dizolvate în fază solidă separabilă.

Floculele rezultate în procesele de agregare se împart și ele în trei categorii:

1. flocule mari grele care sedimentează sub acțiunea forței gravitaționale din Jar Test;
2. particule coloidale care nu pot sedimenta în urma aplicării Jar Test-ului, dar care pot fi înlăturate prin filtrare pe filtre de cărbune activ;
3. microflocule de MON-Al care nu pot fi înlăturate prin filtre obișnuite și necesită membrane speciale.

Obiectivele etapei de coagulare prin prisma stabilirii unei doze optime de agent de coagulare și a unui pH optim sunt:

1. Înlăturare maximă a particulelor de suspensii fine și coloidale, respectiv a turbidității, microorganismelor, etc.;
2. Reducere maximă TOC și DOC respectiv a precursorilor THM și HAA;
3. Concentrații reziduale de metal mici în proba tratată.
4. Reducerea cantității de nămol de coagulare.
5. Reducerea prețurilor de cost [7].

Pentru a mări performanțele procesului de coagulare USEPA preconizează următoarele:

1. studii privind optimizarea proceselor care să realizeze performanțe mari de înlăturare a TOC, respectiv DOC. Procentul de înlăturare a MON depinde însă de o serie de factori. De exemplu eficiența de reducere MON este redusă la o alcalinitate mare și o cantitate relativ scăzută a substanțelor humice.
2. studii privind gradul de dificultate al procedurii de tratare a apei atunci când pentru înlăturarea MON trebuie aplicate trepte specifice. Implementarea unor trepte eficiente pot însă introduce modificări importante de proces: unele pot fi benefice pentru etapele ulterioare, altele nu [81].

3.2. Mecanismul coagulării

În coagularea clasică se consideră patru etape necesare a fi parcurse:

- comprimarea dublului strat electric al particulelor încărcate electric,
- neutralizarea parțială a sarcinii suprafețelor particulelor,
- ciocnirea particulelor destabilizate,

- agregarea particulelor și sedimentarea sub acțiunea forței gravitaționale [7, 34-35].

Mecanismul coagulării privit prin prisma acestor etape este definit prin teoria DLVO. Teoria cantitativă privind stabilitatea coloizilor a fost emisă de Deryagin și Landau, Verwey și Overbeek. Se cunoaște că majoritatea particulelor din apele naturale sunt încărcate negativ și ele pot adsorbi ioni pozitivi din apă prin forțele de atracție electrostatice. În modelul electrostatic sau coulombic al particulei, atracția și difuzia sunt procese responsabile de formarea stratului difuz. Ionii sunt tratați ca puncte cu sarcină fără alte caracteristici. Particulele în stare de suspensie din apă pot interacționa. Nivelul de interacțiune a particulelor va determina gradul de agregare al particulelor, respectiv stabilitatea suspensiei. În acest context stabilitatea implică cantitatea de particule care rămâne dispersată pe o perioadă lungă de timp mai mult decât timpul necesar coagulării (timp de formare de agregate). Teoria DLVO tratează stabilitatea coloizilor în termenii domeniului forțelor van der Waals și a forțelor de repulsie între particule. În practică numai forțele de repulsie pot fi puternic afectate de schimbarea tăriei ionice a mediului sau prin modificarea încărcării electrice a particulei.

Când două particule coloidale se apropie una de alta stratul lor difuz se suprapune și interacționează. Aceasta creează forțe de repulsie. Datorită încărcării similare a două particule apropierea lor una de alta este împiedicată de forțele de respingere electrostatică din aceste straturi. Forțele de repulsie mențin integritatea particulei. Forțele de atracție există între particule și ele rezultă din interacțiunile între dipoli induși sau permanenți în suprafețele ce interacționează. Dacă apropierea este suficient de mare încep să se manifeste forțe de atracție Van der Waals. Balanța între cele două forțe opuse determină în final fie aglomerarea lor fie păstrarea identității. Mișcarea întâmplătoare (Browniană) poate determina unele ciocniri și aglomerări eficiente însă adăul de agenți de destabilizare este condiția prin care se reduce bariera de energie dintre coloizi determinând o aglomerare eficientă [103]. Creșterea tăriei ionice ecranează repulsia electrică așa încât se va permite particulelor să se apropie mai mult una de alta astfel încât forțele de atracție van der Waals să predomine [7].

Interacțiunea între două particule poate fi evaluată prin intermediul unui potențial energetic. Dacă potențialul este pozitiv toate interacțiunile sunt de repulsie, pentru că energia trebuie dată sistemului. Dacă potențialul este negativ efectul net este forța de atracție.

Modelul clasic oferă o descriere satisfăcătoare pentru un proces de coagulare cu săruri sau electroliți indiferenți, care formează în soluție specii cu sarcini electrice pozitive și negative (Me^{+} și X^{-}) și au efect asupra coloizilor [7]. Neutralizarea de sarcină este mecanismul care implică precipitarea MON în regiuni operaționale în care precipită hidroxidul de aluminiu în cantități minime.

Cationii de Al interacționează electric cu MON anionică cu masa moleculară mare, materie care poate forma nuclee de inițiere a precipitatelor în zona operațională în care se formează hidroxid de aluminiu insolubil. Concentrația coagulantului trebuie să fie destul de ridicată pentru a determina o precipitare rapidă a hidroxidului.

O altă cale foarte importantă de înlăturare a materiei acvatice este prin procese de adsorbție. MON poate fi înlăturat prin adsorbția pe suprafețe ale coagulantului. Aceste procese implică polimerii organici naturali și sisteme coloidale existente sau în formare. Pe parcursul legării coloizilor unul de altul încep să se formeze centre de microfloculare. Acest proces continuă cu procese de creștere a flocculelor. Prin creșterea microfloculelor se formează floccule mai mari și mai grele

care încep să depună. Ele pot antrena în cădere și alte particule mici, precum și substanțe macromoleculare dizolvate care se adsorb sau sunt înglobate în flocule. Intervine astfel în această etapă de proces structura chimică și compoziția compușilor dizolvați și a particulelor care determină caracteristicile interfeței apă-solid adică sarcina și stabilitatea ei. În sistemele naturale sarcina negativă este dată de ionizarea grupelor funcționale acide și de adsorbția de ioni. Modificarea de pH din mediul apos va determina și modificări la nivelul suprafeței particulei. Aceste forme de interacțiuni între particule sunt influențate și de forțele de hidratare sau forțele hidrofobe. Ca urmare procesul de îndepărtare a MON în stare de suspensie și dizolvată este atribuit mai multor mecanisme care pot avea loc concomitent sau succesiv și care nu exclud mecanismele prezentate la coagularea clasică.

Al treilea mecanism complexarea este doar ocazională, întâlnită la interacțiunea dintre compuși solubili MON și specii solubile de metal. Complexul cu cationul metallic al MON rămâne în soluție până când este satisfăcută cererea compușilor MON de compuși cu aluminiu sau se ajunge la pragul de solubilitate al complexului format [109-110].

Condițiile operaționale pentru complexare, neutralizare de sarcină și adsorbție nu sunt aceleași și mecanismele care au loc în diferite condiții operaționale nu sunt pe deplin cunoscute. De aceste mecanisme sunt responsabile atât compușii MON cât și speciile de Al hidrolizat. Procesul de coagulare se declanșează la introducerea agenților de coagulare în apa de tratat [7,111-112].

La dizolvarea sulfatului de aluminiu în apă se formează rapid specii de monomeri, dimeri, trimeri, tridecameri și precipitate amorfe [7].

Reacțiile care au loc la introducerea coagulanților în apă cu încărcare organică și anorganică solubilă și insolubilă sunt după cum urmează:

1. Adsorbție pe materie organică naturală cu funcțiuni deprotonate MON-COO- a speciilor metalice pozitive ale agentului de coagulare, când rezultă microagregate de tipul: [113-117].

Materie organică de tipul MON-COO- <-> specii metalice pozitive

2. Adsorbție pe particule minerale cu sarcină negativă a suprafeței de tip $\equiv\text{SiO}$, a speciilor metalice pozitive ale agentului de coagulare când rezultă microagregate de tipul:

Suprafețe anorganice de tip $\equiv\text{SiO}$ - <-> specii metalice pozitive

3. Precipitarea speciilor neutre de hidroxid $\text{Me}(\text{OH})_3$ care adsorb materie organică naturală, când rezultă microagregate de tipul:

Precipitate $\text{Me}(\text{OH})_3 \sim\sim\sim\sim \text{MON}$

4. Precipitarea speciilor neutre de hidroxid $\text{Me}(\text{OH})_3$ cu înglobare de microagregate prin floculare, prin măturare

Precipitate $\text{Me}(\text{OH})_3 \bullet\bullet\bullet\bullet\bullet \text{microagregate}$

5. Formare de specii solubile $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ care nu determină formare de flocoane dar care pot participa la complexarea unor specii MON

Specii complexate solubile $\text{Al}(\text{OH})_4^- \lll\lll\lll\lll\lll\lll \text{MON}$

Mecanismul procesului de coagulare reprezintă rezultanta celor 5 tipuri de interacțiuni enumerate, iar ponderea unei anumite variante față de altele depinde de afinitatea relativă a speciilor metalice de hidroliză pentru pozițiile suprafețelor și de alte, specii ale MON care leagă metalul față de raportul efectiv al concentrațiilor acestora [7, 118-119]. Când numărul de poziții care pot lega produșii de hidroliză este mic, reacțiile cu legare la poziții active ale suprafețelor solide și formare de precipitat de hidroxid din soluție au loc simultan. Intensitatea agitării pentru a realiza dispersia coagulantului în soluție este factorul care determină reacția

predominantă. Când hidroxidul metalic începe să precipite în prezența MON, fracțiunea hidrofobă cu masă moleculară mare tinde să se adsorbă și formează pe straturi ale microagregatelor coloidale legături chimice. Acest proces determină o cerere mare de coagulant într-o apă cu cantitate mare de MON adsorbabilă. Când densitatea MON adsorbită e mare, microagregatele păstrează sarcina negativă și rămân stabile iar procesul se numește stabilizare sterică. La o doză mărită de coagulant când nu este destulă MON cu sarcini negative precipitatul de hidroxid de aluminiu rămâne pozitiv cu toate că prezintă zone neutre prin lanțuri MON adsorbite. Între cantitatea de specii chimice cu acțiune coagulantă cu sarcini pozitive și totalitatea speciilor chimice și a suprafețelor din apele de suprafață există totuși o legătură strânsă potrivit căreia prin doza optimă sistemele de suspensie fine și coloidale se destabilizează și se înlătură odată cu MON, cantități ce pot fi estimate prin TOC respectiv DOC. Doza optimă de stabilește prin Jar -Test în funcție de particularitățile surselor de apă [7, 120-124].

3.3. Coagularea avansată

Condițiile de reducere a turbidității nu sunt întotdeauna aceleași cu condițiile de reducere a MON. În general doza de coagulant necesară unei reduceri avansate MON conduce la coagularea avansată. Coagularea avansată este termenul utilizat pentru a defini procesul de coagulare care permite obținerea de eficiențe ridicate de reducere a precursorilor compușilor cancerigeni incluși în MON. Conceptul de coagulare avansată este asociat cu o înlăturare satisfăcătoare a turbidității concomitent cu înlăturarea MON. Aceste două obiective necesită modificarea condițiilor de coagulare: tipul de coagulant, doza de agent de coagulare, pH, alcalinitate, etc.

Coagularea avansată se definește drept strategia de coagulare legată de necesitatea înlăturării MON din apele naturale în prezența unei anumite alcalinității a acestor ape, prin mărirea dozei de agent de coagulare pentru forțarea formării prin hidroliză din sărurile de aluminiu a unor specii coagulante cu capacitate mărită de interacțiune cu componentele MON. Prin adaos mărit de agent de coagulare, pH-ul apei se reduce între 5-6. În acest domeniu de pH speciile hidrolizate care se formează din agentul de coagulare au eficiență mare de înlăturare MON.

În concluzie coagularea avansată are loc în condițiile corectării pH-ului, a alcalinității și la creșterea dozei de agent de coagulare. [125-134].

În legea propusă de USEPA 1999, pentru înlăturarea precursorilor compușilor cancerigeni, coagularea avansată este definită ca procesul cu adaos de doze în exces de agenți de coagulare pentru obținerea de eficiențe de reducere mai mari vs. eficiențele de reducere a acestora obținute în probe tratate prin procese convenționale. Pentru a determina condițiile de lucru la aplicarea procesului de coagulare avansată se procedează astfel:

1. se determină cantitatea TOC din influent. TOC servește ca parametru principal global de evaluare pentru precursorii identificați și neidentificați THM, HAA etc., din compoziția MON. Cantitatea TOC se corelează cu nivelul de alcalinitate permisă, conform prescripțiilor date în tabele - matrice. Coagularea avansată presupune doze mari de agent de coagulare care vor determina un consum ridicat de alcalinitate. Consumul alcalinității va determina în final o scădere avansată a pH-ul probei tratate. Sistemul nu are alternativă dacă nu corespunde matricei din tabel. De exemplu pentru

2. TOC < 2,0 mg/L apa tratată cu clor trebuie să conțină THM < 40 µg/L și HAA < 30 µg/L Dacă apa nu intră în criteriul 1 în aceste condiții atunci se apelează la JAR TEST pentru a determina înlăturarea TOC ce poate fi așteptată.
3. pe durata JAR TEST respectiv în etapa 2 se utilizează o doză de agent de coagulare pe bază de aluminiu sau alt coagulant echivalent în părți de câte 10 mg/l până la creșterea pH-ului la valoarea țintă, având în vedere alcalinitatea apei brute și măsura TOC din apa brută și din apa tratată. Alternative pentru etapa 2 în criteriul de eliminare TOC este stabilirea prin determinări practice a dozei de sulfat de aluminiu până când o doză parte de 10 mg/l nu descrește TOC mai puțin de 0,3 mg/l sau conform criteriului SUVA apa sedimentată are SUVA <2,0. [7,81].

Tabelul 3 este un tabel -matrice care prezintă capacitatea de înlăturare TOC din surse de ape naturale în funcție de alcalinitate, măsurată prin mg CaCO₃/l.

Se observă că:

1. Eficiența de reducere TOC scade la creșterea alcalinității,
2. Majorarea eficienței de reducere TOC la creșterea încărcării totale a apei,
3. Se obține eficiență de reducere TOC de maxim 50% pentru surse de apă ce conțin mai mult de 8 mg TOC/l și au alcalinitate mică între 0-60 mg CaCO₃/l,
4. O apă cu încărcare TOC mică între 2-4 mg/l și alcalinitate mai mare de 120 mgCaCO₃/l nu depășește eficiența de reducere a încărcării organice de 15%.

Tabelul 3.1. Eficiența de reducere TOC obținută în probe tratate prin coagulare avansată USEPA (Guidance Manual for Enhanced Coagulation and Precipitative Softening în 1999), [7,81, 194].

TOC din sursa de apă [mgC/l]	Alcalinitatea sursei de apă [mg/l] Ca(CO) ₃		
	0-60	60-120	> 120
	Eficiențe de reducere TOC%		
2-4	35	25	15
4-8	45	35	25
> 8	50	40	30

Din tabelul 3.1. se poate calcula necesarul de clor. De exemplu într-o apă caracterizată prin 3,5 mgC/l TOC și alcalinitate 8,5 mg/l CaCO₃ se obțin prin coagulare avansată eficiențe de reducere TOC de 25% deci în apă rămâne o cantitate de 2,6 mg/l TOC.

Conform raționamentului descris: TOC=3,5 (1 - 0,25) = 2,6 mgC/l [7].

Pentru a formula necesarul de agent de coagulare în coagularea avansată se pornește de la costul chimicalelor utilizate excesiv pentru a înlătura o parte cât mai mare din MON. USEPA recomandă pentru stabilirea dozei în exces de agent de coagulare care să fie aplicată în practică, teste prin metoda Jar Test efectuate cel puțin un sfert de an pe sursa de apă la care va fi aplicată. Testul se efectuează prin dozare gradată a câte 10 mg de agent de coagulare Fe sau Al/l pentru a scădea pH-ul până la valoarea dorită. Acest adaos variază însă cu alcalinitatea sursei de apă. Pentru alcalinitate de 0-60 mg/l CaCO₃, pH-ul necesar coagulării este de 5,6, pentru alcalinitate cuprinsă între 60-120 mg/l CaCO₃, pH-ul este 6,3, pentru intervalul de alcalinitate 120 - 240 mg/l CaCO₃, pH-ul este de 7 iar la alcalinități mai mari de 240 mg/l CaCO₃, pH-ul este 7,5.

Panta curbei $TOC=f(\text{doz\u0103 de coagulant})$ se schimb\u0103 c\u00e2nd se ob\u021bine o reducere mai mic\u0103 TOC de 0,3 mgC/10 mg coagulant.

Impactul datorat utiliz\u0103rii de exces de agen\u021bi de coagulare este studiat prin cantitatea de compu\u021bi anorganici, organici din apa brut\u0103 \u0219i tratat\u0103, gradul de coroziune, \u00e2nl\u0103turarea particulelor \u0219i a agen\u021bilor patogeni, dezinfec\u021bie, gestionare n\u0103moluri, recicl\u0103ri, \u00e2ntre\u021binere, etc. Pentru a limita efectele secundare nedorite la introducerea procesului de coagulare avansat\u0103 ghidul Guidance Manual for Enhanced Coagulation and Precipitative Softening 1999, USEPA recomand\u0103 limite pentru cantit\u0103\u021bile de coagulan\u021bi maxime ad\u0103ugate la tratarea sursei de ap\u0103 prezentate \u00een tabelul 3.2 [29,81,110].

Tabelul 3.2. Limite recomandate de USEPA pentru cantit\u0103\u021bile de coagulant utilizate pentru tratamentul apei \u00een scop potabil (Guidance Manual for Enhanced Coagulation and Precipitative Softening 1999, USEPA) [81].

Agent chimic	Cantitate maxim\u0103 [mg/l]
Sulfat de aluminiu	150
Sulfat feric	200-600
Clorur\u0103 feric\u0103	141-250
Acid sulfuric	50
Policlorur\u0103 bazic\u0103 de aluminiu	100-454

Procedeul de coagulare avansat\u0103 are perspective de aplicare \u00een diferite sta\u021bii de tratare a surselor de ap\u0103. \u00een acest context modelele de coagulare avansat\u0103 dezvoltate au luat \u00een considerare pe l\u00e2ng\u0103 mecanismul de neutralizare de sarcin\u0103 \u0219i de adsorb\u021bie \u0219i alte mecanisme. De exemplu la pH acid (care se utilizeaz\u0103 pentru coagularea avansat\u0103) speciile de Al sunt \u00eenc\u0103rcate pozitiv deci MON cu sarcini negative sunt adsorbite prin interac\u021biuni electrostatice. Alte modele includ \u0219i scurta adsorb\u021bie a unor compu\u021bi DOC mai pu\u021bin capabili de adsorb\u021bie care formeaz\u0103 agregate nestabile ce nu pot fi \u00e2nl\u0103turate prin coagulare. Pentru materialele adsorbabile pe flocculele formate sau \u00een curs de formare, adsorb\u021bia poate fi descris\u0103 prin izoterme Langmuir [112, 126].

3.4. Condi\u021bii opera\u021bionale ale coagul\u0103rii

3.4.1. Alegerea coagulantului

\u00een coagularea apelor de suprafa\u021b\u0103, eficien\u021ba coagulantului se determin\u0103 folosind metoda Jar Test, \u00een care se testeaz\u0103 eficien\u021ba tipului de agent de coagulare \u00een paralel cu doza de coagulant, pH, etc. Parametrul prin care se caracterizeaz\u0103

rapid eficiența de proces în proba tratată este turbiditatea reziduală măsurată după perioadele specifice de floculare și sedimentare.

Reacțiile din procesul de coagulare decurg în perioada scurtă a etapei de agitare rapidă, dar ele continuă și pot ajunge să se finalizeze și în etapa ulterioară. Coagularea influențează efectiv și eficiența etapelor ulterioare: sedimentare, filtrare etc. [127-132].

Coagularea se realizează prin adaosul de specii coagulante care destabilizează coloizii din apa brută. Cei mai folosiți agenți de coagulare provin din săruri de metale Al^{3+} și Fe^{3+} . La introducerea în sursa de tratat speciile formate prin hidroliză declanșează mecanismele enumerate. În tratarea apelor de suprafață utilizarea agenților de coagulare determină înlăturarea particulelor coloidale și dizolvate, induce formarea de agregate și impune filtrarea [133-137].

Chimia agenților de coagulare cu formare de specii metalice hidrolizate multivalente în soluție este deosebit de complexă. Eficiența de coagulare crește pentru cationii $Ce < Al < Fe < In$, fapt corelat cu aciditatea cationilor hidratați. În particular comportarea ionului de cesiu indică legarea și/sau rearanjarea speciilor adsorbite pe suprafață. Forțele dintre coloizii pereche sunt rezultatul forțelor de atracție indusă de sulfat și a interacțiunii speciilor polinucleare de metal cu suprafața particulelor [82]. În majoritatea cazurilor se raportează o eficiență de reducere MON mărită asociată cu sărurile ferice. Prin inconvenientul introdus de agenții de coagulare pe bază de fier, de colorare a probei tratate, procesul de coagulare cu acest tip de coagulant necesită completarea cu procedee de separare prin membrane a compușilor colorați [138-142].

3.4.1.1. Coagulanți clasici

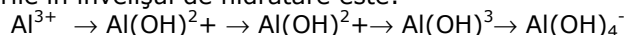
În mod obișnuit coagulanții convenționali utilizați în tratarea apei în scop potabil includ: sulfatul de aluminiu, aluminatul de sodiu, clorura ferică, sulfatul feric, etc.

Agentul de coagulare determină formarea unor centre de agregare sau microagregate/microflocule care se unesc apoi formând macroagregate sau microflocule. Acestea, mai voluminoase și mai grele vor sedimenta limpezind apa. În procesul de coagulare, MON este înlăturată cu eficiențe de proces variabile care depind de caracteristicile fizico-chimice ale apei, de condițiile de operare și de natura coagulantului. Dacă turbiditatea apei este suficientă procesul de coagulare este guvernat în general de aceasta, iar dacă turbiditatea apei nu este suficientă, doza de coagulant este guvernată de concentrația și compoziția MON. Pentru apele cu turbiditate mică este esențial să se producă centre de coagulare sau microagregate și această situație poate fi determinată în diferite moduri ca de exemplu suplimentarea ei prin însăși o doză mărită de coagulant (variantele coagulării avansate), adaos de var, etc. Dar aceste suplimente de turbiditate aduc fiecare câte un neajuns, care uneori face ca adjuvantul de turbiditate ales să fie refuzat de tehnolog.

Alegerea coagulantului este hotărâtoare deoarece prin reacția de hidroliză a coagulantului clasic se formează specii chimice care au cel mai important rol în destabilizarea și agregarea particulelor suspendate și în înlăturarea materiilor organice. După adăugarea coagulantului în apa de tratat acesta este diluat și trece printr-o succesiune de etape de hidroliză, polimerizare, agregare și precipitare, fiecare din aceste etape cu rol bine determinat în înlăturarea unei fracțiuni MON.

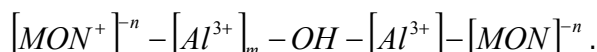
Se apreciază că la dozarea $AlCl_3$ sau sulfatul de aluminiu în apă, specia predominantă, Al monomeric, care determină coagularea este subiectul unui lanț întreg de hidrolize care au loc la introducerea agentului de coagulare în apă. Se pot forma însă și specii precum: dimeri, trimeri etc. care tind spre forma finală de hidroxid amorf solid. Acesta este de fapt precursorul microcentrelor de coagulare necesare în proces [144-156].

Hidroliza este adesea reprezentată de înlocuirea secvențială a moleculelor de apă cu ioni hidroxil, dar poate fi de asemenea considerată ca o deprotonare progresivă a moleculelor de apă din învelișul ionului. O reprezentare schematică privind modificările în învelișul de hidratare este:



Secvențe similare pot fi descrise și în cazul sărurilor de fier. Hidroxidul de fier format este mai puțin solubil decât hidroxidul de aluminiu [140-143].

La pH=2 materia organică (acizii organici naturali sunt în formă predominant protonată) reacționează cu speciile pozitive de aluminiu. Formele deprotonate apar însă la pH=4 când în continuare au loc reacții de neutralizare cu Al^{3+} sau alte specii de săruri pozitive de aluminiu. Formele deprotonate ale MON predomină la pH mai mare de 5,5. La acest pH sărurile de aluminiu sunt hidrolizate și legăturile între MON și Al^{3+} se fac prin intercalarea grupelor -OH de forma:



3.4.1.2. Coagulanți agenți de coagulare preformați

Coagulanții obținuți prin polimerizarea sărurilor de aluminiu și fier [149-158] sunt utilizați în mod frecvent în tratarea apelor datorită avantajului lor privind un domeniu larg de aplicabilitate pentru domenii mai mari de temperatură și pH în care aceștia sunt eficienți. Alte avantaje datorate utilizării acestor agenți de coagulare sunt o capacitate ridicată de neutralizare de sarcină și un consum redus de alcalinitate. Înălțurarea materiei organice naturale dizolvate prin diferite doze de coagulanți trebuie înțeleasă având în vedere complexitatea MON dizolvate și a diversității speciilor prezente în agentul de coagulare prehidrolizat pe bază de aluminiu. Formele polimerizate de aluminiu așa precum policlorura bazică de aluminiu poate fi utilizată ca un coagulant primar în special în ape cu turbiditate mică și acest agent de coagulare poate fi tot atât de eficient ca și sărurile de aluminiu și fier pentru înălțurarea MON în condiții similare.

Așa cum se cunoaște mecanismul de producere a speciilor monomere, se știe și faptul, că aceste metale trivalente de aluminiu și fier pot forma un număr mare de specii polinucleare. Sunt cunoscute constantele de formare pentru dimeri și trimeri. Pentru aluminiu și fier sunt date în tabele și speciile $Al_2(OH)_2^{4+}$ și $Al_3(OH)_4^{5+}$. Specii polimere precum $Al_6(OH)_{12}^{6+}$ sunt forme intermediare de conversie a sărurilor solubile în precipitate solide. Se știe că aceste procese de hidroliză-precipitare pot fi în echilibru. Un produs al hidrolizei este și polimerul $Al_{13}O_4(OH)_{24}^+$, denumit Al_{13} care poate fi obținut prin neutralizare controlată a sărurilor de aluminiu în soluție. Structura Keggin a polimerului Al_{13} conferă proprietăți speciale acestui polimer, deoarece el poate capta în spațiile goale formate prin amplasarea spațială a poliedrelor constitutive ale unor molecule sau ioni străini. O hidroliză avansată determină polimerizarea aluminiului sub forme condensate de inele hexametrice ca de exemplu dimerul sau trimerul speciei Al_{13} . Producții bazați pe hidroliza aluminiului sunt utilizați în tratarea apei și sunt

cunoscuți sub denumirea de săruri bazice polinucleare, de aluminiu. Ei conțin o proporție mare de aluminiu polimerizat. Dimensiunea polimerului Al_{13} este de 1 nm iar a dimerului Al_{13} de 2 nm. Prin polimerizare avansată, hidroxidul de aluminiu poate ajunge până la geluri, specii cu dimensiuni de 28 nm. În mod similar se formează sărurile bazice polinucleare de fier. La adăosul sărurilor simple în apa de tratat se produce diluție și reacții de hidroliză care eliberează ioni de H^+ , aceștia reacționează cu alcalinitatea prin speciile prezente. Gradul prin care ionii H^+ rezultați la hidroliză sunt preneutralizați este numită bazicitate. Bazicitatea B este dată de $100/3 \times [OH^-]/[H^+]$, unde raportul $[OH^-]/[Al]$ este raportul molar dintre concentrația molară de OH și cantitatea totală de metal. De exemplu pentru compusul $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$ se calculează:

$$[24 + (4 \times 2)]/13 = 2,46. B = 100/3 \times 2,46 = 82\%$$

Într-o soluție de PCBA cu o concentrație de 0,1 mol/l și $B=2,5$, concentrația Al_{13} este de aproximativ 75%. La scăderea bazicității $B=2,0$, concentrația Al_{13} scade la 70%, la aceeași concentrație a aluminiului total. Pentru o bazicitate $B = OH/Al = 1,5$ concentrația Al scade la 50%. Odată cu scăderea Al_{13} crește concentrația speciilor cu grad de polimerizare mai mic. PCBA. După diluția unei soluții mai concentrate de PCBA concentrația în fracțiunea Al_{13} crește în timp în toate soluțiile analizate.

În soluții de PCBA cantitatea de specii de aluminiu cu grad de polimerizare scăzut descrește odată cu descreșterea concentrației soluției. În concluzie efectul concentrației de Al asupra concentrației produșilor de hidroliză, în domeniul de concentrație 0,5 – 2 mol/l în soluții parțial neutralizate, este semnificativ. Valoarea pH-ului soluției joacă de asemenea un rol important. Formarea și stabilizarea polimerului Al_{13} este radical influențată de pH, de concentrația totală de aluminiu și de raportul molar OH/Al. Mecanismul de hidroliză pentru aluminiu la o concentrație mare de aluminiu neutralizată la adăugarea de bază (NaOH), este diferit de mecanismul de hidroliză care are loc la concentrații mici de aluminiu total în soluție. Astfel în soluția de PCBA vor exista specii polimerizate cu grade diferite de polimerizare.

În produsele comerciale bazicitatea variază de la 10 la 83%. O valoare mai mare de 75% este foarte greu de obținut la produsele comerciale deoarece metalul începe să precipite ca hidroxid. Evitarea formării de precipitat se realizează prin exces de anion de exemplu Cl^- sau SO_4^{2-} , anioni care tind să destabilizeze sarcinile pozitive polinucleare și produșii de hidroliză microcristalini.

Luând în discuție policlorura bazică de aluminiu –PCBA–, aceasta acționează mai eficient și are un preț de cost mai mic decât alți agenți de coagulare. În plus prezintă o sarcină mare, pozitivă a speciei coagulante. $[AlO_4 Al_{12}(OH)_{24}[H_2O]_{12}]^{7+}$ care este mai eficientă în neutralizarea sarcinilor negative ale coloizilor și MON dizolvate.

Rezultatele publicate, referitoare la eficiența PCBA în eliminarea MON solubile sunt legate direct de caracteristicile surselor de apă tratate. În unele cazuri se obțin eficiențe mai bune de reducere MON în probe tratate cu PCBA vs. eficiențele de reducere obținute prin utilizarea sărurilor simple de aluminiu. Se raportează cazuri când eficiența de reducere MON în probe tratate cu PCBA este mai redusă vs. eficiența de reducere obținută cu agenții clasici [147-150].

Fracțiunea ușor de înlăturat cu sulfat de aluminiu este fracțiunea hidrofobă pentru care eficiența de reducere este de 95% față de eficiența de reducere a fracțiunii hidrofile de 65% [110-111].

Fracțiunile neutre sunt mai recalcitrante la coagularea cu sulfat de aluminiu. Se raportează eficiențe de reducere de 44% și 52% pentru fracțiunea neutru-

hidrofilă respectiv neutru-hidrofobă. Eficiența de reducere pentru fracțiunea hidrofobă bazică este de 68% [157-163].

Unii cercetători relatează că PCBA are capacitatea de a precipita acizii fulvici într-un domeniu bine stabilit de pH, fiind un agent de coagulare mai bun decât sulfatul de aluminiu. Aceste rezultate, aparent contradictorii rezultă din faptul că MON este foarte diferită de la o sursă de apă la alta. Astfel, unele rezultate arată că speciile hidrolizate de aluminiu la concentrații mici leagă selectiv grupe carboxilice până la pH = 6, iar la pH = 8 leagă grupe fenolice. De asemenea, doza optimă sugerează o interdependență între viteza de coliziune a coloizilor humici cu speciile de coagulante și viteza de reconformare a materialului organic. Astfel pentru o viteză de coliziune dată, SH cu masă moleculară mare, se reorganizează mai ușor decât în cazul SH cu masă moleculară mică [110-111].

În general prin utilizarea coagulanților clasici are loc o succesiune de procese care pot fi luate în considera pentru a explica fenomenele de coagulare:

-Varianta 1: comprimarea dublului strat electric al particulelor coloidale, neutralizare de sarcină și legături adsorptive prin intermediul sarcinilor pozitive a MON sau

-Varianta 2: precipitare, neutralizare de sarcină, înglobare în agregate formate a MON și antrenarea impurităților prin precipitarea speciilor hidrolizate.

Prin utilizarea agenților de coagulare cu polimeri de aluminiu, PCBA, procesele au loc atât succesiv cât și concomitent datorită stabilității speciilor de hidroliză preformate [103].

La introducerea agentului de coagulare clasic pot fi prezente in-situ, polimerizări ale speciilor $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, doar că gradul de polimerizare atins este incomparabil mai mic decât cel din PCBA.

Una dintre variantele expuse predomină. Aceasta depinde atât de tipul de coagulant, de sursa de apă tratată, de modul de adăugare a coagulanților etc.

Deocamdată sunt puține informații cu privire la hidroliza/precipitarea speciilor polimere de aluminiu în apa tratată, în procesul de floclulare. Se studiază speciile chimice a celor doi agenți de coagulare sulfatul de aluminiu și PCBA pe durata coagulării. Rezultatele arată că faza solidă provenită prin hidroliza celor doi agenți este diferită [91,103-104]. S-a constatat că faza solidă care rezultă din sulfatul de aluminiu utilizat ca agent de coagulare are structură amorfă și precipitatul rezultat din PCBA are o structură polimerică micelară. Hidroliza /precipitarea agenților de coagulare a aluminiului Al_{13} depind de tipul de coagulant, pH-ul apei, doza utilizată etc. Coagulanții hidrolizează și precipită mai repede în soluții neutre și slab alcaline. pH-ul optim pentru formarea precipitatului hidrolizatelor este de 6,5-7,5 pentru clorură de aluminiu, 8,5 – 9,5 pentru Al_{13} și de 7,5-0,5 pentru Al_{30} . Odată cu creșterea dozei, viteza de formare a precipitatelor crește și perioada de inducție scade [111]. Prin prezența MON se complică procesul de coagulare deoarece MON are structură complexă cu o mare încărcare negativă și compuși cu greutatea moleculară diferite.

Numeroase metode fizice și chimice au fost aplicate pentru monitorizarea procesului de hidroliză /polimerizare cu urmărirea speciilor polimere din PCBA. Performanța coagulantului este dată de specia prezentă pe durata procesului de coagulare. Cu reactivul feron se poate determina specia de aluminiu care în condițiile de tratare a apei este în concentrații în domeniul submilimolar 10⁻⁴ -10⁻⁵. Metoda se bazează pe diferența cineticii reacțiilor între feron (8 hidroxi-7-iodo-chinolin sulfonic acid) cu speciile hidrolizate, acestea fiind divizate în trei grupe cu grad mic, grad mediu și grad înalt de polimerizare. Diluția are un efect mic asupra distribuției speciilor PCBA după dozare în apa de tratat în domeniul de diluție 200-

2000 de ori, deci alcalinitatea apei nu se modifică și pH-ul coagulantului nu are efect semnificativ pentru a transforma speciile de PCBA. Speciile polimerice și coloidale din PCBA sunt stabile.

O valoare mare OH/Al indică puține specii cu grad de polimerizare mic și determină un agent de coagulare stabil după dozare [150-162].

3.4.1.3. Performanțele coagulării cu săruri simple și prepolimerizate

Înlăturarea MON este afectată de cinetica hidrolizei coagulantului și reacția produșilor de hidroliză cu impuritățile. Polimerii și precipitatul formați in-situ la adaosul sării simple de agent de coagulare pot avea ca etapă intermediară dimerizarea iar dimerizarea se poate întâmpla să aibă aceeași viteză ca și precipitarea sau polimerizarea. Mulți cercetători estimează că dimerizarea are o constantă de viteză de 10^{-2} - 10^{-3} m.s⁻¹ în apă la 25°C când Al³⁺ formează specii monomere: Al(OH)₂⁺, Al(OH)₂⁺, Al(OH)₄⁻. Acest rezultat este confirmat de faptul că dimerizarea poate avea loc parțial, în timp foarte scurt de o secundă [163-167].

Se pune indirect în evidență faptul că reacția de complexare a MON cu monomeri de Al se produce cu viteze scăzute vs. viteza de complexare a formei înalt polimerice Al₁₃. Un alt exemplu sunt procesele rapide de adsorbție și de stabilizare între polimerii Al₁₃ și particule anorganice, precum și procesele de destabilizare a MON datorat speciei Al₁₃. Din aceste procese rapide rezultă particule pregătite pentru agregare care formează ulterior flocule mari cu capacitate de sedimentare.

Formarea floculelor mari sedimentabile este etapa determinantă de viteză la coagularea cu specii Al₁₃ și ea este dependentă de frecvența coliziunii și eficiența coliziunii particulelor. Creșterea dozei la utilizarea ca agent de coagulare a Al₁₃, determină mărirea eficienței la coliziunea microfloculelor și comprimarea timpului de sedimentare a floculelor. În cazul în care doza de agent de coagulare Al₁₃ nu se poate majora pentru a urgenta sedimentarea floculelor se recomandă filtrarea microagregatelor remanente.

Speciile de aluminiu mono-, di- și trimere sunt polimeri mici. Dacă ei complexează cu MON este nevoie de cantități foarte mari pentru a interacționa cu grupe funcționale MON, iar produsul interacțiunii lor nu poate duce la formarea de flocule sedimentabile. Complexul MON-Al format la utilizarea ca agent de coagulare a sulfatului de aluminiu, este solubil. Rolul complexării în coagulare nu este încă pe deplin elucidat. Prin creșterea dozei de coagulant cantitatea de complex format se mărește și complexul MON-Al participă la reacțiile viitoare de hidroliză și polimerizare a aluminiului și în consecință cantitatea reziduală de DOC și aluminiu dizolvat descrește, la creșterea dozei. În paralel însă, reacția de complexare reduce treptat încărcarea negativă a compușilor DOC ceea ce creează avantaje privind coliziunea, frecvența și eficiența ei. Această abilitate mărită pentru complexarea speciilor cu grad de polimerizare mic ale aluminiului, se datorează repartizării sarcinii electrice pe un volum mic.

Dezavantajul este că reacția solicită mai puțin compus solubil DOC decât Al₁₃ care prezintă o densitate de sarcină mai mică însă repartizată pe o suprafață mai mare, cu capacitate mai mare de a lega compușii DOC cu grupări negative [168-172].

Speciile mediu polimerizate sunt polimeri de aluminiu ce se pot forma și pe durata hidrolizei aluminiului. Al₁₃ este reprezentantul fracției mediu polimerizate. Al₁₃ este un cluster cu 7 sarcini pozitive, el fiind un agent de neutralizare pentru

sarcini negative, cu capacitate mare de acțiune dar și un polimer care acționează ca suport de nucleație pentru a se forma flocule cu MON solubilă. Rezultatul final este de producere de coloizi și precipitate eficiente în succesiunea de procese ale coagulării. Dacă PCBA are o bazicitate ridicată conține cantități tot mai mari de Al_{13} și de asemenea și un PZ ridicat în valoare absolută. Astfel, el participă activ prin mai multe căi la înlăturarea MON. Speciile solide de aluminiu reprezintă polimeri mari formați pe parcursul hidrolizei aluminiului. Aceste specii conțin încă sarcini negative pe suprafața lor și pot adsorbi cu ușurință compuși coloidalii sau MON din sursa de apă tratată. Greutatea polimerilor este mare. Acest tip de polimeri, cu grad ridicat de polimerizare poate precipita cu ușurință în procesul de coagulare când pe traseul descendent adsoarbe particule fine și substanța dizolvată DOC. El poate prelua în cădere chiar și particule mai mari de DOC. Când agentul de coagulare conține o cantitate mare de polimeri cu grad ridicat de polimerizare, atunci înlăturarea particulelor încărcate electric este scăzută. În literatură sunt citate situații în care speciile instabile de aluminiu cu grad redus de polimerizare se transformă la adăugarea coagulantului în apa de tratat în specii polimerizate și apoi în precipitate amorfe. Aceste transformări au loc în timp și depind de condițiile de reacție, în special de pH, condiții care pot facilita creșterea floculelor și prinderea materiei Al-MON în aceste flocule, făcând mai ușoară separarea lor datorită formării flocoanelor sedimentabile [140, 152].

3.4.1.4. Adjuvanți de coagulare

Utilizarea de adjuvanți de coagulare poate reduce încărcarea apelor naturale când sunt adăugați în etapa de coagulare ca adaos la agenții de coagulare clasici sau preformați. Numeroase studii se efectuează în scopul urmăririi eficienței de reducere a MON la adaos de zeoliți naturali. Zeoliții naturali sunt utilizați ca adjuvanți de coagulare, ca atare sau modificali. Zeolitul natural de tip clinoptilolit, reprezintă unul din speciile indigene reprezentative pentru țara noastră.

El se caracterizează prin structură lamelar prismatică, cristalizat în sistem monoclin. O trăsătură majoră este înlănțuirea de 4-5 tetraedre care avantajează clivajul materialului. Între straturi se deschid canale de 8-10 tetraedre, cu goluri de $7,9 \times 3,5 \text{ \AA}$ și de $4,4 \times 3 \text{ \AA}$. Raportul Si/Al este de 2,7-5,3 iar cationii interschimbabili sunt potasiu, sodiu și calciu. Materialul suportat este alcătuit din săruri polinucleare de Al care permit încastrarea parțială în golurile clinoptilolitului. Astfel tuful clinoptilolitic suportat sau tuf-Alm joacă un rol dublu când este utilizat ca adjuvant de coagulare atât prin proprietățile sale de centri minerali adsorbtivi, cât și prin terminațiile Al pozitive care pot atrage specii chimice pozitive. În aceste 2 moduri materialul suportat participă atât la mărirea numărului de microflocule formate cât și la asigurarea unei densități mărite de agregate care vor fi expuse coliziunilor [173-184].

3.4.2. Efectul pH-ul și dozei de agent de coagulare

Cel mai important parametru cu implicare directă în performanțele procesului de tratare a surselor de apă este pH-ul la care se efectuează coagularea. pH-ul procesului de coagulare este influențat de:

- sarcina suprafeței coloizilor,
- încărcarea electrică a grupelor funcționale ale MON,

- sarcina speciilor de coagulant dizolvate,
- sarcina de suprafață a flocculelor,
- solubilitatea coagulantului,
- alcalinitatea [172-175].

Alcalinitatea se referă la capacitatea de neutralizare a speciilor acide MON din apă, un indicator general al capacității de tamponare a apei. Între alcalinitate și pH există o relație bine definită: o alcalinitate mare a apei determină un pH mare. Agenții de coagulare pe bază de metale polivalente au caracter acid și adaosul de coagulant consumă alcalinitate. Pentru ape cu alcalinitate mică adaosul de coagulant poate să consume toată alcalinitatea disponibilă, cu efecte de scădere a pH-ului la valori mai mici decât necesare tratamentului. O alcalinitate mare a apei (capacitate mare de tamponare) necesită un adaos ridicat de coagulant pentru a coborâ pH-ul la valori adecvate pentru procesul de coagulare. Clorura ferică și sulfatul de aluminiu sunt mai acide decât la PBCA și drept consecință vor determina un consum mare al alcalinității din sursa de apă după adăugare. Pentru agentul de coagulare cu conținut de specii înalt polimerizate, PCBA, consumul de alcalinitate este legat de bazicitatea acesteia, B. O policlorură bazică de aluminiu înalt bazică a consumat puțină alcalinitate, mai mică decât una medie, prin ajustarea pH-ului și a dozei optime în reducerea MON, a turbidității, etc. [187-188].

pH-ul optim de coagulare pentru sursele de apă este: pH= 6-7. La aceste valori de pH se asigură condițiile de formare a flocculelor cu încărcare electrică mică. Studiile efectuate pentru determinarea unor intervale optime de pH în procesul de coagulare a surselor de apă prezintă comparativ performanțele procedurii de proces în cazul în care se utilizează agenți de coagulare pe bază pe săruri de Fe(III) la **pH=4,5-5,5** vs. cazul în care se utilizează agenți de coagulare pe bază de săruri de Al(III) la **pH=5-6**. Comparând eficiențele de reducere a materiei organice se constată o dependență între pH, tipul de coagulant și doza optimă și eficiența de reducere a MON [96,101,188-190].

S-au observat dependențe clare între concentrația și compoziția MON exprimate în termeni de masă moleculară, solubilitate, hidrofobie/hidrofilie, densitate de sarcină și compoziția grupelor funcționale și doza optimă de agent de coagulare respectiv în rezultatele procesului de coagulare.

Practic se observă patru domenii caracteristice dozei agentului de coagulare:

Domeniu 1 caracterizat printr-o doză mică, insuficientă de coagulant când rămân particule cu sarcină preponderent negativă, sub forma unui sistem coloidal rezidual stabil în proba tratată;

Domeniu 2 caracterizat prin doză suficientă de coagulant pentru a determina neutralizare de sarcină, agregarea microfloculelor și limpezirea prin sedimentarea microfloculelor sedimentabile;

Domeniu 3 caracterizat printr-o doză mare care realizează neutralizarea și apoi restabilirea sistemului coloidal cu sarcini cu semn opus, pozitiv, sistem coloidal rezidual în proba tratată;

Domeniu 4 caracterizat printr-o doză prea mare care determină agregarea microfloculelor și limpezirea prin sedimentarea microfloculelor sedimentabile dar prezintă riscul ca în proba tratată să se regăsească o cantitate mare de metal rezidual [7, 81-82].

Doza optimă este definită ca doza de coagulant la care are loc o înlăturare maximă de particule și TOC, la un conținut minim de Al dizolvat rezidual în proba tratată. Doza suficientă este cea care asigură o înlăturare maximă de TOC până la punctul de refacere a sistemului coloidal. Pentru a determina doza optimă se utilizează ca parametri indicatori, parametri convenționali: turbiditate, CCOMn,

culoare, parametri indicatori neconvenționali: parametri spectrofotometrici, respectiv absorbanțe UV la diferite lungimi de undă. Măsurătorile se efectuează rapid, ușor și pe perioada determinării nu au loc transformări care să afecteze calitatea analizei. Probele se citesc înainte de clorurare deoarece aceasta poate reduce TOC dar nu și THM [73]. Alt parametru utilizat în practică pentru evaluarea eficienței coagulării este SUVA.

Pentru majoritatea apelor, sulfatul de aluminiu, clorura ferică și PCBA realizează o eficiență de reducere similară pentru TOC, dacă sunt utilizate la pH-uri adecvate. Înlăturarea MON este mai redusă la un pH mare pentru toți coagulanții. Pe de altă parte un pH scăzut asigură în general randamente mai bune de înlăturare MON, dar apare necesitatea de a corecta apa la pH-ul stabilit prin norme standardizate.

Doza necesară pentru înlăturarea MON crește la descreșterea temperaturii apei.

Dacă o apă conține particule anorganice de exemplu de argilă atunci este nevoie pentru 1 mg argilă încărcată negativ de 0,3 micro eq /l pentru neutralizare. Pentru o apă ce conține 1 mg C/l TOC din care 50% materie humică, este nevoie de 15 micro eq/l sarcină de neutralizare deci de 50 de ori mai mare decât pentru particule anorganice.

Doza de coagulant trebuie să satisfacă atât neutralizarea cerută de MON cât și cea cerută de materialul anorganic.

Unii cercetători au stabilit limite de doze de agent de coagulare necesare unei eficiente de reducere corespunzătoare a materiei organice, evaluată prin parametrul TOC. Se raportează că pentru apele studiate doza de aluminiu necesară reducerii TOC a fost de 0,5 – 0,8 mg Al/mg TOC ceea ce confirmă previziunile prevăzute de Edzwald și colab [82]. Un control riguros al dozei de coagulant și al pH-ului sunt cele mai importante operații din coagulare [75-97].

În cercetările efectuate se arată că în perioadele de toamnă și iarnă se pot înregistra în apele de suprafață creșteri ale nivelului concentrației de carbon organic dizolvat fapt ce trebuie luat în considerare la tratarea sursei de apă. Doza de coagulant trebuie majorată pentru a putea înlătura produșii nedoritiți, precursori ai THM și HAA rezultați la dezinfectia apelor. Modificările de compoziție a MON în diferite perioade ale anului au fost înregistrate în special: pentru acizii fulvici. Concentrația fracțiunii FA crește cu 36% în luna septembrie și în luna noiembrie cu 61% față de valorile obișnuite. Prin urmare crește și densitatea de sarcină. Dacă SH din apa brută conține o fracțiune de materie organică hidrofilă atunci densitatea de sarcină va deveni < 0,06 Meq/g carbon organic dizolvat. O densitate neglijabilă a materiei hidrofile indică o interacțiune redusă cu agenții de coagulare și eficiență de reducere scăzută în procesul de coagulare convențională [47].

În tabelul 3.4 sunt prezentate exemple de eficiență de reducere DOC obținute pentru surse de apă de suprafață, prin procese de coagulare cu diferiți agenți de coagulare [45].

Tabelul 3.4. Exemple de eficiență de reducere DOC din surse de apă prin procese de tratare.

Metoda	Agentul de coagulare	Înlăturare DOC [%]
Coagulare	Sulfat de aluminiu	10 – 40
	Clorură ferică	40 – 60
	PACI	20 – 40

3.4.3. Importanța amestecării

Procesul de coagulare cuprinde 2 etape importante ale agitării/amestecării speciilor prezente în probă:

1. Agitarea/amestecarea rapidă;
2. Agitarea/amestecarea lentă;

Agitarea/amestecarea rapidă

Amestecarea rapidă în coagulare este deosebit de importantă deoarece realizează contactul dintre speciile de agent de coagulare și componente MON. Se recomandă ca gradientul de viteză în această etapă să fie minim 1500 s^{-1} . Formarea speciilor coagulante și destabilizarea particulelor are loc în etapa de amestecare rapidă. La inițierea procesului de hidroliză a coagulantului în apă și debutul formării flocculelor și dezvoltarea lor sunt prezente în apă specii de aluminiu cu viață scurtă. Urmează ca din aceste specii să se formeze polimeri cu diferite grade de polimerizare de la specii solubile la precipitate de metale.

Unele specii cu viață scurtă, de câteva secundă, cu sarcină pozitivă sunt capabile să destabilizeze dispersia și să adsorbă MON pe suprafața lor.

Tot atunci începe și coliziunea particulelor dar aceasta se finalizează în etapa de agitare lentă, prin procese de flocculare.

Agitarea/amestecarea lentă

Intensitatea amestecării are efect semnificativ în mecanismele ulterioare de exemplu în procese de adsorbție, coagulare prin antrenare de particule (sweep coagulation) în sedimentare, etc. Legătura între particule, soli suspensionali și hidroxidul metalic (solul de hidroxil poate fi realizat de către specii cu viață scurtă) se realizează în etapa lentă a amestecării. Aceste specii care acționează în etapa lentă asupra unor componente MON depind de amestecarea rapidă și de contactul impus dintre particule. De condițiile tehnice depinde formarea microflocculelor, apoi a macroflocculelor și în final sedimentarea lor și limpezirea apei [184-187].

3.3.4. Cantitatea de metal rezidual

Cantitatea de metal rezidual este determinată adesea de dozele necesare pentru a obține o apă tratată la nivelul standardelor. Variațiile sezonale ale MON analizate pe o perioadă de 8 ani arată că DOC prezintă în apa brută variații mari de compoziție și concentrație, cu rol hotărâtor în determinarea dozei optime și implicit în concentrația reziduală de agent de coagulare în proba tratată. Când raportul masic sulfat de aluminiu/DOC a fost mai mic decât 7 cantitatea de coagulant adăugată a fost insuficientă și a rezultat un material coloidal preponderant organic fără consistență necesară adusă de prezența materiei anorganice și a speciei metalice. În concluzie și cantitatea de Al rezidual din apa tratată crește în aceste condiții, în care probele tratate prezintă turbiditate reziduală minimă conform normelor standardizate. De aici concluzia că doza de agent de coagulare este foarte importantă în asigurarea concentrației minime de metal rezidual în probele tratate. Testele Jar Test au arătat că un raport sulfat de aluminiu/DOC de cel puțin 7,4, poate menține în operațiile de tratare uzuală a apei un conținut de aluminiu rezidual mai mic de 0,1 micrograme/l. Pentru rapoarte mici sulfat de aluminiu/DOC de 1 – 3,7 – 5,3 speciile de aluminiului din apa filtrată au fost sub formă de specii/forme solubile. S-a ajuns la concluzia că o doză minimă de aluminiu de ordinul 20-40 mmol $\text{Al}_{13}^{+}/\text{g DOC}$ (sau 0,54 – 0,108 mg Al/mg DOC) ar determina

reacții complexe de legare a materiei organice și procese de neutralizare de sarcină cu un rezultat așteptat. Cantitatea de Al rezidual este minimă în proba tratată [185-192].

Coagularea cu speciile de aluminiu, caracteristice agenților clasici și prehidrolizați, are loc în condiții de temperatură ridicată a sursei de apă în timp mai mic de 6 secunde, pe când în condiții de temperatură mai scăzută a sursei de apă procesele decurg în perioade de timp mai mare de 6 secunde [193-202].

4. MODUL DE LUCRU, MATERIALE ȘI METODE UTILIZATE

4.1. Motivația, scopul și principalele obiective ale tezei

Substanțele organice, MON sunt componenta majoră din sursele de apă naturală. Acestea derivă din soluri sau ape naturale și sedimente și se formează prin procese chimice și biologice de descompunere a materiei vegetale. Substanțele humice sunt compuși cu masă moleculară diferită, iar sarcina lor totală este determinată de numărul de grupe funcționale carboxili și fenoli. Substanțele humice pot fi pe bază de compuși organici aromatici și/sau alifatici și pot avea segmente cu caracter hidrofil și/sau hidrofob. Ele pot persista în ape zeci de ani. Substanțele humice pot afecta calitatea apei sub diferite aspecte: culoare, miros, prezența metalelor, dar cel mai important este faptul că sunt precursori ai trihalometanilor THM (cloroform, diclorbromometan, dibromoclorometan, bromoform), compușilor haloacetici HAA (compuși ai acidului acetic cu clor și/sau brom), formați în procesul de dezinfectie a apei. Clorinarea garantează securitatea apei potabile dar utilizarea clorului la dezinfectia ei produce cantități variate de THM și HAA.

Un concept nou de evaluare a încărcării organice a apei este absorbanta specifică în UV, la lungime de undă 254, parametru considerat ca indicator operațional. Acesta stă la baza unui alt parametru, *absorbanta specifică, SUVA*, reprezentat de raportul: absorbanta la λ 254 [m^{-1}] /DOC [mgC/l]. Absorbanta A254 și DOC reprezintă cantitatea de substanță organică dizolvată și se măsoară în proba de apă filtrată prin filtru de 0,45 μm . În funcție de valoarea SUVA, se poate aprecia eficiența procesului de coagulare referitor la reducerea TOC și DOC.

Înlăturarea materiei organice naturale (MON) din apele de suprafață poate fi obținută prin coagulare cu săruri de aluminiu.

Eficiența de proces este variabilă și depinde de caracteristicile fizico-chimice ale apei, de condițiile de operare și de natura coagulantului. Înlăturarea MON este mai greu de realizat decât înlăturarea turbidității. Dacă turbiditatea apei nu este suficientă, doza de coagulant este guvernată de concentrația MON.

Dintre etapele procesului tehnologic de obținere a apei potabile etapa de coagulare este o componentă esențială a tratamentului apei deoarece determină reducerea conținutului de suspensii și sisteme coloidale, a materiei organice dizolvate, înlăturarea și inactivarea unor bacterii, viruși, ouă de paraziți și protozoare patogene.

Coagulanții obținuți prin polimerizarea sărurilor de aluminiu și fier sunt utilizați în mod frecvent în tratarea apelor datorită avantajului lor privind un domeniu larg de aplicare, de temperatură și pH, în care acestia sunt eficienți.

Înlăturarea materiei organice naturale dizolvate prin diferite doze de coagulanți trebuie înțeleasă având în vedere complexitatea MON dizolvate și a diversității speciilor prezente în agentul de coagulare prehidrolizat pe bază de aluminiu sau fier. Datorită dimensiunii mari și a sarcinii pozitive mari asociată speciei de Al sau Fe, interacțiunea cu acizii humici poate fi suficient de puternică pentru a produce o reorganizare a moleculelor lungi de acid humic în jurul speciei preformate de Al sau Fe.

Pe de altă parte, învelișul creat de acidul humic în jurul unității înalt polimerizate de exemplu de aluminiu, poate fi cauza faptului că la utilizarea speciilor preformate, respectiv PCBA, flocculele sunt mult mai mici decât la utilizarea sulfatului de aluminiu. Parțiala destabilizare a acizilor humici cu specii de Al nepreformate din sarea simplă de aluminiu poate conduce la posibilitatea creșterii flocculelor, dar fără a fi respectată o stochiometrie riguroasă. Această destabilizare parțială stă de fapt la baza restabilirii sistemului coloidal la un adaos mărit de sulfat de aluminiu.

La utilizarea formelor prehidrolizate de Al_{13} însă, sunt create condiții de reacție între puncte cu sarcini diferite, fără însă să se altereze starea flocculelor și fără refacerea sistemului coloidal. Această comportare arată că o parte din Al_{13} poate fi descompus de acizii humici pe parcursul coagulării. În consecință, pe durata procesului de coagulare, are loc o descompunere parțială de Al_{13} și în același timp o rearanjare a structurilor nou formate, toate conducând la acele specii reactive din procesele de coagulare MON.

Principalul scop al acestui studiu îl reprezintă îmbunătățirea performanțelor procesului de coagulare prin utilizarea speciilor prehidrolizate de aluminiu și fier.

Obiectivele principale ale cercetărilor *experimentale* propuse în cadrul tezei de doctorat sunt:

1. *Introducerea unor parametri inovativi* de caracterizare a calității apelor care permit estimarea eficiențelor de reducere a MON prin procesul de coagulare:

- *parametri operaționali spectrofotometrici UV*, selectați la lungimi de undă corespunzătoare absorbției unor fracțiuni din MON cu potențial de risc A254, A280 și A365;

- *absorbanta specifică SUVA*, expresie a caracterului hidrofil și/sau hidrofob al MON, din ape: prin care se estimează eficiența de reducere DOC;

- *parametri indicatori ai calității MON*, exprimați prin raportul absorbanțelor A254/A280, cu referire la ponderea compușilor cu reactivitate mărită A280 și raportul A254/A365, cu referire la ponderea compușilor cu caracter aromatic puternic A365 față de total, A254;

2. *Modelări matematice* privind corelările parametrilor de calitate corespunzători MON din ape;

3. *Îmbunătățirea procesului de coagulare* prin introducerea unor noi agenți de coagulare, săruri *prehidrolizate de aluminiu și fier* vs. sulfat de aluminiu în absența/prezența adjuvantului de coagulare de tip tuf vulcanic indigen modificat;

4. *Stabilirea unor corelări între parametrii spectroscopici UV și IR* în vederea obținerii evaluării globale MON din apele brute și tratate;

5. *Studii privind stabilirea unor dependențe* ale parametrilor caracteristici MON cu doze optime de agenți de coagulare, în vederea automatizării procesului de coagulare și aplicării în practica uzinală.

4.2. Materiale și metode utilizate în cercetările experimentale

4.2.1. Tipuri de materiale utilizate

- Acizi humici p.a. firma Fluka;
- Sulfat de aluminiu, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, c.p. Chimopar București;
- Clorură de aluminiu, AlCl_3 , p.a. Merck Germania;
- Clorură ferică, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, soluție 50%, Reactivul București;
- Hidroxid de sodiu, NaOH , Lachner Republica Cehă;
- Policlorură bazică de aluminiu de concentrație: 1 ml=2,71 mg Al/l, bazicitate B= 80%, preparată în cadrul studiului experimental;
- Policlorură bazică de Fe(III), concentrație Fe 1 ml=3,62 mgFe/l, cu bazicitate B=80%, preparată în cadrul studiului experimental;
- Agent de coagulare mixt preparat ca amestec de două părți policlorură bazică de aluminiu cu bazicitate 80% și o parte policlorură bazică de Fe(III) cu bazicitate 80%;
- Adjuvant de coagulare tuf vulcanic indigen suportat, cu caracteristici conforme Brevetului de invenție nr. 122630 B1./28 I.N.C.D. ECOIND
- Surse de apă prelevate din Bega în perioada iulie 2009 - mai 2010 după cum urmează:
 - 6 probe de apă prelevate în perioada verii,
 - 2 probe de apă prelevate în perioada de toamnă,
 - 3 probe de apă prelevate în perioada de iarnă și
 - 2 probe de apă prelevate în perioada de primăvară.

4.2.2. Prepararea materialelor utilizate

4.2.2.1. Prepararea apelor sintetice pe bază de acizi humici

Substanțele humice sintetice sunt de fapt substanțe humice obținute din mediul natural. Ele prezintă proprietăți hidrofile datorită tendinței de formare de legături de hidrogen cu moleculele apei. Cu toate acestea, după separarea acizilor humici din apă și uscare, ei devin mai hidrofobi și este dificil de a fi resolubilizați în apă. Dispersarea/dizolvarea în apă a acizilor humici HA în apă se realizează cu ajutorul unei soluții de NaOH de concentrație 0,002M – 0,001M.

Studiile experimentale ale procesului de coagulare s-au efectuat pe ape sintetice preparate în laborator.

S-au preparat cu apă distilată două ape sintetice de tip H:

- apa sintetică H1 cu concentrație de 7,0 mg HA/l
- apa sintetică H2 cu conținut de 13,0mg HA/l.

S-au preparat cu două surse de apă prelevate din canalul Bega alte două ape de tip T:

- apa T1 cu adaos suplimentar de 8 mg HA/l, la sursa de apă caracterizată de TOC 3,33 mgC/l;

-apa.T2 cu adaos suplimentar de 8 mg HA/l la sursa de apă caracterizată de TOC 12,92 mgC/l

pH-ul apelor sintetice se corectează la pH=7.

4.2.2.2. Prepararea soluției policlorurii bazice de aluminiu

Reactivi de preparare și condiții de preparare:

- soluție de clorură de aluminiu preparată din AlCl_3 dizolvat în apă distilată la o concentrație 0,2M;
- soluție de hidroxid de sodiu 0,5M necesară pentru a obține un raport molar $r=\text{OH}/\text{Al}=2,4$ și o concentrație finală în policlorura bazică de aluminiu de 0,1M Al
- temperatura de lucru 70°C;
- debitul pompei peristaltice de adăugare a soluției de NaOH la soluția de AlCl_3 este de 0,5 ml/min.

Modul de preparare:

În soluția de 0,2M de clorură de aluminiu se adaugă treptat o soluție de hidroxid de sodiu de 0,5M, sub agitare puternică și la temperatura prescrisă.

Soluția stoc de agent de coagulare prehidrolizat PCBA prezintă următoarele caracteristici: pH final=4,1; turbiditate reziduală=1,5 NTU; concentrație finală de aluminiu 1 ml soluție=2,71 mg/l; r (raport molar)=OH/Al 2,4; B=80%.

Prepararea soluțiilor de lucru PCBA utilizate în procesul de coagulare a surselor de ape studiate:

- 1) soluție PCBA 1, de concentrație 1 ml soluție=0,271 g Al, preparată prin diluția cu apă distilată a soluției stoc PCBA în raport 1:10;
- 2) soluție PCBA 2, concentrație 1 ml soluție=0,135 g Al, preparată prin diluție cu apă distilată a soluției stoc în raport 1:20;

4.2.2.3. Prepararea soluției de policlorură bazică de Fe(III)

Reactivi de preparare și condiții de preparare:

- prepararea soluției de policlorură bazică de Fe(III) de concentrație 0,0945M fier; din soluția de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 50%, prin diluție cu apă
- prepararea soluției NaOH de concentrație 0,5M;
- temperatura de lucru: mediu ambiant;
- debitul pompei peristaltice de adăugare a soluției de NaOH 0,5M la soluția de FeCl_3 este de 0,5 ml/min.

Modul de preparare:

În soluția de 0,0945M de clorură de fier se adaugă cu debitul 0,5 ml/min o soluție de hidroxid de sodiu de 0,5M, sub agitare puternică și la temperatura prescrisă.

Caracteristicile soluției stoc de agent de coagulare PCBF sunt: soluție puternic colorată în roșu brun, raport molar $r=OH/Al=2,4$, $B=80\%$, concentrație Fe 1 ml soluție=3,62 mgFe/l.

Prepararea soluțiilor de lucru PCBF utilizate pentru coagularea surselor de ape studiate:

- 1) soluție PCBF 1, concentrație 1 ml soluție=0,362 mgFe prin diluția soluției stoc în raport 1:10;
- 2) soluție PCBF 2, concentrație 1 ml soluție=0,145 mgFe prin diluția soluției stoc în raport 1:25.

4.2.2.4. Prepararea agentului mixt de coagulare

Prepararea agentului de coagulare mixt se efectuează prin amestecarea agentului de coagulare PCBA cu agentul de coagulare PCBF.

Modul de preparare: două părți (volume) soluție de lucru PCBA 1 și o parte (volum) soluție de lucru PCBF 1. Amestecul obținut se diluează în raport de 1:2,5 pentru a obține soluția de lucru de agent mixt de coagulare la o concentrație finală de 1 ml=0,12 mg Me/l.

4.2.2.5. Prepararea adjuvantului de coagulare Tuf-Aln

Prepararea adjuvantului s-a efectuat conform Brevetului de invenție nr. 122630 B1./28 I.N.C.D. ECOIND

4.3. Metode de analiză și calcul

Parametrii analizați pentru caracterizarea apelor brute și tratate sunt:

- *Turbiditatea*, măsurată cu ajutorul unui turbidimetru tip HACH 2100;
- *pH-ul*, determinat cu un pH-metru tip Thermo Orion;
- *Parametrii TOC și DOC* se determină cu un analizor de carbon Multi C/N 2100S Analytik Jena; (DOC se măsoară în proba de apă filtrată prin filtre Spartan 30/0,45 RC, Whatman GmbH de 0,45 μ m)
- *CCO-Mn* se efectuează prin oxidare cu un agent oxidant (permanganatul de potasiu) și reprezintă cererea de oxigen pentru oxidarea compușilor organici în condiții acide;
- *A254* este măsura absorbției la lungimea de undă $\lambda=254$ nm. Această lungime de undă a fost selectată deoarece o serie de compuși organici cu caracter aromatic sau duble legături conjugate absorb în banda B și K. Prezența unor funcțiuni ale substanțelor humice cu grupe aromatice prezente în apele naturale: -O-, -CH=O, -COCH₃, -COOH, -COO-, -CH=CH₂, -OH, -NH₂ etc. este detectată prin semnal în același interval;
- *A280* este măsura absorbției la lungimea de undă $\lambda=280$ nm și este asociată în special cu nuclee aromatice activate, cu rol important în formarea

compușilor toxici, THM și HAA, în etapa de dezinfecție a apei;

- *A365* este măsura absorbției la lungimea de undă $\lambda=365\text{nm}$ și este corelată cu prezența substanțelor humice acvatic. Parametrul a fost selectat deoarece indică prezența unor compuși rezultați din metabolismul heterotrof acvatic, compuși cu caracter aromatic, cu funcțiuni pe bază de azot;

- *A436* este măsura absorbției la lungimea de undă $\lambda=436\text{nm}$ și este un parametru care indică gradul de colorație al apei (compuși cu cromofori);

- *Raportul DOC/TOC* reprezintă ponderea materiei organice dizolvate din totalul materiei organice cu conținut de carbon;

- *Raportul absorbțiilor A254/A280* dă indicații privind intensitatea absorbției grupelor funcționale cu potențial de formare a THM și HAA vs. totalul compușilor evidențiați prin parametrul *A254*;

- *Raportul absorbțiilor A254/A365* indică ponderea de substanțe aromatice cu masă moleculară mare și conținut de N din totalul de substanțe aromatice, respectiv *A254*;

- *SUVA* este raportul absorbției la lungimea de undă 254nm , *A254*, exprimat în $[\text{m}^{-1}]$ și cantitatea de substanțe organice cu carbon dizolvată, *DOC* exprimată în $[\text{mgC/l.}]$; $\text{SUVA}=\text{A254}/\text{DOC}$ $[\text{l}/\text{mg}\cdot\text{m}]$;

- *Spectre IR* se lucrează la un raport materie organică solidă:KBr=1:100, presiune 8000 kg/cm^2 , timp de 1 min.

Parametrii spectrofotometrici, *A254*, *A280*, *A365* și *A436* se măsoară în proba filtrată prin filtre de tip Spartan 30/0,45 RC, Whatman GmbH de $0,45\ \mu\text{m}$. Absorbțiile se măsoară în cuve de cuarț de 1 cm la lungimi de undă prescrise.

În tabelul 4.1 sunt prezentați parametrii indicatori convenționali, neconvenționali și auxiliari de caracterizare a surselor de apă și a probelor tratate studiate, metodele de analiză și aparatura utilizată.

Tabelul 4.1. Parametrii indicatori analizați, caracteristicile surselor de apă și probelor tratate, metodele de analiză și aparatura utilizată.

Nr. crt.	Parametri	UM	Aparatura	Metoda de încercare
			Tip	
Parametrii indicatori convenționali				
1	Turbiditate	°NTU	Turbidimetru Hac 2100	SR EN ISO 7027-01
2	pH	unități de pH	pH-metru digital Orion	SR ISO 10523-97
3	CCOMn	mgO ₂ /l	Analitic	SR EN ISO 8467-2001
4	Culoare, A436 $\lambda=436\text{nm}$	m ⁻¹	UV VIS Spectrofotometer Specord 205 Analytik Jena	SR ISO 7887-97
5	Carbon organic total, TOC	mgC/l	TOC/TN Analyzer multi N/C 2001/2100S	SR EN 1484-06
6	Al rezidual	mg/l	Eriocromcyanin 0,01-0,3 mgAl/l Spectrofotometru AAS Varian	STAS 6326-90 -
7	Fe rezidual	mg/l	Spectrofotometru AAS GBC Avanta	SR ISO 13315-96
Parametrii indicatori neconvenționali				
8	Substanțe organice dizolvate DOC (probe filtrate 0,45 μm)	mgC/l	TOC/TN Analyzer multi N/C 2001/2100S	SR ISO 8245-96
9	A254 (probe filtrate 0,45 μm) $\lambda=254\text{ nm}$	cm ⁻¹	UV VIS Spectrofotometer Specord 205 Analytik Jena	SM B 5910 Ultraviolet Absorbtion Method
10	A280 (probe filtrate 0,45 μm) $\lambda=280\text{ nm}$	cm ⁻¹	UV VIS Spectrofotometer Specord 205 Analytik Jena	SM B 5910 Ultraviolet Absorbtion Method
11	A365 (probe filtrate 0,45 μm) $\lambda=365\text{ nm}$	cm ⁻¹	UV VIS Spectrofotometer Specord 205 Analytik Jena	SM B 5910 Ultraviolet Absorbtion Method
12	SUVA	l/mg·m	Calculat	
Parametrii indicatori auxiliari				
13	DOC/TOC		Calculat	
14	A254/A280		Calculat	
15	A254/A365		Calculat	
16	Spectru IR		Spectrofotometru FT IR 430 Varian	

4.4. Modul de lucru

Determinarea dozelor optime de agenți de coagulare s-a efectuat prin metoda Jar-Test pentru 4 surse de ape sintetice și 13 surse de ape de suprafață prelevate din canalul Bega în perioada iulie 2009-mai 2010.

Studiul comparativ privind performanțele procesului de coagulare la utilizarea agentului de coagulare policlorură bazică de aluminiu vs. sulfatul de aluminiu se efectuează pe surse de ape de tip H, de tip T și pentru sursele de ape naturale A1-A13.

Studiul comparativ privind performanțele procesului de coagulare la utilizarea agenților de coagulare pe bază de fier în absența/prezența adjuvantului de coagulare de tip Tuf-Aln se efectuează pe surse de ape tip H, tip T și pe surse de ape naturale A2 și A6.

Agenții de coagulare utilizați:

1. soluție de lucru sulfat de aluminiu, de diferite concentrații: 1 ml soluție=0,1 mgAl sau 1 ml soluție=1 mgAl;
2. soluție de lucru PCBA 1, de concentrație 1 ml soluție=0,271 mgAl, sau soluție de lucru PCBA 2, concentrație 1 ml soluție=0,135 mgAl;
3. soluție de lucru PCBF 1, concentrație 1 ml soluție=0,362 mgFe sau soluție PCBF 2, concentrație 1 ml soluție=0,145 mgFe;
4. soluția de lucru de agent de coagulare mixt de concentrație 1 ml=0,12 mg Me
5. pudră tuf vulcanic indigen suportat de tip Tuf-Aln ca adjuvant de coagulare.

Determinarea dozei de agent de coagulare s-a efectuat prin metoda Jar-Test cu următoarele caracteristici de proces:

- volumul probei de lucru 400 ml;
- timp de agitare rapidă 2 minute, la 200 rpm;
- timp de agitare lentă 10 minute, la 25 rpm;
- timp de sedimentare 30 minute;
- agentul de neutralizare soluție 2% NaOH dacă a fost cazul;

Analiza supernatantului se efectuează prin parametrii indicatori convenționali: turbiditate, pH, CCO-Mn, A436, TOC, prin parametrii indicatori neconvenționali DOC și analize prin spectrofotometrie în UV din probe de apă filtrate prin filtru cu porozitate 0,45 μm,.

Analiza sedimentelor apei brute și a nămolului de coagulare din probele tratate cu diferiți agenți de coagulare se efectuează prin spectre IR.

4.4.1. Determinarea dozei unice în procesul de coagulare

Pentru sursele de apă sintetice de tip H și de tip T și pentru sursele de ape naturale A3-A13 se determină câte o singură doză optimă pentru fiecare sursă de apă și fiecare agent de coagulare. Doza optimă se determină în conformitate cu valorile reziduale prescrise de normele în vigoare ale parametrilor indicatori convenționali: turbiditate, CCOMn și culoare din probele tratate:

- Turbiditate - limita maximă admisă 5 °NTU;
- Consum chimic de oxigen CCOMn - limita maximă admisă 5 mgO₂/l;

- Culoare - să nu aducă prejudicii de nici un fel consumatorului.

În figura 4.1 este prezentat un exemplu de determinare a dozei optime unice pe baza turbidității reziduale în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA pentru sursa de apă A4.

În figura 4.2 este prezentat un exemplu cu privire la eficiențele de reducere obținute în probele tratate cu doza optimă (unică) de sulfat de aluminiu: turbiditate, culoare, CCOMn, TOC, DOC, A254 pentru sursa A3

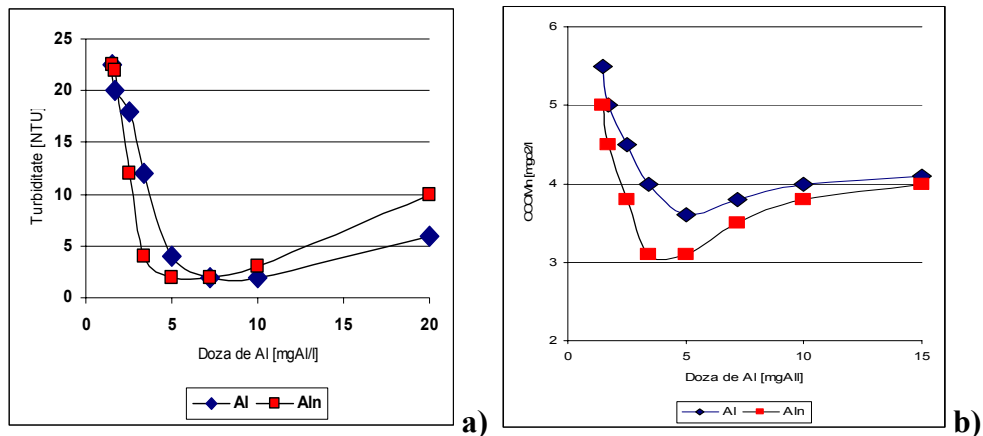


Figura 4.1. Determinarea dozei optime de agent de coagulare pentru sursa A4 cu o sare simplă, sulfat de aluminiu și cu sarea prepolimerizată de aluminiu PCBA vs. a) turbiditate; b) CCOMn

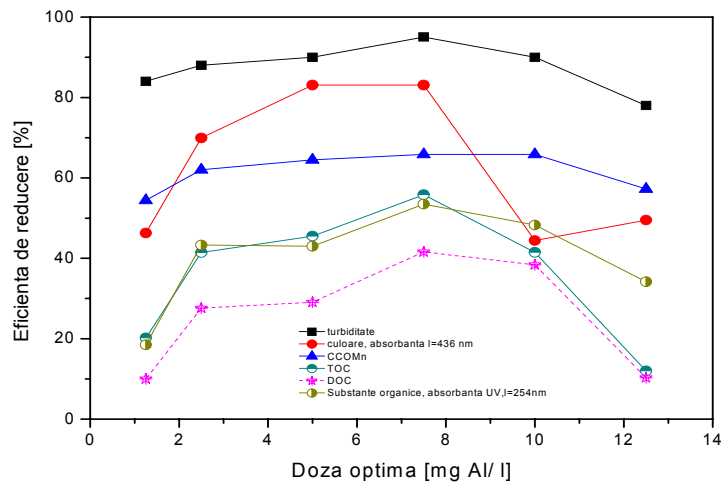


Figura 4.2. Eficiențe de reducere a încărcării MON în probele tratate cu doze variate ale dozei optime de agent de coagulare sulfat de aluminiu pentru sursa de apă A3

4.4.2. Determinarea dozelor optime în procesul de coagulare avansată

În cadrul studiului experimental sunt studiate două ape cu încărcare mică de MON. Aceste ape naturale prezintă un comportament diferit la aplicarea metodei Jar-Test de determinare a dozei optime de agent de coagulare și anume:

1. Reducerea turbidității din probele tratate până la valorile prescrise pentru turbiditatea reziduală corespunzătoare unei prime doze și anume *doza optimă aparentă, DO1*;

Caracteristicile probei tratate cu DO1, ca de exemplu CCOMn, TOC, DOC etc. nu se modifică deloc, sau prea puțin, așadar, nu se obțin eficiențele de reducere așteptate pentru parametrii indicatori de calitate MON. Doza utilizată este prea mică și speciile coagulante în număr redus. Turbiditatea inițială se reduce corespunzător, dar controlul procesului de coagulare este preluat de MON dizolvată în apă.

2. Mărirea dozei de agent de coagulare în condițiile aplicării metodei Jar-Test. Se determină o *doză în exces denumită și doza optimă reală, DO2*, care a determinat în probele tratate eficiențe de reducere așteptate pentru parametrii indicatori convenționali: turbiditate (vezi figura 4.3.), CCOMn și TOC, așa cum se prezintă în figura 4.4.

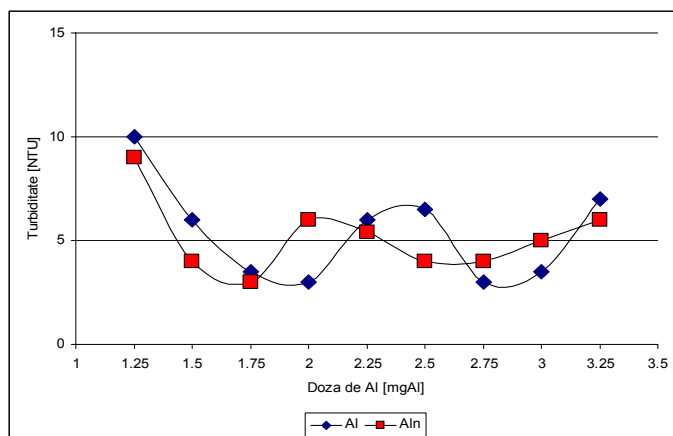


Figura 4.3. Determinarea dozei optime DO1 și DO2 de agent de coagulare, o sare simplă, sulfat de aluminiu și sarea prepolimerizată de aluminiu, PCBA, vs. turbiditate

Dozele determinate grafic sunt :

DO1, doza optimă aparentă:

- DO1=1,75mg Al/l pentru sulfat de aluminiu,
- DO1=1,50 mgAl/l pentru PCBA și

DO2, doza optimă reală sau în exces:

- DO2=2,75mg Al/l pentru sulfat de aluminiu,
- DO2=2,50 mg Al/l pentru PCBA.

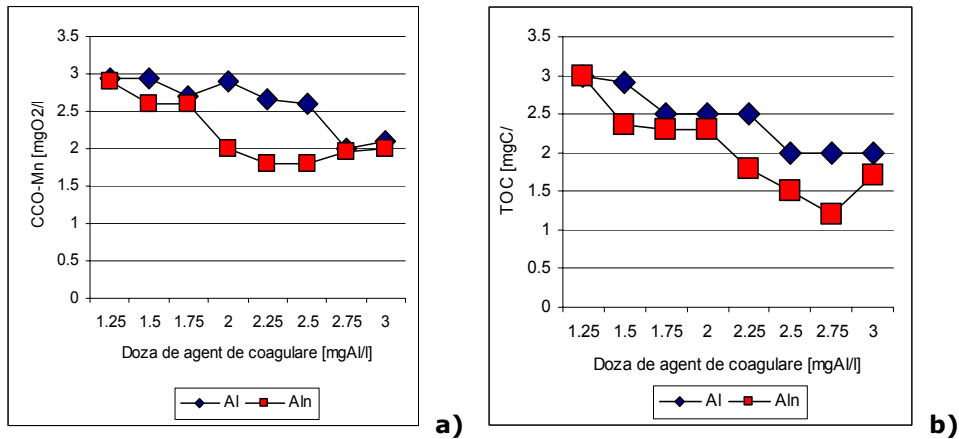


Figura 4.4. Variația unor parametri indicatori de calitate MON a apei vs. variația dozei optime: **a)** CCOMn, **b)** TOC.

Utilizarea dozei în exces, DO2, suplimentează numărul de site-uri active. Speciile coagulante, în exces, preiau de această dată cantități mai mari MON prin mecanisme specifice de adsorbție, coprecipitare etc., determinând, în final, separarea lor ca nămol de coagulare. În probele tratate, se obțin de această dată eficiențe de reducere MON la nivelul așteptărilor. Decizia utilizării unei doze în exces se face în corelare cu avertizările venite din partea parametrului absorbantei specifice SUVA, care apreciază modul de comportare MON în raport cu agentul de coagulare, respectiv eficiențele de reducere DOC.

4.5. Eficiențe de reducere estimate din valorile absorbantei specifice SUVA

În tabelul 4.2. sunt prezentate caracteristicile unor ape de suprafață, estimate prin intermediul parametrului absorbanta specifică SUVA (Specific UV Absorbance), după Edzwald și Tobiason 1999 [194].

Tabelul 4.2. Eficiența de reducere DOC estimată în funcție de natura MON (sursă Edzwald and Tobiason 1999).

SUVA	Compoziție	Coagulare	Înlăturare DOC
<2	Preponderent substanțe nehumice, hidrofobie mică, greutate moleculară mică	MON are influență mică în procesul de coagulare, Înlăturarea DOC este insuficientă	<25% pentru sulfat de aluminiu și puțin mai mare pentru săruri feric
2-4	Amestec de substanțe humice acvatice și alte MON Amestec de MON hidrofobă și hidrofilă, cu greutăți moleculare diferite.	MON Influențează procesul de coagulare, Înlăturarea DOC poate fi medie spre bună	25-50% pentru sulfat de aluminiu și puțin mai ridicat pentru săruri feric
>4	Preponderent substanțe humice acvatice, cu hidrofobie mare, cu masă moleculară mare.	MON controlează coagularea puternic, Înlăturarea DOC este foarte bună	> 50% sulfat de aluminiu și puțin mai mare pentru săruri feric

5. CARACTERIZAREA MATERIEI ORGANICE DIN APE

5.1. Caracterizarea apelor sintetice

În tabelul 5.1. sunt prezentate caracteristicile MON pentru patru ape sintetice, denumite surse de ape H1, H2, T2 și T2.

Tabelul 5.1. Caracterizarea apelor sintetice cu acizi humici.

Nr. crt.	PARAMETRI	Sursele de apă sintetice			
		H1	H2	T1	T2
Parametrii indicatori convenționali					
1	Turbiditatea [NTU]	14,5	27,5	25	32
2	pH	6,3	6,09	6,92	7,0
3	CCOMn [mgO ₂ /l]	5,38	12,32	11,31	14,02
4	A436 (A4) [cm ⁻¹]	0,023	0,145	0,048	0,096
5	TOC [mgC/l]	5,11	11,75	10,4	13,3
Parametrii indicatori neconvenționali					
6	Acizi humici sintetici [mg/l]	7,0	13,0	8,0	8,0
7	DOC [mgC/l]	4,91	10,62	8,48	11,57
8	A254 [cm ⁻¹]	0,154	0,723	0,351	0,601
9	A280 [cm ⁻¹]	0,128	0,630	0,282	0,495
10	A365 [cm ⁻¹]	0,049	0,285	0,106	0,188
11	SUVA [l/mg·m]	3,13	6,8	4,13	5,19
Parametrii indicatori auxiliari					
12	A254/A280	1,2	1,14	1,24	1,21
13	A254/A365	3,1	2,54	3,03	3,2
14	DOC/TOC	0,96	0,90	0,81	0,86

Acizii humici sintetici sunt de fapt materie humică separată din ape naturale prin procese specifice care să nu determine alterarea substanțelor naturale.

Având în vedere că sursa de apă din care provin este din altă zonă geografică, s-a efectuat un studiu preliminar de analiză comparativă a spectrelor de absorbție UV-VIS pentru următoarele surse de apă:

- apa sintetică preparată din apă distilată, cu 5mg HA/l,
- sursa de apă Bega, A9 și A10,
- sursa de apă Bega, A9 în care se dizolvă o cantitate de 5mg HA/l.

În figura 5.1. sunt prezentate spectrele determinate în domeniul 220-450nm pentru sursa de apă Bega, sursa de apă sintetică cu o concentrație de 5mg HA/l și sursa de apă Bega, A9 cu un adaos de 5mg HA/l. Se observă din figură că:

- apa de Bega prezintă un palier situat în intervalul 250-280nm care, de fapt, este caracteristic MON acvatice;
- apa sintetică preparată din apă distilată și adaos de AH la o concentrație de 5mg acizi humici/l, prezintă un palier situat tot în intervalul 250-280nm;
- adaosul unei cantități de 5mg acizi humici/l la apa de Bega a determinat majorarea corespunzătoare a absorbției în intervalul 250-280nm;

- alura curbelor apei naturale, a apelor amestec de ape naturale cu acizi HA și a apei sintetice preparată din apa distilată și adaos de HA este asemănătoare, fapt ce conduce la confirmarea datelor din literatura de specialitate că MON din ape are caracteristici globale similare, indiferent de sursa de unde provine.

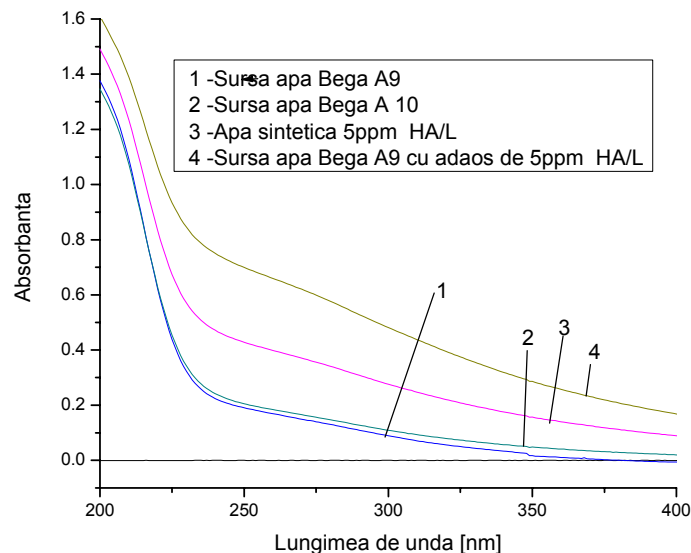


Figura 5.1. Analiza spectrală: **1)** Sursa de apă de Bega A9, **2)** Sursa de apă de Bega A10, **3)** Sursa de apă sintetică cu o concentrație de 5mg HA/l și **4)** Sursa de apă de Bega A9 cu un adaos de 5mg HA/l

5.1.1. Parametrii indicatori convenționali

Apele prezintă turbiditate, datorată prezenței unei cantități variate de suspensii fine și sisteme coloidale, situată în domeniul 14,5-32,0 NTU; un conținut de materie organică exprimată prin oxidabilitate CCOMn de 5,38-14,02 mgO₂/l. Conținutul de materie organică cu conținut de carbon, TOC, este cuprins în domeniul 5,11-13,2 mgC/l. Conținutul de acizi humici din apele sintetice H1 și H2 se corelează cu parametrii indicatori convenționali prin ecuația CCOMn=f(concentrația HA) respectiv $y=0,887x + 0,2306$, cu factorul de corelare $R_2=0,9971$.

Apele sintetice sunt slab colorate în nuanțe de brun, datorită prezenței acizilor humici parțial dizolvați. Culoarea, A436, la $\lambda=436\text{nm}$, este cuprinsă în intervalul 0,023-0,145 cm⁻¹.

Între parametrii indicatori convenționali prezentați în tabel se pot face corelări care demonstrează dependențe lineare direct proporționale.

În graficul prezentat în figura 5.2.a este prezentată interdependența dintre parametrii TOC și oxidabilitate, CCOMn. Se stabilește grafic relația de tipul TOC=f(CCOMn), unde $y=0,9498x$. Factorul de corelare este $R^2=0,9989$. Faptul că două ape și anume T1 și T2 au în componența MON atât compuși naturali cât și acizi

humici sintetici nu a determinat modificarea linearității dintre parametrii TOC și oxidabilitate.

Parametrul CCOMn prezintă o corelare lineară cu parametrul indicator neconvențional A254 așa cum este prezentat în figura 5.2.b.

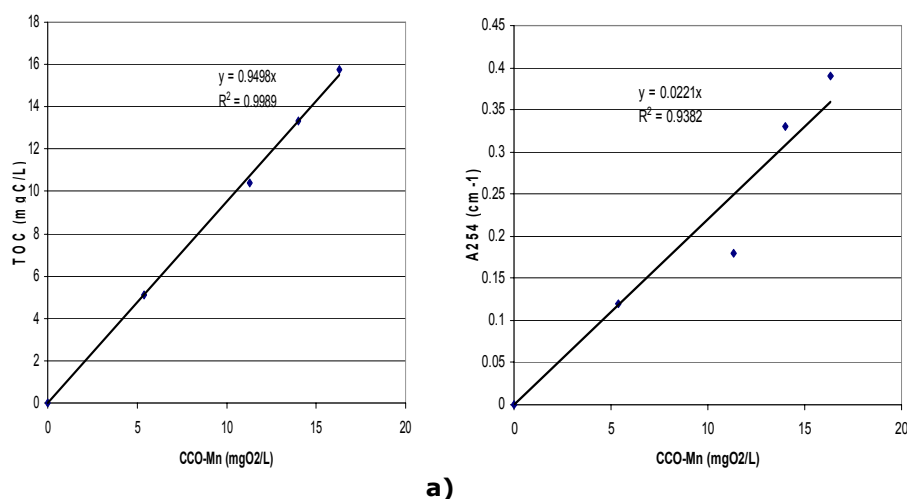


Figura 5.2. Dependențele lineare între parametrii indicatori de calitate a MON din surse de ape sintetice tip H și tip T: **a)** $TOC=f(CCO-Mn)$, $y=0,9498x$, $R^2=0,9989$, **b)** $A254=f(CCO-Mn)$, $y=0,0221x$, $R^2=0,9382$.

5.1.2. Parametrii indicatori neconvenționali

Cantitatea DOC din apele sintetice reprezintă o parte majoritară din cantitatea totală de compuși cu carbon organic, TOC. Intervalul în care se situează DOC este de 4,91-11,57 mgC/l.

Sursele de ape sintetice conțin cantități diferite de compuși care se pot identifica la lungimea de undă 254nm. Absorbanța A254 este cuprinsă în intervalul 0,154-0,723 cm⁻¹. Dintre compușii determinați prin parametrul A254, absorbanța la lungimea de undă $\lambda=254$ nm, o parte prezintă un caracter special, ei fiind descriși în literatură ca având reactivitate mărită și ca atare pot fi precursori ai substanțelor cu potențial toxic cancerigen rezultați în etapa de dezinfecție cu clor a apei.

Se observă din figura 5.1. că în cazul în care la apa naturală se adaugă acizi humici sintetici, absorbanța pe domeniul analizat crește proporțional cu cantitatea adăugată. Legile de variație ale absorbanțelor rezultate din figura 5.1. prefigurează un model matematic ce poate fi elaborat din dependențe ale parametrilor caracteristici MON din apele sintetice.

Se observă din tabelul 5.1. că fracțiunea de compuși organici corespunzătoare parametrului A280 reprezintă până la 80% din totalul MON identificat ca A254, iar fracțiunea A365 are o pondere de 40% din A254.

Valoarea parametrului A254 determinat pentru sursele de ape sintetice studiate se corelează cu concentrația de acizi humici din probele respective. Se

stabilește grafic relația de tipul $A_{254} = f(\text{concentrația HA})$, unde $y=0,47912x+0,6879$. Factorul de corelare este $R^2=0,9927$.

În figura 5.3. sunt prezentate corelări între parametri indicatori neconvenționali pe baza cărora se elaborează un model de evaluare globală a caracteristicilor unor surse de ape sintetice.

Parametrii A_{254} și DOC stau la baza calculului parametrului operațional SUVA pe baza căruia se estimează randamentele etapei de coagulare cu agenți clasici. Se observă din figura 5.3 că între materia organică dizolvată și intensitatea absorbantei compușilor A_{254} și A_{280} , se stabilesc grafic ecuațiile:

- ecuația $A_{254}=f(\text{DOC})$, se calculează relația $y=0,0262x$, $R^2=0,9737$,
- ecuația $A_{280}=f(\text{DOC})$, se calculează relația $y=0,023x$, $R^2=0,9759$.

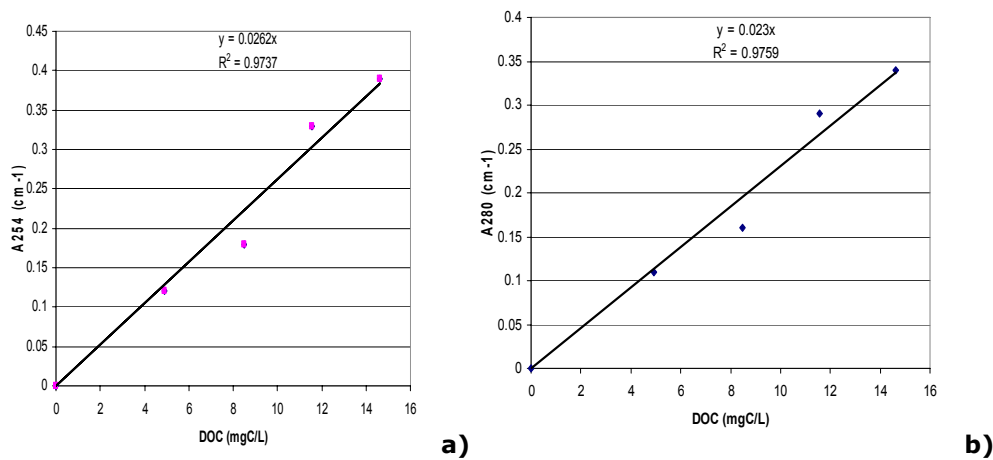


Figura 5.3. Dependența dintre parametrii spectrofotometrici și DOC din surse de ape sintetice tip H și tip T: **a)** $A_{254}=f(\text{DOC})$, **b)** $A_{280}=f(\text{DOC})$.

În mod similar se determină grafic dependențe direct proporționale între fracțiunile unor clase de compuși corespunzători absorbantelor A_{254} respectiv A_{280} cu parametrul TOC, din apele sintetice.

În figura 5.4. sunt prezentate dependențele stabilite între parametrul global de caracterizare TOC și parametrii spectrofotometrici A_{254} și A_{280} . Relațiile determinate grafic sunt:

- ecuația $A_{254}=f(\text{TOC})$, unde $y=0,0233x$, iar factorul de corelare este $R^2=0,9517$,
- ecuația $A_{280}=f(\text{TOC})$, unde $y=0,0205x$, iar $R^2=0,9542$.

În figura 5.5. sunt prezentate corelările stabilite grafic între parametrii spectrofotometrici indicatori neconvenționali A_{280} vs. A_{254} și A_{365} vs. A_{254} . Factorii de corelare în ambele cazuri sunt mai mari de 0,99.

Ecuațiile stabilite grafic între parametrii indicatori neconvenționali A_{254} , A_{280} , A_{365} sunt:

- ecuația $A_{280}=f(A_{254})$, $y=0,8782x$, factorul de corelare este $R^2=0,9996$,
- ecuația $A_{365}=f(A_{254})$, $y=0,4131x$, factorul de corelare este $R^2=0,9979$.

În figura 5.6. sunt prezentate corelările între parametrii indicatori DOC și TOC care sunt specifici caracterizării globale MON din ape.

O corelare importantă este cea care arată variația absorbantei specifice SUVA cu fracțiuni de compuși organici exprimați prin absorbante la lungimi de undă selectate.

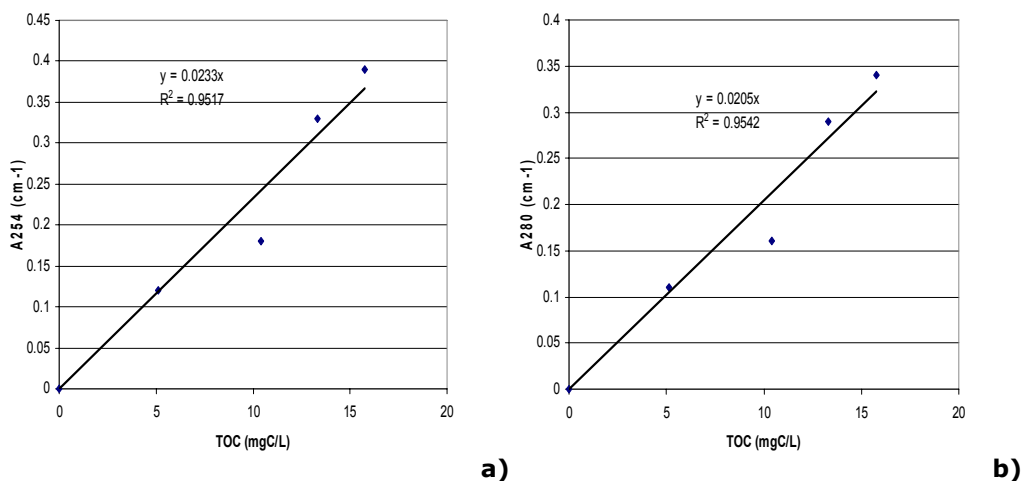


Figura 5.4. Dependența dintre parametrii spectrofotometrici și TOC din surse de ape sintetice tip H și tip T: **a)** $A_{254}=f(\text{TOC})$ și **b)** $A_{280}=f(\text{TOC})$.

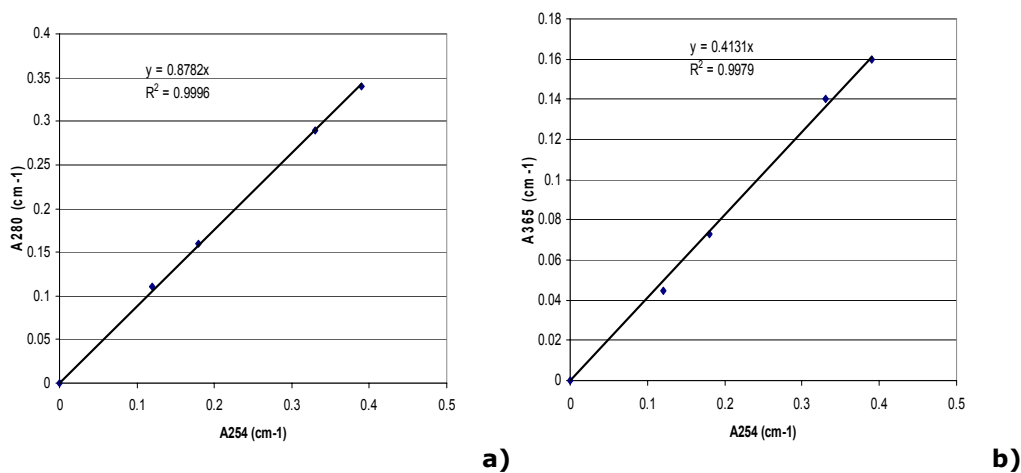


Figura 5.5. Dependența dintre indicatorii neconvenționali A280 vs. A254 și A365 vs. A254, din surse de ape sintetice tip H și tip T: **a)** $A_{280}=f(A_{254})$, **b)** $A_{365}=f(A_{254})$.

Din analiza comparativă a absorbanței specifice SUVA calculată pentru apele sintetice se remarcă faptul că apa H1 prezintă pentru SUVA o valoare situată în domeniul 2-4. Conform ghidului cu privire la caracterizarea MON din ape, apele caracterizate prin $SUVA=2-4$, materia organică este formată dintr-un amestec de substanțe humice acvatice cu caracter hidrofob și hidrofil, cu greutatea moleculare diferite (sursă Edzwald and Tobiason 1999). Aceiași autori estimează eficiențe de reducere în funcție de natura MON. Eficiența de reducere DOC este astfel estimată în

intervalul 25-50% pentru sulfat de aluminiu și relativ mai mare pentru o sare simplă de fier.

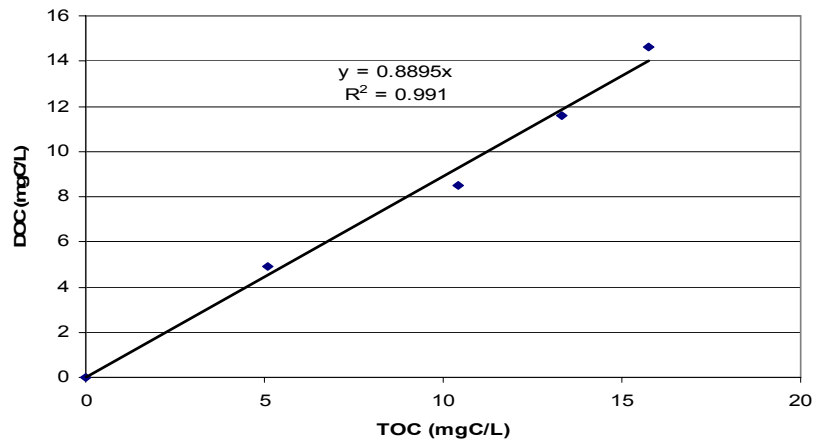


Figura 5.6. Dependența lineară stabilită grafic DOC vs. TOC din surse de ape sintetice tip H și tip T prin ecuația $DOC=f(TOC)$, $y=0,8895x$, $R^2=0,991$.

În cazul în care, în sursele de ape $SUVA > 4$, acestea conțin preponderent substanțe humice acvatice, cu hidrofobie mare, cu masă moleculară mare. MON controlează puternic coagularea.

Eficiența de reducere DOC este foarte bună și se așteaptă eficiențe de reducere peste 50% la înlăturarea DOC, la utilizarea sulfatului de aluminiu și puțin mai mare pentru săruri ferice.

5.1.3. Parametrii indicatori auxiliari

Un parametru indicator auxiliar este *raportul DOC/TOC* prin care se determină rapid ponderea compușilor solubili VS. TOC. Apele sintetice care conțin doar acizi humici respectiv apa H1 și apa H2 sunt caracterizate prin raport DOC/TOC mare, cuprins între 0,9-0,96.

În compoziția apelor de tip T se află cantități relativ mai mari de suspensii fine și coloizi de natură organică, insolubili, care influențează ponderea DOC. Raportul DOC/TOC, descrește la valori cuprinse în intervalul 0,81-0,86. Se menționează că apele naturale utilizate la prepararea apelor T1 și T2 sunt prelevate în perioada de primăvară când procesul de humidificare este incipient, gradul de solubilizare a materiei este mai redus, ca atare, în apă se vor afla cantități însemnate de materie aflată sub formă de suspensii și coloizi nesolubilizați.

Raportul absorbantelor A254/A280 evidențiază ponderea compușilor care prezintă un potențial mare de risc datorită faptului că pot fi oxidați în etapa de dezinfecție, când formează HAA și THM. Un raport apropiat de valoarea 1 indică o pondere mare a fracțiunii A280 vs. fracțiunea A254. Parametrul A254 este considerat parametrul care evaluează cantitatea globală de materie organică dizolvată cu caracter aromatic, cu caracter alifatic nesaturat, duble legături conjugate, precum și prezența funcțiilor bazate pe legături $-C=O$, $-OH$, $-NH$ etc., iar fracțiunea A280 evaluează compușii cu reactivitate mărită în procesul de oxidare

cu clor. Apele sintetice prezintă pentru raportul A254/A280 valori apropiate de 1, aşadar A280 deţine ponderea în compuşii desemnaţi prin A254.

Raportul absorbanţelor A254/A365 evidenţiază ponderea compușilor care prezintă nuclee aromatice condensate și cu un caracter hidrofob mai accentuat. Din valorile mari ale raportului, 2,5-3 se deduce că A365 reprezintă o pondere mai mică din A254.

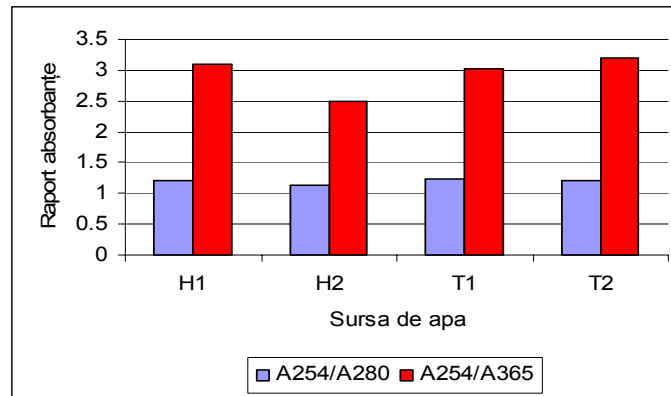


Figura 5.7. Raportul absorbanţelor A254/A280 și A254/A365

5.1.4. Spectre IR

Caracterizarea prin spectre IR a acizilor humici. În figura 5.8. este prezentat spectrul IR pentru acizii humici.

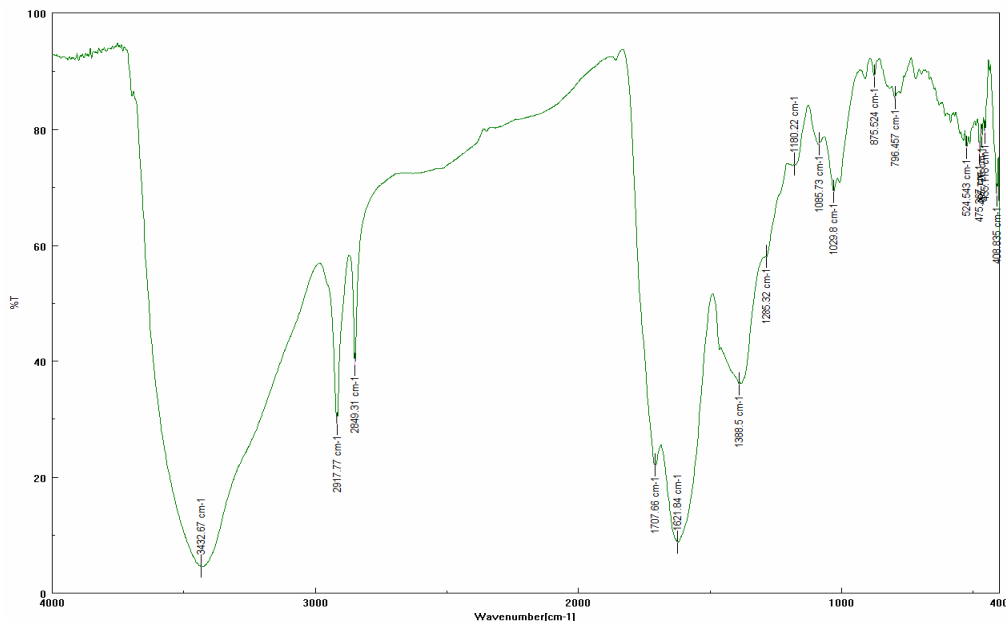


Figura 5.8. Spectre IR pentru acizii humici tip Fluka, Elveția.

Acizii humici de proveniență Fluka reprezintă un amestec de substanțe dintre care se pot identifica cele cu semnal puternic în domeniul analizat și anume:

- materia celulozică, proteine și aminoacizi prin semnal puternic în banda 3000-3400 cm^{-1} ;
- cantități reduse de resturi de carbohidrați, evidențiate prin semnal de slabă intensitate în banda 1000-1040 cm^{-1} ;
- componente aromatice care dau semnal puternic la 1621 cm^{-1} , confirmat și de semnalul puternic în banda 600-900 cm^{-1} .
- componente cu caracter puternic alifatic, prin semnal puternic la 2850-2950 cm^{-1} și confirmat de semnalul indicator de intensitate medie al unor grupe C-H în banda 1380-1480 cm^{-1} .
- funcțiuni carboxilice și semnal puternic la 1388 cm^{-1} , confirmat și de un semnal mediu la 1280 cm^{-1} , indicând că aceste funcțiuni provin din materie ligninică specifică mediului acvatic.
- compuși cu funcțiuni, alcooli și fenoli, prin semnale la 1185 cm^{-1} , care semnalează prezența acizilor fulvici.

Din analiza datelor IR și a parametrilor spectroscopici UV se poate concluziona că materia humică este de origine acvatică și conține compuși cu caracter fenolic, aromatic, compuși nesaturați, funcțiuni carboxilice și resturi de polimeri naturali nemetabolizați de bacterii, respectiv lignină, proteine și carbohidrați.

5.1.5. Concluzii parțiale

1. MON din apele sintetice studiate prezintă caracteristici specifice materiei humice naturale, confirmate prin analize spectrofotometrice și anume un palier situat în domeniul UV 250-280nm caracteristic pentru MON acvatică.

2. Conținutul HA din apele sintetice de tip H se corelează riguros cu parametrul indicator convențional CCOMn prin ecuația $\text{CCOMn} = f(\text{concentrația HA})$ și cu parametrul indicator neconvențional A254 printr-o ecuație similară. Ecuațiile prezintă coeficienți de corelare $R^2 > 0,99$.

3. Între parametrii indicatori convenționali TOC și CCOMn se determină corelări care demonstrează dependențe lineare direct proporționale conform ecuației:

$$\text{TOC} = f(\text{CCO-Mn}), R^2 = 0,9989.$$

4. Între parametrii indicatori spectrofotometrici A254, A280 și DOC pe de o parte și între parametrii spectrofotometrici pe de altă parte se determină corelări care demonstrează dependențe lineare direct proporționale între acești parametri, conform ecuațiilor:

- $\text{A254} = f(\text{DOC}), R^2 = 0,9737,$
- $\text{A280} = f(\text{DOC}), R^2 = 0,9759,$
- $\text{A280} = f(\text{A254}), R^2 = 0,9996,$
- $\text{A365} = f(\text{A254}), R^2 = 0,9979.$

5. Între parametrii indicatori convenționali și neconvenționali se determină de asemenea corelări care demonstrează dependențe lineare, direct proporționale, conform ecuațiilor:

- $\text{A254} = f(\text{CCOMn}), R^2 = 0,9382,$
- $\text{A254} = f(\text{TOC}), R^2 = 0,9517,$

- $A_{280}=f(\text{TOC})$, $R^2=0,9542$,

- $\text{DOC}=f(\text{TOC})$, $R^2=0,9910$.

6. Dependențele direct proporționale dintre parametrii globali, pe de o parte, și fracțiuni ale MON, pe de altă parte, stabilite pentru sursele de apă sintetice prefigurează un model matematic ce poate fi elaborat pe baza acestora și utilizat ulterior pentru apele naturale. Faptul că două ape au în componența MON atât compuși naturali cât și acizi humici sintetici nu a determinat alterarea rezultatelor obținute.

7. O corelare importantă este cea care arată dependența eficienței de reducere DOC vs. absorbanta specifică SUVA:

- cazul $\text{SUVA}=2-4$, când MON acvatic este corelat cu prezența unui amestec de substanțe humice specifice cu caracter hidrofob și hidrofil, cu greutatea moleculare diferite și pentru care se estimează eficiențe de reducere DOC în intervalul 25-50% pentru sulfatul de aluminiu și relativ mai mare pentru o sare simplă de fier.

- cazul $\text{SUVA}>4$, când MON acvatic este corelat cu prezența unui amestec de substanțe humice acvatice, cu caracter preponderent hidrofob, cu masă moleculară mare, caz în care MON controlează puternic coagularea. Se estimează eficiențe de reducere $\text{DOC}>50\%$ pentru sulfatul de aluminiu și relativ mai ridicate pentru o sare simplă de fier.

8. Un parametru indicator auxiliar este raportul DOC/TOC , prin care se determină rapid ponderea compușilor solubili vs. TOC. Apele care conțin doar acizi humici sintetici au un raport DOC/TOC mare cuprins între 0,9-0,96, datorat prezenței unei MON solubile, pe când în compoziția apelor ce conțin amestecul de acizi humici sintetici și naturali intervine și un termen datorat sistemelor de suspensii fine și coloizi insolubili, fapt evidențiat de valori mai scăzute, $\text{DOC}/\text{TOC}=0,81-0,86$. Se menționează că apele naturale utilizate la prepararea apelor sintetice sunt prelevate în perioada de primăvară când procesul de solubilizare a materiei vegetale și animale moarte este în stare incipientă, cantitatea MON aflată sub formă de suspensii și coloizi este mai mare vs. DOC

9. Dintre parametrii auxiliari care pot evidenția ponderea fracțiunilor MON cu potențial de risc în sănătatea umană sunt rapoartele absorbantelor A_{254}/A_{280} care prin termenul A_{280} prezintă riscul formării HAA și THM, în etapa ulterioară de tratare cu clor și rapoartele absorbantelor A_{254}/A_{365} care, prin termenul A_{365} , prezintă riscul datorat tocmai, unor compuși aromatici cu grad ridicat de condensare.

10. Corelarea unor analize spectroscopice IR și UV confirmă faptul că materia humică de origine acvatică conține numeroase clase de compuși, cu caracter fenolic, aromatic, compuși nesaturați, cu funcțiuni carboxilice precum și resturi de polimeri naturali lignină, proteine și carbohidrați, respectiv substratul nutritiv necesar pentru transformările heterotrofe specifice din ape.

5.2. Caracterizarea MON din apele naturale

5.2.1. Influența mediului înconjurător asupra caracteristicilor apelor naturale

Substanțele humice prezente în mediu acvatic dau indicații despre stadiul de descompunere heterotrofă a materiei vegetale și animale acumulate autotrof și

alotrof și despre activitatea microbiană de recompunere a MON. În procesele de descompunere/policondensare MON sunt implicate: celuloza, hemiceluloza, compuși fenolici așa precum taninurile și resturile de lignină, compuși solubili în apă precum carbohidrații, aminoacizii alifatici, eterii, alcoolii solubili. Alte categorii de substanțe implicate sunt grăsimile, uleiuri, ceruri, rășini, pigmenți, proteine. Degradarea bacteriană a polimerilor organici naturali se face în principal în condiții anaerobe prin activitate heterotrofă.

Acizii fulvici prezintă proprietatea ca prin combinarea legăturilor de hidrogen cu sarcina acizilor disociați să exercite în relația cu electrolitul interacțiuni cu regiunile hidrofobe sugerând faptul că acizii fulvici pot fi priviți în sistem apos ca și un polielectrolit flexibil.

Acizii humici prezintă proprietatea de a forma structuri pseudomicelare în soluție. Aceste structuri cuprind macromolecule, componente ale plantelor parțial degradate, de exemplu fragmente de lignină, carbohidrați, taninuri, lipide care au zone mai hidrofobe care se vor orienta spre interior, în exterior rămânând funcțiunile mai polare, de exemplu grupele hidroxil.

Compușii rezultați prin biodegradarea parțială a materiei pot fi considerați ca un material complex eterogen ce conține preponderent polifenoli și are un caracter tipic de carbohidrați.

În afară de materialele naturale de natură humică, în apa de suprafață ajung, în cantități variabile, compuși organici rezultați din sfera, ca de exemplu componente din produsele de uz casnic, destinate curățeniei, precum și din cele rezultate din dejecții umane și animale. Compușii organici antropogeni ajung în apele de suprafață, antrenate din depozitele de gunoi menajer, gunoiul de grajd, apele menajere etc., în special din zonele rurale situate în amonte de priza de apă.

În studiul de față se analizează încărcarea unei ape de suprafață cu materie organică și anorganică înainte de impactul cu activitățile antropice și după impactul cu unele activități antropice. Materiile organice acumulate vor fi transportate de cursul de apă și se regăsesc în priza de apă a uzinelor de tratare. În majoritatea cazurilor prezența compușilor de natură antropică nu determină modificări cantitative ale valorilor parametrilor indicatori convenționali. Analizele spectrometrice în domeniul UV-VIS semnalează însă modificări calitative importante care aduc în final prejudicii pentru întregul proces de tratare a apei.

Studiul se realizează pe surse de apă prelevate din cursul superior și mediu al râului/canalul Bega după o perioadă de ploi abundente de primăvară. Data prelevării probelor: 21.04.2010 între orele 8-12 a.m. Acest studiu este structurat pe două tronsoane ale râului Bega, tronsonul lipsit de activitate antropică (pe primii zece km de la izvor, de unde s-au prelevat 4 probe de apă) și tronsonul influențat de activități antropice (de la km 10 până la priza de apă).

5.2.1.1. Influența factorilor naturali asupra caracteristicilor apelor de suprafață

Studiul privind caracteristicile materiei organice naturale se efectuează pe patru surse de apă din cursul superior al râului, prelevate la distanțe aproximativ egale pe parcursul a 10 km, începând din zona izvorului și până în zona amonte vs. activitățile antropice, după cum urmează:.

- L1-sursa de apă Izvor, km 0;

- L2-sursa de apă Torent, km 3;
- L3-sursa de apă Lăcoviște, km 7;
- L4-sursa de apă km 10.

Distanțele au fost măsurate de la Izvor spre vale.

În tabelul 5.2. sunt prezentate caracteristici ale surselor de apă L1 – L4, respectiv parametrii indicatori convenționali: pH, CCOMn, A436-culoare și turbiditate.

Tabelul 5.2. Caracterizarea surselor de apă prin parametrii indicatori convenționali: pH, CCOMn, culoare și turbiditate prelevate din râul Bega, cursul superior. Data prelevării: 21.04.2010

Sursa de apă	pH	CCOMn [mgO ₂ /l]	Turbiditate [NTU]	Absorbanța $\lambda=436\text{nm}$ A436 [cm ⁻¹]	Observații
L1	6,87	2,48	12,5	0,0011	Sursa de apă prezintă suspensii fine și coloidale și este tulbure
L2 Efluent	6,76	14,13	65,0	0,0014	Sursa de apă prezintă suspensii fine și coloidale, este foarte tulbure
L3	6,93	2,23	8,5	0,0010	Sursa de apă este relativ limpede
L4	6,98	2,22	12,0	0,0012	Sursa de apă prezintă suspensii fine și coloidale și este tulbure

Se observă din tabelul 5.2. că sursele de apă prezintă o cantitate redusă de substanțe organice, exprimată prin oxidabilitate CCOMn pentru probele L1, L3 și L4, care este cuprinsă în domeniul 2,22-2,48 mgO₂/l, iar turbiditatea, chiar și după ploile abundente, se situează în domeniul relativ redus de 8-12,5 NTU. Afluentul L2 provine de pe un versant abrupt acoperit cu frunze, crenguțe, lăstari etc. pe care torenții îl spală în perioadele caracterizate de ploi abundente, antrenând cantități importante de materii organice și anorganice, solubile și sub formă de suspensii fine și coloidale. Datorită acestui fapt în sursa de apă L2 se regăsește o cantitate mult mai mare de compuși organici, exprimați prin parametrul CCOMn, de peste 6 ori mai mare decât în celelalte surse de apă analizate și o cantitate de 5-6 ori mai mare de suspensii fine și coloidale, exprimată ca turbiditate.

În tabelul 5.3. este prezentată caracterizarea surselor de apă L1- L4, efectuată prin parametrii indicatori neconvenționali TOC, DOC și raportul DOC/TOC. Sursele de apă L1, L3 și L4, provenite din cursul principal al râului Bega, prezintă o cantitate TOC de 2,51-3,71 mgC/l materii solide și dizolvate, din care materia dizolvată reprezintă 52-86%. Sursa de apă L2 care provine din torentul ce spală versanți de dealuri abrupte, are o cantitate de compuși organici cu carbon TOC, de 4-6 ori mai mare vs. cantitatea TOC determinată în sursele de apă din cursul principal.

Se observă din tabelul 5.3. că în sursa de apă L2 ponderea compușilor organici cu carbon o reprezintă materia organică solidă, compusă din suspensii fine

și sisteme coloidale. Cantitatea DOC este în acest caz, în proporție mai redusă de 1/3 din TOC. Condițiile în care se formează torenții și se colectează în râul analizat influențează puternic cantitatea și calitatea MON.

Tabelul 5.3. Caracterizarea surselor de apă prin parametrii indicatori neconvenționali TOC și DOC, prelevate din râul Bega, cursul superior. Data prelevării: 21.04.2010.

Sursa de apă	TOC [mgC/l]	DOC [mgC/l]	Raport DOC/TOC	Observații
L1	3,71	1,96	0,52	Cantitatea de materie organică solidă este similară cu cea dizolvată
L2, Efluent	15,89	5,64	0,33	Predomină materia organică solidă sub formă de suspensii fine și sisteme coloidale
L3	2,48	2,13	0,85	Predomină materia organică dizolvată
L4	2,51	2,17	0,86	Predomină materia organică dizolvată

Dintre factorii care influențează compoziția și concentrația MON prezentă în sursele de apă se pot enumera:

- regimul de precipitații care duce la formare de torenți ce antrenează cantități importante de suspensii de natură organică și anorganică din arii alotrofe;
- cantitatea de materie organică moartă acumulată în depozite în timpul rece al anului, aflată în diferite etape ale procesului de humidificare;
- regimul termic;
- relieful, etc.

Prin utilizarea parametrilor indicatori convenționali și neconvenționali: pH, CCOMn, culoare și turbiditate TOC și DOC, se obțin informații generale cu privire la compoziția și concentrația MON din sursele de apă.

Introducerea analizei spectrale în domeniul UV-VIS permite estimarea abundenței compușilor aromatici, și dă informații mai detaliate despre gradul de humidificare al materiei naturale, particulele fine, sisteme coloidale, compuși solubili etc.

În tabelul 5.4. sunt prezentate valorile parametrilor spectrofotometrici, A254, A280 și A365, precum și raportul A254/A365 determinate în sursele de apă L1- L4.

Se observă că domeniul de variație pentru parametrii A254, A280 și A365 este mic, și se corelează cu domeniul restrâns de variație determinat pentru parametrii indicatori convenționali și neconvenționali: pH, CCOMn, A436 culoare, turbiditate TOC și DOC. Absorbanța la lungimea de undă $\lambda=254$ nm este în domeniul 0,021-0,026cm⁻¹ și indică prezența unei fracțiuni reduse de compuși organici cu caracter aromatic, așa cum este de așteptat. Cauza principală a unei producții mici de compuși determinați prin fracțiunea A254 este datorată activității mai lente a descompunerilor heterotrofe ale materiei organice din perioada cu temperaturi scăzute caracteristice perioadei de primăvară timpurie. Fracțiunea A280, respectiv absorbanța determinată la lungimea de undă $\lambda=280$ nm, este în domeniul 0,016-0,024cm⁻¹ și indică la ponderea hidrocarburilor aromatice cu două sau mai multe

inele, arene, fenoli, etc. precursorii THM și HAA. A365, absorbanta determinată la lungimea de undă $\lambda=365\text{nm}$, indică prezența materiei organice cu mase moleculare mari. A365 prezintă ponderea compușilor hidrofobi mai redusă vs. prezența compușilor semnalati prin A254.

Tabelul 5.4. Caracterizarea surselor de apă prelevate din cursul superior Bega prin absorbantele A254, A280 și A365 și raportul A254/A365. Data prelevării: 21.04.2010.

Sursa de apă	A254 [cm-1]	A280 [cm-1]	A365 [cm-1]	A254/ A365
L1	0,022	0,018	0,003	8,18
L2 Efluent	0,021	0,016	0,003	7,85
L3	0,025	0,024	0,003	8,29
L4	0,026	0,024	0,003	8,32

Raportul absorbanțelor A254/A365, situat în domeniul 7,85-8,32, este motivat de prezența unei cantități mici de compuși ce sunt identificați prin parametrul A365. Valorile ridicate obținute pentru acest raport indică faptul că procesul de humidificare este în stare incipientă, are loc un grad scăzut de transformare a materiei organice la compuși cu funcțiuni mixte și un caracter aromatic, caracteristic perioadei mai reci a anului. Valoarea mare A254 este datorată depozitelor formate în alte perioade ale anului.

5.2.1.2. Influența factorilor antropici asupra caracteristicilor apelor de suprafață

Studiul se efectuează pe un număr de 7 surse de apă:

- L1a - sursa de apă Exploatare forestieră,
- L2a - sursa de apă Pepinieră,
- L3a - sursa de apă Satul Luncani,
- L4a - sursa de apă Satul Tomești,
- L5a - sursa de apă Satul Coștei,
- L6a - sursa de apă satul Remetea Mare,
- L7a - sursa de apă Priza uzinei de apă,

Dintre factorii antropici care influențează compoziția și concentrația MON din sursele de apă se pot enumera:

- natura activității antropogene, ca de exemplu depozitarea gunoiului, deversarea de ape menajere în râu, scurgeri din pepiniere, scurgerea apei din curți, alei stradale, etc.,
- cantitatea de materii organice care ajunge în emisar,
- perioada de timp în care se desfășoară activități umane cu formare de deșeuri neprotejate sau parțial protejate,
- tipul sursei de poluare: punctiformă sau difuză,
- amplasarea ariilor corespunzătoare activităților antropice, etc.

În tabelul 5.5. sunt prezentate caracteristicile surselor de apă L1a-L7a exprimate prin parametri indicatori convenționali: pH, CCOMn, culoare-A436 și turbiditate, prelevate din cursul mediu al apei de suprafață în urma unui impact cu activitățile umane.

Probele de apă L1a-L6a sunt prelevate din cursul mediu în puncte, situate în localitate sau în apropierea acestora iar proba L7a este prelevată din vecinătatea prizei de apă a Uzinei de tratare a apei în scop potabil.

În afară de materia naturala de natură humică, în sursele de apă de suprafață L1a-L7a ajung, în cantități variabile, compuși organici rezultați din sfera antropică, ca de exemplu detergenți, săpunuri, produse farmaceutice, dejecții etc.

Se observă în tabelul 5.5. că în general sursele de apă prezintă o încărcare organică exprimată prin CCOMn cuprinsă într-un domeniu apropiat de cel al apei de control și anume în domeniul 2,5-3,22 mgO₂/l. Excepție fac două surse de apă și anume sursa de apă L6a prelevată din punctul Satul 4, situat amonte de stația de tratare a apei în scop potabil și sursa L1a, punctul Așezare forestieră în activitate, unde încărcarea CCOMn se situează în domeniul 4,32-4,38 mgO₂/l. Încărcarea organică a surselor de apă naturală L1a-L7a, exprimată prin parametrul CCOMn, nu depășește valorile prescrise de standardele în vigoare. Turbiditatea este variabilă și se încadrează, în toate cazurile, în limitele apelor de suprafață. Sursele de apă prezintă valori foarte mici A435.

În tabelul 5.6. sunt prezentate încărcările organice ale probelor de apă L1a-L7a, măsurate prin parametri indicatori neconvenționali: TOC, DOC și raportul DOC/TOC, ca expresie a ponderii compușilor solubili din totalul de compuși organici cu carbon.

Tabel 5.5. Caracterizarea surselor de apă prin parametrii indicatori convenționali: pH, CCOMn, culoare și turbiditate prelevate din râul Bega, cursul mediu aflat în sfera antropică. Data prelevării: 21.04.2010.

Sursa de apă	pH	CCOMn [mgO ₂ /l]	Turbiditate [NTU]	A436, Absorbanța $\lambda=436\text{nm}$ [cm ⁻¹]	Observații
L control *	6,93	2,23	8,0	0,001	Sursa de control cu apă relativ limpede
L1a	7,10	4,38	9,5	0,002	Sursa de apă preia scurgeri de apă de pe un drum forestier circulat
L2a	7,23	3,05	5,5	0,003	Sursa de apă preia scurgeri de apă de la o pepinieră
L3a	7,20	2,50	18,0	0,002	Sursa prezintă suspensii fine și coloidale și este tulbure datorită unor mici torenți, Sat 1
L4a	7,04	3,22	20,0	0,002	Sursa prezintă suspensii fine și coloidale și este foarte tulbure, Sat 2
L5a	7,25	2,82	7,5	0,002	Sursa preia scurgeri din curți și ulițe, Sat 3
L6a	6,97	4,32	17,5	0,004	Sursa prezintă suspensii fine și coloidale și este tulbure, Sat 4
L7a	7,00	2,85	23,0	0,003	Sursa prezintă suspensii fine și coloidale și este tulbure, Priza de apă

*L control - Sursa de apă prelevată din zone situate în afara impactului cu sfera antropică.

Tabelul 5.6. Caracterizarea surselor de apă prin parametrii indicatori neconvenționali TOC și DOC și raportul DOC/TOC din sursele de apă prelevate din cursul mediu aflat în sfera antropică. Data prelevării: 21.04.2010.

Sursa de apă	TOC [mgC/l]	DOC [mgC/l]	DOC/TOC	Observații
L control*	2,48	2,13	0,85	Predomină substanțe organice dizolvate
L1a	4,94	3,92	0,79	Așezare forestieră Predomină substanțele organice dizolvate
L 2a	3,81	2,37	0,62	Pepinieră Cantitatea de suspensii fine și sisteme coloidale este aprox. egală cu cea MON dizolvată
L 3a	2,7	2,12	0,78	Aval Sat 1 Predomină substanțele organice dizolvate
L 4a	4,08	2,36	0,58	Sat 2 Cantitatea de suspensii fine și sisteme coloidale este aprox. egală cu cea MON dizolvată
L 5a	3,22	2,93	0,91	Sat 3 Predomină substanțele organice dizolvate
L6a	5,51	4,46	0,81	Sat 4 Predomină substanțele organice dizolvate
L7a	3,33	3,01	0,91	Priza de apă Predomină substanțele organice dizolvate

*L control - Proba de apă din afara impactului cu sfera antropică

Încărcarea organică exprimată prin TOC și DOC rămâne, în general, din punct de vedere calitativ, în domeniul determinat pentru sursele de apă prelevate din zone lipsite de impact cu activități antropice, excepție fac aceleași probe care prezintă parametrul CCOMn mare, respectiv sursele L1a și L6a. Sursa de apă L6a, prelevată din punctul Satul 4 ajunge să acumuleze o încărcare organică mare datorită faptului că traversează mai multe așezări umane caracterizate prin activități antropice variate. Sursa de apă L6a, prelevată din punctul Satul 4 se află la cca. 10 km distanță de priza uzinei de tratare.

Datorită protecției impusă cursului de apă Bega pe aprox. 10km în amonte de priza de apă uzinală, calitatea apei se va îmbunătăți în punctul de prelevare L7a. Sursa de apă L7 prezintă valori pentru parametrii DOC, respectiv TOC, mai mici cu 32-40%, față de valorile DOC și TOC determinate în sursa de apă L6a.

Încărcarea cu materie organică dizolvată exprimată prin raportul DOC/TOC arată că materia organică dizolvată prezentă în sursele de apă este variabilă, raportul DOC/TOC=0,58-0,91. Cantitatea de compuși dizolvați pare să predomine, ajungând în unele cazuri la peste 90% din TOC. Cantitatea mare de compuși dizolvați predomină față de TOC în general în punctele de prelevare situate în

amonte de așezările umane așa precum este cazul sursei L6a situat în amonte de priza de apă a uzinei, aspect nedorit, știut fiind faptul că înlăturarea compușilor dizolvați reprezintă o provocare pentru tehnologia de tratare al apelor.

Introducerea analizei spectrale în domeniul UV-VIS dă informații calitative mai detaliate și în acest caz despre aportul materiei organice de natură antropică la încărcarea surselor de apă cu compuși solubili.

În tabelul 5.7. sunt prezentate valorile parametrilor spectrofotometrici, A254, A280 și A365 și raportul A254/A365 pentru sursele de apă L1a-L7a.

Tabelul 5.7. Caracterizarea surselor de apă prelevate din cursul mediu Bega aflat în sfera antropică prin absorbanțele A254, A280 și A365 și raportul A254/A365. Data prelevării: 21.04.2010.

Sursa de apă	A254 [cm-1]	A280 cm-1	A365 cm-1	A254/ A365
L control*	0,026	0,024	0,003	8,29
L1a	0,051	0,040	0,005	10,2
L2a	0,040	0,036	0,005	8,13
L3a**	0,051	0,042	0,004	11,83
L4a	0,051	0,045	0,005	10,62
L5a	0,049	0,040	0,005	10,22
L6a	0,103	0,078	0,015	7,0
L7a	0,063	0,042	0,008	7,97

*L control - Proba de apă din afara impactului cu sfera antropogenă

**Proba L3a este prelevată din zona în care râul traversează prima localitate

Sursa de apă L3a este prelevată din zona primei localități traversată de cursul de apă studiat. Valorile parametrilor indicatori de calitate: CCOMn, TOC, DOC, sunt similare cu valorile parametrilor surselor situate în afara impactului cu activități umane, Aportul suplimentar de compuși organici din sfera umană nu modifică din punct de vedere cantitativ MON din sursa de apă L3a. Dar analiza spectrofotometrică efectuată în sursa L3a evidențiază modificări majore ale calității sursei de apă după impactul cu sfera antropică în domeniul lungimilor de undă cuprinse în intervalul $\lambda=250-280\text{nm}$. Acest domeniu este însă un domeniu care se utilizează pentru caracterizarea apelor uzate orășenești datorită faptului că aici dau semnal o serie de componente ale dejecțiilor umane, ca de exemplu urina, o serie de componente ale apelor menajere, ca de exemplu detergenții, etc.

Din figura 5.9. se remarcă faptul că în toate sursele de apă prelevate din cursul mediu al râului Bega suferă modificări calitative ale MON după impactul cu sfera antropică. Absorbanțele din sursele de apă prelevate din sate crește cu până la 35% vs. absorbanțele determinate în sursele de apă convențional curate.

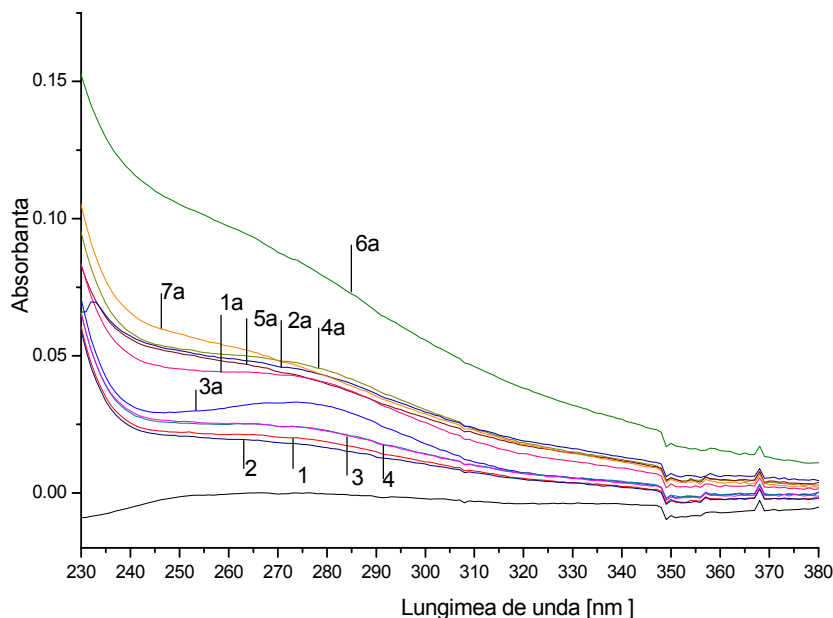


Figura 5.9. Analiza spectrofotometrică comparativă a surselor de apă din cursul superior râului Bega vs. sursele de apă prelevate din cursul apei în urma impactului cu sfera antropică

L1-sursa de apă Izvor, L2-sursa de apă Torent, L3-Sursa de apă-Lăcoviște, L4-Sursa de apă km 10, L1a-sursa de apă Exploatare forestieră, L2a-sursa de apă Pepinieră, L3a sursa de apă Satul 1, L4a sursa de apă Satul 2, L5a sursa de apă Satul 3, L6a sursa de apă Satul 4, L7a sursa de apă Priza uzinei de apă.

Raportul A_{254}/A_{365} , situat în domeniul 7,0-11,83, sugerează o cantitate mică de compuși organici cu greutate moleculară mică datorat atât compușilor organici naturali cu caracter aromatic, funcțiuni etc., cât și prezenței în cantități similare a unor compuși din sfera antropică față de totalul de compuși care dau semnal la $\lambda=254\text{nm}$. De remarcat însă faptul că ponderea în apele care ajung la priza de apă o constituie compușii solubili cu mase moleculare mai mici și cu reactivitate mărită față de agenții de dezinfecție, A_{280} (vezi tabelul 5.7.).

5.2.1.3. Concluzii parțiale

1. Procesul de degradare bacteriană și mineralizare a materiei organice vegetale și animale moarte, determină formarea de substanțe humice aflate la diferite grade de fracționare a MON de la particule fine, sisteme coloidale la compuși solubili cu molecule mai mici.

2. Factorii naturali care influențează compoziția și concentrația MON din sursele de apă sunt: regimul de precipitații care duce la formarea de torenți ce antrenează cantități importante de suspensii de natură organică și anorganică, acumulările de materie organică moartă aflată în diferite etape ale procesului de humidificare, ciclurile termice, relieful etc.

3. Apele provenite din cursul superior al râului Bega, aflate în afara impactului activităților umane, prezintă o cantitate redusă de substanțe organice, exprimată prin oxidabilitate CCOMn, TOC, iar turbiditatea chiar și după ploile abundente se situează în domeniul relativ redus de 8-12,5 NTU. Afluenții proveniți de pe un versant abrupt acoperit cu frunze, crenguțe, lăstari etc. conține o cantitate de 5-6 ori mai mare de suspensii fine, sisteme coloidale și încărcare CCOMn vs. cantitățile caracteristice cursului de apă principal. Din analiza parametrilor spectrofotometrici rezultă că ponderea compușilor cu reactivitate mărită A280 este mare din totalul de compuși solubili A254.

4. Raportul absorbanțelor A254/A365, situat în domeniul 7,85-8,32, este motivat de prezența unei cantități mici de compuși A365. Valorile ridicate ale raportului indică un proces de humidificare în stare incipientă, cu grad scăzut de transformare a materiei organice caracteristic perioadei mai reci de primăvară timpurie.

5. Pe parcursul firului apei ajung în cantități variabile, compuși organici rezultați din sfera antropică, ca de exemplu detergenți, săpunuri, produse farmaceutice, dejecții umane și animale, antrenate din depozitele de gunoi menajer, gunoi de grajd, protejate parțial sau neprotejate, ape menajere etc., în special din zonele rurale situate în amonte de priza de apă.

6. Factorii antropici care influențează compoziția și concentrația MON din sursele de apă sunt: natura activității umane, perioada de timp în care se desfășoară activitățile umane cu formare de deșeuri neprotejate sau parțial protejate, tipul sursei de poluare: punctiformă sau difuză, amplasarea ariilor corespunzătoare activităților antropice, etc.

7. Încărcarea organică exprimată în termeni CCOMn, TOC și DOC din sursele de apă aflate sub impactul activităților umane rămâne, în general, din punct de vedere cantitativ, în domeniul determinat pentru apele lipsite de impact antropic. Analizele spectrofotometrice ale surselor de apă arată faptul că se modifică dramatic calitatea apei din sursele de apă situate în apropierea unor așezări umane cu activitate mai intensă. În urma activităților intense, crește ponderea unor compuși cu factor de risc ridicat pentru sănătatea omului, fracțiunea A280, precursor al THM și HAA crește cu până la 35% vs. A280 din sursele de apă situate pe cursul superior al râului Bega.

8. Prin sistemul de protecție impus râului, la uzina de tratare a apei calitatea apei se poate îmbunătăți prin reduceri ale încărcării organice, TOC și DOC cu 32%, respectiv 40% vs. valorile TOC respectiv DOC din zona neprotejată.

5.2.2. Caracterizarea surselor de apă prelevate în perioada de vară

În perioada iulie 2009- mai 2010 se prelevează 13 probe de apă denumite în studiu *surse de apă*, în scopul analizării calității și cantității MON înainte și după tratare cu agenți de coagulare la doze optime.

În tabelul 5.8. sunt prezentate caracteristicile surselor de apă prelevate din canalul Bega în luna iulie 2009.

Apele prezintă turbiditate cuprinsă între 15-35 NTU. În perioada de prelevare a probelor au fost perioade de secetă ce au alternat cu ploi de vară răzlețe. Cantitatea de substanțe organice exprimate prin oxidabilitate a fost cuprinsă în intervalul 2,65-7,90 mgO₂/l. Cantitatea de MON exprimată prin parametrul TOC a fost cuprinsă în intervalul 3,03-5,46 mgC/l. Analizând cantitatea TOC, sursa de apă

A5 prezintă ponderea cea mai mare de compuși organici dizolvați, exprimată prin raportul DOC/TOC=0,9. Celelalte surse de apă studiate au un conținut mai redus de materie dizolvată DOC/TOC=0,70-0,85.

Tabelul 5.8. Caracteristicile surselor de apă de suprafață recoltate din Bega în perioada de vară 2009.

Nr. crt.	PARAMETRI	Surse de apă prelevate în perioada de vară					
		A1	A2	A3	A4	A5	A6
	Data prelevării	2.7. 2009	6.7. 2009	10.7. 2009	15.7. 2009	20.7. 2009	25.7. 2009
	Regim climatic	Secetă	Secetă	Regim de ploi	Regim de ploi	Ploi răzlete	Ploi
Loc prelevare	Bega	Bega	Bega	Bega	Bega	Bega	
Parametrii indicatori convenționali							
1	pH	6,85	6,95	7,02	7,00	6,85	6,95
2	Turbiditatea [NTU]	16,0	15,0	35,0	30,0	22,5	20,0
3	CCOMn [mgO ₂ /l]	2,94	3,52	5,79	3,91	7,90	2,65
4	A436 [cm ⁻¹]	0,011	0,013	0,033	0,036	0,009	0,008
5	TOC [mgC/l]	3,03	3,60	4,67	4,7	5,46	3,09
Parametrii indicatori neconvenționali							
6	DOC [mgC/l]	2,58	2,94	3,22	3,29	4,96	2,22
7	A254 [cm ⁻¹]	0,063	0,057	0,082	0,089	0,068	0,068
8	A280 [cm ⁻¹]	0,052	0,046	0,072	0,081	0,051	0,054
9	A365 [cm ⁻¹]	0,042	0,030	0,053	0,063	0,035	0,028
10	SUVA [l/mg·m]	2,44	1,94	2,49	2,7	1,37	3,06
Parametrii indicatori auxiliari							
11	DOC/TOC	0,85	0,81	0,70	0,71	0,91	0,72
12	A254/A280	1,21	1,24	1,14	1,10	1,29	1,26
13	A254//A365	1,50	1,92	1,57	1,41	1,94	2,44

Materia organică dizolvată conține compuși care absorb la lungimea de undă $\lambda=254\text{nm}$ și care sunt exprimați prin parametrul A254. Absorbanța A254 pentru sursele de apă studiate este cuprinsă într-un interval relativ îngust: 0,057-0,089 cm^{-1} .

Fracțiunea MON care absoarbe la lungimea de undă $\lambda=280\text{ nm}$ reprezintă peste 80% din valoarea A254. Această pondere mare a compușilor desemnați prin A280 arată de fapt că MON din sursele de apă studiate are un potențial ridicat de compuși cu reactivitate mărită care pot forma cu agentul de dezinfecție, clorul, compuși toxici, cancerigeni, THM și/sau HAA.

Din valorile raportului A254/A280, se deduce rapid disponibilitatea MON din sursele de apă de a forma THM sau HAA. Valorile raportului A254/A280<2 arată de

fapt o pondere mare de compuși cu reactivitate mărită. Cu cât raportul este mai apropiat de 1, cu atât probabilitatea de a forma compuși toxici este mai mare, ca de exemplu la sursele de apă A1, A3 și A4, iar cu cât raportul A254/A280 este mai mare, ca de exemplu la sursele de apă A2, A5 și A6, probabilitatea de formare THN respectiv HAA este mai mică. În figura 5.10 sunt prezentate comparativ rapoartele absorbanțelor pentru sursele de apă A1-A6.

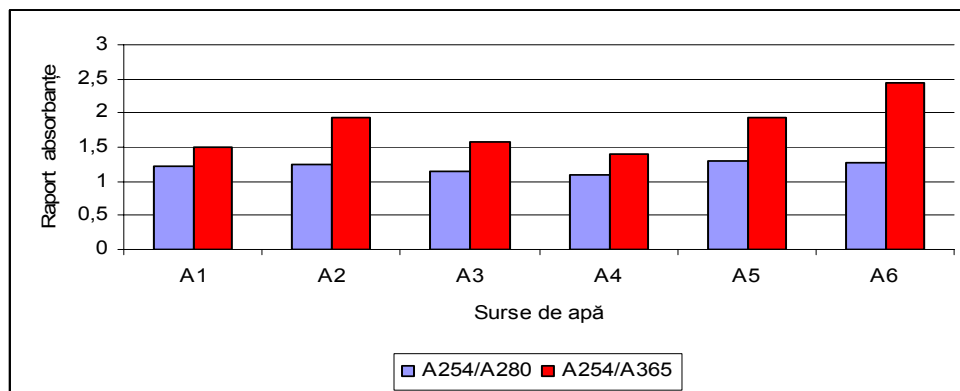


Figura 5.10. Raportul absorbanțelor A254/A280 și A254/A365 caracteristic surselor de apă prelevate în perioada de vară, 2009.

Sursele se apă studiate prezintă însă o fracțiune importantă de materie organică identificată la lungimea de undă la $\lambda=365\text{nm}$. Fracțiunea cuprinde compuși specifici materiei humice cu masă moleculară mai mare, cu caracter puternic aromatic. Fracțiunea A365 are în sursele de apă prelevate în luna iulie 2009 pondere de 60-70% din totalul A254. Prin valorile pe care le prezintă raportul A254/A365 se deduce ponderea de compuși cu caracter aromatic cu masă moleculară mai mare și cu interacțiuni mai complexe cu agenții de coagulare. Valorile mici ale acestui raport sunt un indicator al conținutului redus de materie organică bazată pe compuși organici cu caracter ridicat aromatic și masă moleculară mare în raport cu cantitatea totală de materie humică identificată la lungimea de undă 254 nm (vezi figura 5.10).

Culoarea surselor de apă determinată prin A436 este cuprinsă în domeniul 0,008-0,036 cm^{-1} . Se observă din tabel că apele A3 și A4, care au turbiditatea cea mai mare, 30-35 NTU, prezintă și compuși colorați care reprezintă 30-40% din A254. Prezența compușilor colorați este asociată cu ploile din perioada respectivă care antrenează compuși colorați formați în zone alohtone și autohtone. Culoarea A436 pentru sursele de apă studiate nu constituie un scop al studiului, ea se reduce la utilizarea dozei optime de agenți de coagulare la valori care nu aduc prejudicii pentru calitatea apei potabile.

Din valorile parametrului SUVA se estimează eficiența de reducere a MON datorată performanțelor treptei de coagulare. Sursele de apă studiate, prelevate în luna iulie 2009 se împart în două categorii:

- *Sursele de apă A2 și A5 care prezintă valori SUVA < 2 l/mg·m*, ceea ce indică un caracter mai hidrofil al MON și eficiențe de reducere DOC < 25%. Aceste date se corelează cu caracteristicile materiei organice cu o pondere mare a fracțiunilor A254 și A280.

- Sursele de apă A1, A3, A4 și A5 caracterizate de SUVA cuprins în intervalul 2-4 l/mg·m prezintă un material humic cu caracter hidrofil/hidrofob care interacționează cu speciile coagulante din agenții de coagulare. Eficiențele de reducere DOC sunt estimate în intervalul 25-50%.

5.2.3. Caracterizarea surselor de apă prelevate în perioada de toamnă

În tabelul 5.9. sunt prezentate caracteristicile surselor de apă prelevate din canalul Bega în perioada de toamnă, lunile noiembrie-decembrie 2009.

Sursele de apă prezintă turbiditate cuprinsă în intervalul 12,5-25,5 NTU. Prima perioadă în care se prelevează probele, luna noiembrie, este caracterizată de un regim de temperaturi mai ridicate, cu precipitații sub formă de ploi de durată față de al doilea interval de prelevare, respectiv luna decembrie, caracterizată de un regim termic mai rece și lipsit de ploi. Cantitatea de substanțe organice, exprimate prin oxidabilitate, din sursele de apă este cuprinsă în domeniul 6,04-7,08 mgO₂/l. Cantitatea TOC a fost cuprinsă în intervalul 5,93-7,34 mgC/l. Sursele de apă prezintă o încărcare de materie organică dizolvată semnificativă. Raportul DOC/TOC=0,85-0,86. Ponderea mai mare de substanțe organice cu carbon, dizolvate, se datorează unei rezerve de materie humică rezultată din descompunerile heterotrofe din timpul anotimpului cald, care este antrenată din zone alotrofe de ploile de toamnă.

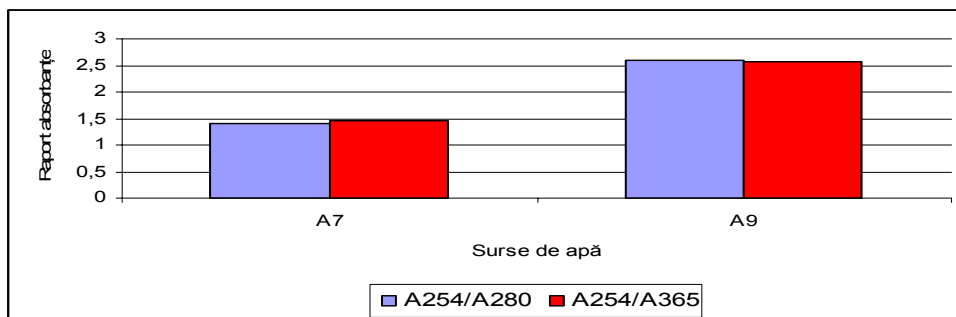
Materia organică dizolvată din sursele de apă conține compuși care absorb la $\lambda=254$ nm într-un domeniu relativ îngust de valori ale absorbanței cuprins între 0,155-0,174 cm⁻¹. Prin compararea acestor valori cu cele corespunzătoare, determinate în sursele de apă prelevate, în perioada cea mai caldă a anului, se constată că sursele de apă prelevate în perioada de toamnă au încărcări globale mai mari decât vara, cu compuși identificați prin parametrul A254. Analiza comparativă a absorbanțelor determinate la lungimea de undă $\lambda=280$ nm arată însă că sursele de apă caracteristice anotimpului toamnă, prezintă peste 70% din materia A254. Aceste valori indică prezența unui potențial ridicat de formare a unor compuși toxici în etapa de dezinfecție cu clor. Frațiunea de compuși cu masă moleculară mai mare și caracter pronunțat aromatic, identificată prin A365, are în sursele de apă prelevate toamna o pondere mică de 30-40% vs. A254. Conținutul mai redus de compuși cu mase moleculare mari este rezultatul unei etape de descompunere heterotrofă caracteristică acestei perioade mai reci a anului. Scindarea polimerilor organici naturali prin procese enzimatică este etapa limitativă în procesele heterotrofe. Frațiunile solubile cu molecule mici sunt alimentate din zestrea acumulată peste vară în zone alotrofe. Din valorile rapoartelor A254/A280 se evaluează rapid probabilitatea formării compușilor THM și HAA în etapa de clorinare, iar din valorile raportului A254/A365 se evaluează ponderea prezenței compușilor aromatici cu grad ridicat de condensare susceptibili interacțiunii cu specii cu acțiune coagulantă, pentru sursele de apă A7-A8.

Se observă din figura 5.11. că sursa A7 se caracterizează printr-o pondere similară a fracțiunilor A280, respectiv A365, vs. A254. Rapoartele absorbantelor sunt în creștere, astfel că în luna următoare, în sursa de apă A8 valorile acestora se vor apropia de 2,5. Raportul mare al absorbantelor care caracterizează sursa de apă A8 se corelează cu o producție redusă de materie acvatică solubilă în perioade mai reci ale anului.

Tabelul 5.9. Caracteristicile surselor de apă de suprafață prelevate din Bega în perioada de toamnă 2009.

Nr. crt.	Parametri	Surse de apă prelevate în perioada de toamnă	
		A7	A8
	Data prelevării	2.11.2009	5.12.2009
	Loc prelevare	Bega	Bega
	Regim climatic	Ploi de toamnă	Temperaturi scăzute, lipsa ploilor
Parametrii indicatori convenționali			
1	pH	7,00	7,02
2	Turbiditatea [NTU]	25,5	12,5
3	CCOMn [mgO ₂ /l]	7,08	6,04
4	A436 (A4) [cm ⁻¹]	0,045	0,041
5	TOC [mgC/l]	7,34	6,94
Parametrii indicatori neconvenționali			
6	DOC [mgC/l]	6,33	5,93
7	A254 [cm ⁻¹]	0,170	0,155
8	A280 [cm ⁻¹]	0,128	0,114
9	A365 [cm ⁻¹]	0,067	0,060
10	SUVA[l/mg.m]	2,74	2,61
Parametrii indicatori auxiliari			
11	DOC/TOC	0,86	0,85
12	A254/A280	1,40	1,36
13	A254//A365	2,60	2,58

În figura 5.11. sunt prezentate comparativ rapoartele absorbanțelor determinate în sursele de apă A7-A8.

**Figura 5.11.** Raportul absorbanțelor A254/A280 și A254/A365 caracteristic surselor de apă prelevate în perioada de toamnă 2009.

Culoarea apei determinată prin A436 este cuprinsă în domeniul 0,041-0,045 cm⁻¹. Prezența compușilor colorați este asociată de asemenea cu activitatea

microbiană intensă din anotimpul cald. Acumulările din zonele limitrofe albiei sunt antrenate de ploi și contribuie la intensificarea culorii surselor de apă prelevate în perioada de toamnă.

Absorbanța specifică SUVA pentru sursele de apă A7-A8 este cuprinsă în intervalul 2-4 l/mg·m. MON corespunzător pentru acest interval SUVA este un amestec de compuși cu caracter hidrofил/hidrofob care interacționează cu speciile agentului de coagulare. Eficiențele de reducere DOC sunt estimate în intervalul 25-50%.

5.2.4. Caracterizarea surselor de apă prelevate în perioada de iarnă

În tabelul 5.10 sunt prezentate caracteristicile surselor de apă prelevate din canalul Bega în perioada de iarnă, lunile ianuarie-februarie 2010.

Tabelul 5.10. Caracteristicile surselor de apă prelevate din Bega în perioada de iarnă 2010.

Nr. crt.	Parametri	Surse de apă prelevate în perioada de iarnă		
		A 9	A10	A 11
	Data prelevării	10.1.2010	18.1.2010	5.2.2010
	Regim climatic	Ploi abundente	Ploi abundente	Regim uscat și rece
	Loc prelevare	Canal Bega	Canal Bega	Canal Bega
Parametrii indicatori convenționali				
1	Turbiditatea [NTU]	120	95	12
2	pH	6,95	6,92	7,0
3	CCOMn [mgO ₂ /l]	10,04	11,26	3,2
4	TOC [mgC/l]	11,2	12,73	3,8
5	A436 [cm ⁻¹]	0,023	0,029	0,022
Parametrii indicatori neconvenționali				
6	DOC [mgC/l]	7,53	8,04	2,83
7	A254 [cm ⁻¹]	0,159	0,162	0,055
8	A280 [cm ⁻¹]	0,120	0,145	0,043
9	A365 [cm ⁻¹]	0,052	0,076	0,035
10	SUVA [l/mg·m]	2,11	2,36	2,01
Parametrii indicatori auxiliari				
11	DOC/TOC	0,67	0,63	0,74
12	A254/A280	1,55	1,31	1,28
13	A254//A365	3,1	2,13	1,73

Sursele de apă prezintă turbiditatea cuprinsă în intervalul 12,0-120 NTU. În perioada de prelevare a surselor de apă regimul termic a fost relativ cald, au fost precipitații abundente sub formă de ploaie, în luna ianuarie, dar a urmat un regim uscat și geros, în luna februarie. Cantitatea de substanțe organice din sursele de apă exprimate prin oxidabilitate a fost cuprinsă în domeniul 3,2-11,26 mgO₂/l. TOC a fost cuprins în intervalul 3,80-12,73 mgC/l. Valorile minime ale intervalelor menționate pentru CCOMn, TOC, DOC și turbiditate sunt caracteristice sursei A11 prelevată în perioada foarte rece și lipsită de precipitații a iernii, iar valorile mari

sunt caracteristice surselor de apă A9 și A10 prelevate în timpul ploilor din luna ianuarie și ca urmare au încărcări foarte mari. Apele prezintă ponderea DOC mai mică decât în perioada de toamnă, raportul $DOC/TOC=0,63-0,74$. Ponderea mai redusă DOC este rezultatul încetirii sau chiar a întreruperii unor procese de descompunere heterotrofă din timpul iernii. Materia organică acvatică antrenată de apă din această perioadă provine în principal din spălarea ariilor alotrofe. MON acvatică conține cantități mai mari de materie solidă aflată sub formă de suspensii fine și coloidale vs. cantitatea de materie organică solubilă.

Materia organică dizolvată din sursele A10-A11 conține compuși care dau semnal puternic la lungimea de undă $\lambda=254$ nm. Intervalul relativ îngust al absorbantei, este cuprins între limitele 0,1598 și 0,162 cm^{-1} . Frațiunea A254 din aceste surse prezintă valori mult mai mari decât cele determinate în sursele prelevate în perioada de vară. Materia antrenată de pe versanți ca urmare a ploilor de durată din luna ianuarie conțin o zestre MON de vară-toamnă. Apa A11 prelevată în perioada februarie are o valoare A254 de două ori mai mică decât cea determinată în sursele A9-A10, dar ca pondere din total este similară cu ponderea A280 din A254. Regimul uscat și rece nu a mai contribuit la îmbogățirea apei cu compuși A254.

Din aceste considerente se deduce că sursele de apă prezintă o compoziție similară MON pe perioada iernii, dar poate diferi foarte mult cantitativ datorită regimului de precipitații și implicit a debitului de ape. Creșterea MON din sursele de apă determină majorarea proporțională a cantității fiecărei fracțiuni din MON.

Din analiza comparativă a absorbantelor caracteristice surselor de apă A9 și A10 determinate la lungimea de undă $\lambda=280$ nm, rezultă faptul că fracțiunea A280 reprezintă peste 70% din materia A254. Așadar, în sursele de apă este prezent un conținut ridicat de compuși cu potențial de formare a unor compuși toxici în etapa de dezinfecție. În figura 5.12 sunt prezentate rapoartele absorbantelor A254/A280. Raportul A254/A280 are valoare cuprinsă în intervalul 1,28-1,33 pentru cele trei surse confirmând prezența majoritară a fracțiunii susceptibile de formare THM și HAA.

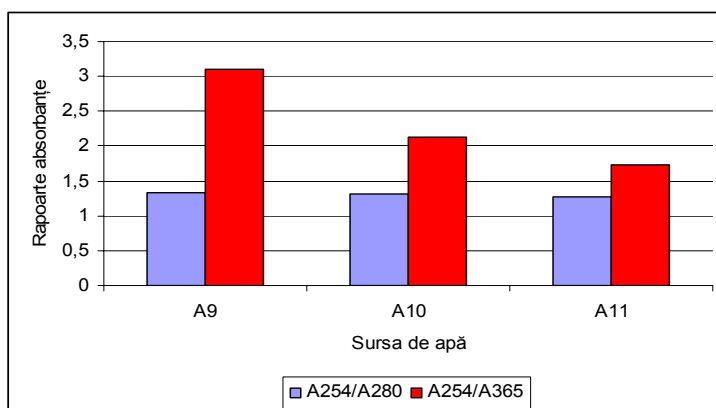


Figura 5.12. Raportul absorbantelor A254/A280 și A254/A365 caracteristice surselor de apă prelevate în perioada de iarnă.

Ponderea fracțiunii A365 din sursa de apă A9 este de trei ori mai mică față de A254. Ponderea A365 din MON scade pentru sursa de apă A10, iar în cazul sursei A11 ajunge să fie similară cu A280. Compușii cu masă moleculară mare vor deține o

pondere tot mai mică pe măsură ce încărcarea organică CCOMn, TOC, DOC, turbiditate, din sursa de apă, se micșorează (vezi figura 5.12).

Parametrul SUVA caracteristic surselor de apă A9-A11 este cuprins în intervalul 2-4 l/mg·m. În concordanță cu valorile SUVA pentru sursele de apă, se estimează pentru reducerea DOC cu săruri de aluminiu în treapta de coagulare, eficiențe de reducere cuprinse în intervalul 25-50%, pentru apele A9 și A10.

În cazul sursei de apă A11 valoarea SUVA este apropiată de valoarea 2 l/mg·m. Această valoare SUVA este asociată cu un caracter mai hidrofil al amestecului de compuși MON, ceea ce poate micșora eficiența de reducere DOC. Eficiențele de reducere conform estimărilor SUVA sunt mai mici de 25%. Eficiența de reducere DOC este mai greu de estimat datorită compoziției MON situată la limita intervalului prescris de SUVA.

5.2.5. Caracterizarea surselor de apă prelevate în perioada de primăvară

În tabelul 5.11 sunt prezentate caracteristicile surselor de apă prelevate din Bega în perioada de primăvară 2010.

Apele prezintă turbiditatea cuprinsă în intervalul 22,5-23,0 NTU. Perioada de prelevare a probelor de apă se caracterizează prin precipitații caracteristice anotimpului. Cantitatea de substanțe organice, exprimate prin oxidabilitate, a fost cuprinsă în domeniul 2,85-9,82 mgO₂/l. Încălzirea vremii și regimul ploios determină creșterea CCOMn de până la trei ori într-o perioadă scurtă de timp așa după cum se observă din tabelul 5.11. TOC a fost cuprins în intervalul 3,33-8,05 mgC/l. Se observă că încălzirea vremii în luna mai, a determinat și majorarea cantității de substanțe organice, TOC.

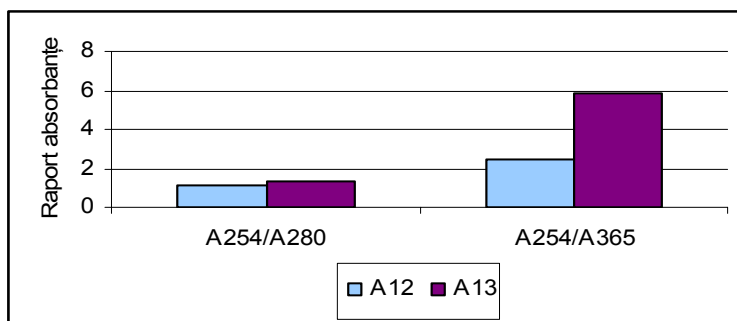
Apele prezintă o pondere DOC mai mare decât în perioada de iarnă. Se menționează că încărcarea cu MON dizolvat a surselor prelevate primăvara este similară cu încărcarea surselor prelevate în perioada de toamnă.

Raportul DOC/TOC=0,85-0,9. Cantitatea mare DOC din sursele de apă este rezultatul accelerării proceselor de descompunere heterotrofe declanșat odată cu încălzirea vremii. Reluarea activității microbiene determină creșterea rapidă a cantității de materie organică solubilizată. Precipitațiile antrenează MON atât din zonele alotrofe cât și autotrofe. Astfel, MON format autotrof se va îmbogăți cu cantități importante de MON de origine alotrofă.

Materia organică dizolvată conține compuși care absorb puternic la $\lambda=254$ nm în domeniul 0,105-0,206 cm⁻¹. Odată cu încălzirea vremii în luna mai are loc dublarea A254 vs. A254 determinat în lunile mai reci (luna aprilie). În figura 5.13 sunt prezentate rapoartele absorbanțelor A254/A280. Se observă din figură că probele analizate prezintă un conținut ridicat de materie reactivă A280.

Tabelul 5.11. Caracteristicile surselor de apă prelevate în perioada de primăvară 2010.

Nr. crt.	Parametri	Sursele de apă prelevate în perioada de primăvară	
		A 12	A13
	Data prelevării	21.4.2010	20.5.2010
	Regim climatic	Precipitații moderate	Precipitații moderate
	Loc prelevare	Canal Bega	Canal Bega
Parametrii indicatori convenționali			
1	pH	7,0	6,95
2	Turbiditatea [NTU]	23,0	22,5
3	CCOMn [mgO ₂ /l]	2,85	9,82
4	A436 [cm ⁻¹]	0,009	0,120
5	TOC [mgC/l]	3,33	9,42
Parametrii indicatori neconvenționali			
6	DOC [mgC/l]	3,01	8,05
7	A254 [cm ⁻¹]	0,105	0,206
8	A280 [cm ⁻¹]	0,090	0,154
9	A365 [cm ⁻¹]	0,043	0,035
10	SUVA [l/mg.m]	3,48	2,56
Parametrii indicatori auxiliari			
11	DOC/TOC	0,9	0,85
12	A254/A280	1,17	1,34
13	A254//A365	2,44	5,88

**Figura 5.13.** Raportul absorbanțelor A254/A280 și A254/A365 caracteristic surselor de apă prelevate în perioada de primăvară.

Valoarea raportului A254/A280 este apropiată de 1, atât pentru sursa A12 cât și pentru sursa A13.

Se observă din figura 5.13 faptul că ponderea compușilor cu caracter aromatic și grad de policondensare ridicat, respectiv fracțiunea A365 este diferită de la o lună la alta. În cazul sursei A13, când ciclul transformărilor heterotrofe este în faza incipientă, raportul A254/A365 reprezintă, pentru sursa A11, 40% din total, A254, iar pentru sursa A13 doar 20% din total, A254. Rezultă că ponderea în componența MON este dată de compuși cu grade de activare mai mare A280, susceptibili de a forma produși clorurați toxici, în perioada de primăvară timpurie.

Încălzirea vremii determină condiții favorabile formării în apa naturală a unei cantități și mai mari de compuși A280 cu potențial de formare THM, HAA.

Parametrul SUVA pentru sursele de apă A12-A13 este cuprins în intervalul 2-4 l/mg·m. Prin valorile SUVA se estimează pentru aceste surse de apă eficiențe de reducere DOC de 25-50% în procesul de coagulare.

5.2.6. Validarea modelelor matematice elaborate pentru caracterizarea MON din apele sintetice folosind ape naturale

Valorile parametrilor indicatori de calitate a surselor de apă A1-A13 prezentați în tabelele 5.8-5.11 au fost utilizate pentru validarea modelului matematic rezultat din parametrii de calitate a apelor sintetice. Validarea prezintă factori de corelare așteptați, confirmând faptul că modelele elaborate pentru ape sintetice pot fi utilizate și în cazul apelor reale pentru ape specifice unei zone geografice, cu anumite caracteristici pedoclimatice, regim de precipitații etc.

În figura 5.14 este prezentată grafic validarea modelului matematic obținut pentru caracterizarea apelor sintetice prin parametrii CCOMn, TOC și DOC. Se validează valori pentru parametrii indicatori convenționali, TOC vs. CCOMn, prin ecuația $TOC=f(CCO-Mn)$ și între parametrul indicator convențional TOC și parametrul indicator neconvențional DOC, prin ecuația $DOC=f(TOC)$, folosind caracteristicile din sursele de apă reală.

Coeficienții de corelare demonstrează aplicabilitatea modelelor obținute pentru caracterizarea apelor sintetice prin parametrii CCOMn, TOC, DOC pentru caracterizarea surselor de ape naturale prin parametrii respectivi.

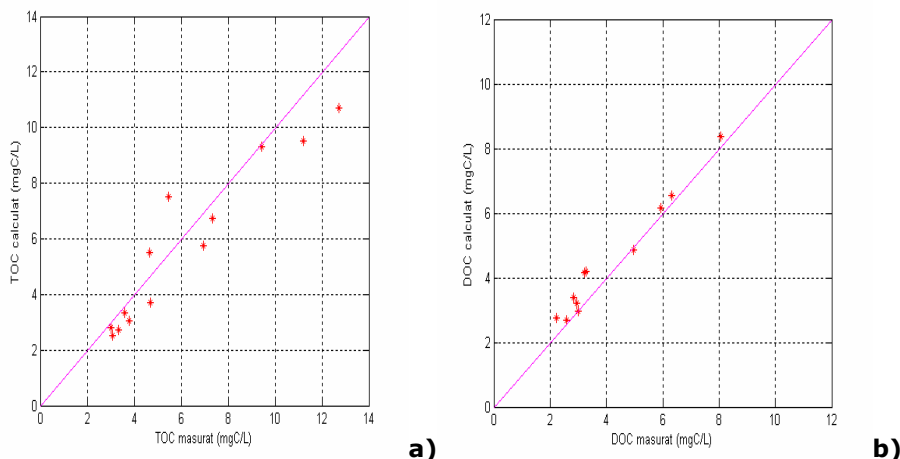


Figura 5.14. Validarea modelului matematic obținut din caracteristicile apelor sintetice CCOMn, TOC și DOC folosind probele de apă reală: **a)** TOC vs. CCOMn, deviația standard $S=1,1547$, coeficientul de corelare, $R=0,9340$, **b)** DOC vs. DOC, deviația standard $=0,5049$, coeficientul de corelare, $R=0,9640$.

Abaterea medie pătratică (deviația standard) se calculează cu formula:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{mi})^2}{n-1}}$$

Indicatorul preciziei modelului, R^2 :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{mi} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$$

Coeficientul de corelare multiplă

Coeficientul de corelare multiplă reprezintă o măsură a capacității „globale” a modelului de a reprezenta datele experimentale, chiar dacă pe porțiuni modelul este mai puțin adecvat.

Coeficientul de corelare multiplă trebuie să fie mai mare de 90%, fiind recomandabilă utilizarea numai împreună cu alte teste de adecvanță pentru model și calitatea estimatului:

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - y_{mi})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}$$

Unde:

y_i - valorile măsurate experimental

\bar{y} - valoarea medie

y_{mi} - valorile calculate cu ajutorul modelului statistic

n - numărul de seturi de date.

În figura 5.15 este prezentată grafic validarea modelului matematic obținut pentru caracterizarea apelor sintetice prin parametrii spectrofotometrici A254 și A280 vs. DOC. Se validează valori pentru parametrii indicatori neconvenționali, A254 vs. DOC prin ecuația $A254=f(\text{DOC})$ și A280 vs. DOC prin ecuația $A280=f(\text{DOC})$, folosind caracteristicile pentru sursele de apă reală.

Coeficienții de corelare demonstrează aplicabilitatea modelelor obținute pentru caracterizarea apelor sintetice prin parametrii spectrofotometrici A254 și A280 vs. DOC pentru caracterizarea surselor de ape naturale prin parametrii respectivi.

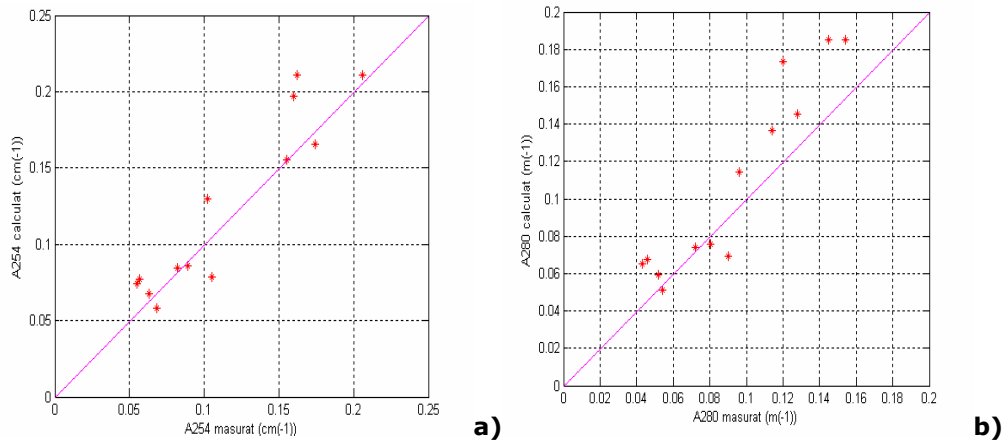


Figura 5.15. Validarea modelului matematic folosind caracteristicile surselor de apă reală pentru parametrul indicator convențional: **a)** A254 vs. DOC, deviația standard=0.0228, coeficientul de corelare, $R=0,8956$, **b)** A280 vs. DOC deviația standard=0,0258, coeficientul de corelare, $R=0,7345$.

În figura 5.16 este prezentată grafic validarea modelului matematic obținut pentru caracterizarea apelor sintetice prin parametrii spectrofotometrici A280 și A365 vs. A254. Se validează valori pentru parametrii spectrofotometrici A280 vs. A254 prin ecuația $A280=f(A254)$ și A365 vs. A254 prin ecuația $A365=f(A254)$, folosind caracteristicile determinate în sursele de apă reală.

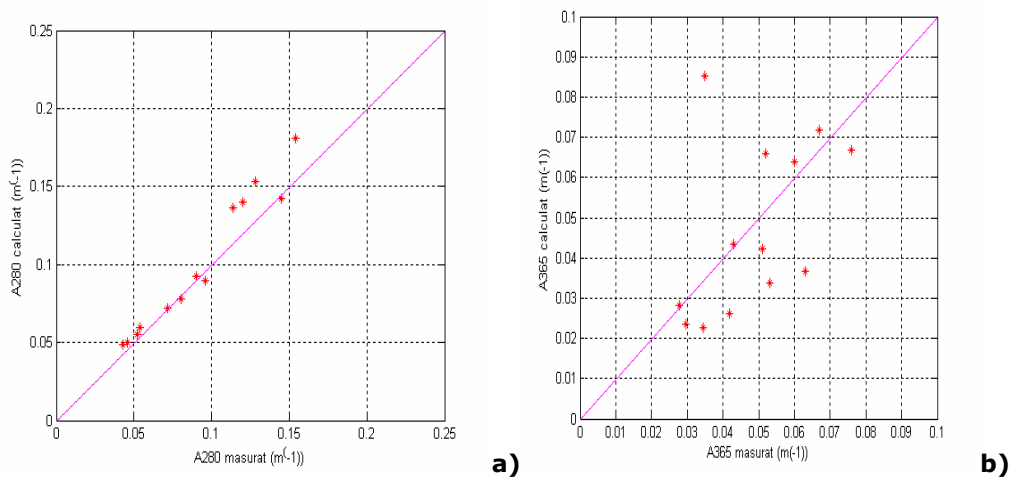


Figura 5.16. Validarea modelului matematic folosind probele de apă reală pentru parametrul indicator neconvențional: **a)** $A280=f(A254)$, deviația standard=0,0141, coeficientul de corelare, $R=0,9288$, **b)** $A365=f(A254)$, deviația standard=0,0191, coeficientul de corelare $R=0,7846$

Coeficienții de corelare demonstrează aplicabilitatea modelelor obținute pentru caracterizarea apelor sintetice prin parametrii spectrofotometrici A280 și A365 vs. A254 pentru caracterizarea surselor de ape naturale prin parametrii respectivi.

În figura 5.17 este prezentată grafic validarea modelului matematic obținut pentru caracterizarea apelor sintetice prin parametrii spectrofotometrici A280 vs. TOC, parametrul convențional. Se validează valori pentru parametrii spectrofotometrici A280 vs. TOC prin ecuația $A280=f(\text{TOC})$, folosind caracteristicile determinate în sursele de apă reală.

Coeficientul de corelare în acest caz demonstrează aplicabilitatea modelului obținut pentru caracterizarea apelor sintetice prin parametrii spectrofotometrici A280 și TOC pentru caracterizarea surselor de ape naturale prin parametrii respectivi.

Se menționează că modelele determinate pentru ape sintetice pentru ecuațiile $A254=f(\text{TOC})$ și $A254=f(\text{CCOMn})$ nu se pot valida pentru caracteristicile corespunzătoare determinate în sursele de apă reale cu coeficienți de corelare așteptați.

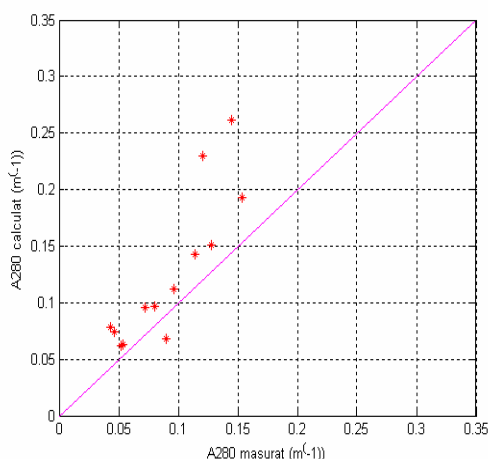


Figura 5.17. Validarea modelului matematic folosind caracteristici din sursele de apă reală pentru parametrul indicator neconvențional: $A280=f(\text{TOC})$, deviația standard=0,0516, coeficientul de corelare, $R=0,9185$.

5.2.7. Propuneri de modele matematice privind caracterizarea MON din ape

Se propun următoarele modelele matematice privind caracterizarea MON din sursele de ape:

1. Model tridimensional $DOC=f(TOC, CCO-Mn)$, cu deviația standard=0,7458 și coeficientul de corelare $R=0,9789$, prezentat în figura 5.18.

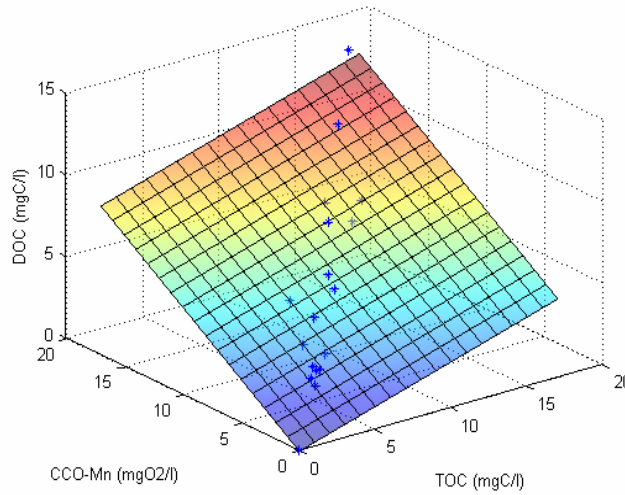


Figura 5.18. Model tridimensional $DOC=f(TOC, CCO-Mn)$, deviația standard=0,7458, coeficientul de corelare $R=0,9789$.

$DOC=a_0+a_1xTOC+a_2xCCOMn$ și $TOC/CCOMn=0.9498$
 Coeficienții modelului: $a_0=-0,0579$, $a_1=0,2829$, $a_2=0,5362$.

2. Model tridimensional $A254=f(TOC, CCO-Mn)$, deviația standard=0,0372 și coeficientul de corelație $R=0,9237$, prezentat în figura 5.19.

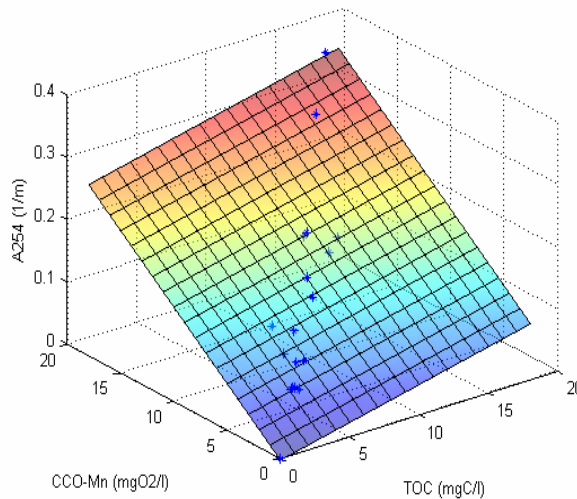


Figura 5.19. Model tridimensional $A254=f(TOC, CCO-Mn)$, deviația standard=0,0372, coeficientul de corelație, $R=0,9237$.

$A_{254}=a_0+a_1 \times \text{TOC}+a_2 \times \text{CCOMn}$ și $\text{TOC}/\text{CCOMn}=0.9498$

Coeficienții modelului: $a_0=-0,0024$, $a_1=0,0051$, $a_2=0,0154$.

3. Model tridimensional $A_{365}=f(A_{254}, A_{280})$, deviația standard=0,0114, coeficientul de corelare $R=0,9545$, prezentat în figura 5.20.

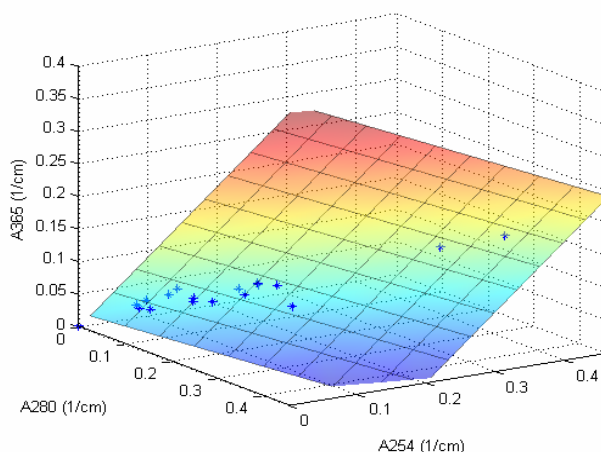


Figura 5.20. Model tridimensional $A_{365}=f(A_{254}, A_{280})$, deviația standard=0,0114, coeficientul de corelare, $R=0,9545$.

$A_{365}=a_0+a_1 \times A_{254}+a_2 \times A_{280}$ și $A_{280}/A_{254}=0.8782$

Coeficienții modelului: $a_0=-0,0069$, $a_1=0,6979$, $a_2=0,4522$.

5.2.8. Concluzii parțiale

1. Sursele de apă studiate prezintă turbiditatea cuprinsă în intervalul 12,0-120,0 NTU. În perioadele de prelevare a surselor de apă, lipsite de precipitații, turbiditatea este cuprinsă în intervalul 12,0-16 NTU, în perioada de prelevare a surselor de apă cu precipitații moderate, turbiditatea este cuprinsă în intervalul 20,0-35,0 NTU, iar în perioade caracterizate de precipitații abundente, apele antrenează cantități importante de materii fine și coloidale din zonele alotrofe, și turbiditatea este cuprinsă în intervalul 90,0-120,0 NTU.

2. Cantitatea de substanțe organice exprimate prin oxidabilitate, CCOMn, a fost cuprinsă în domeniul 2,65-11,26 mgO_2/l . În perioada de prelevare a probelor de apă, lipsite de precipitații, oxidabilitatea este cuprinsă în intervalul 2,65-3,52 mgO_2/l , în perioada de prelevare a probelor de apă caracterizate prin precipitații moderate, oxidabilitatea este cuprinsă în intervalul 3,9-9,82 mgO_2/l , iar când regimul de precipitații a fost abundent, oxidabilitatea este cuprinsă în intervalul 10,4-11,26 mgO_2/l . Toamna, când zestrea de materii humice este mare, cantitatea CCOMn poate ajunge în sursele de apă la valori de peste 6 mgO_2/l , chiar dacă precipitațiile lipsesc.

3. În perioade de prelevare a surselor de apă lipsite de precipitații, TOC este cuprins în intervalul 3,03-3,8 mgC/l , în perioada de prelevare a probelor de apă caracterizate prin precipitații moderate TOC este cuprins în intervalul 4,67-9,42

mgC/l, iar când de precipitațiile sunt abundente, TOC este cuprins în intervalul 11,2-12,73 mgC/l. Toamna, când zestrea de materii humice este mare, cantitatea TOC poate ajunge în sursele de apă în cantități mari de 6,94 mgC/l, chiar dacă precipitațiile lipsesc.

4. Sursele de apă prezintă o cantitate DOC cuprinsă în intervalul 2,22-8,05 mgC/l. În perioada de prelevare a probelor de apă lipsite de precipitații, cantitatea DOC este cuprinsă în intervalul 2,22-2,94 mgC/l, în perioada de prelevare a probelor de apă cu precipitații moderate, cantitatea DOC crește și este cuprinsă în intervalul 3,22-6,22 mgC/l, iar când au fost precipitații abundente, apele antrenează cantități importante de materii dizolvate din zonele alotrofe, ajungând la valori cuprinse în intervalul 7,53-8,05 mgC/l. În perioadele caracterizate de precipitații, DOC determinat în sursele de apă locale depășește valorile medii raportate la apele naturale în domeniul 1-5 mgC/l.

5. Materia organică dizolvată din sursele de apă conține compuși care absorb puternic la $\lambda=254$ nm într-un domeniu 0,057-0,162 cm⁻¹. Frațiunea A254 din aceste surse prezintă valori mult mai mari în perioadele de toamnă când zestrea alotrofă este mare și precipitațiile o antrenează de pe versanți și în perioada de primăvară târzie când ciclul de descompunere heterotrofă a materiei organice moarte este reluat și se formează noi depozite. Regimul uscat și rece din timpul iernii determină încetinirea proceselor metabolice, iar încărcarea apei din perioada de iarnă este mai redusă. Precipitațiile iernii pot aduce o cantitate mare din fracțiunea A254 din zonele alotrofe.

6. Frațiunea A280 reprezintă peste 70-85% din A254. În sursele de apă este prezent un conținut ridicat de compuși cu potențial de formare a unor compuși toxici în etapa de dezinfecție pe tot parcursul anului. Creșterea conținutului fracțiunii A254 determină o creștere direct proporțională a cantității de compuși A280.

7. Sursele de apă prezintă pentru fracțiunea A365 valori cuprinse în intervalul 0,052-0,076 cm⁻¹. A365 este un parametru adecvat pentru caracterizarea substanțelor humice acvatice deoarece indică prezența unor compuși rezultați din metabolismul heterotrof acvatic cu caracter aromatic și nuclee policondensate, preponderent hidrofobe. Poate da o măsură a eficienței de coagulare. Frațiunea A365 are o pondere de 40-50% din A254.

8. Raportul A254/A280 dă indicații privind intensitatea absorbției grupelor funcționale cu potențial de formare a compușilor halogenați în etapa de clorinare la lungimea de undă 280nm. Sursele de apă prezintă pentru raportul A254/A280 valori situate în intervalul 1,10-1,55, respectiv o probabilitate mare de formare THM și HAA în prezența agentului de oxidare.

Raportul A254/A365 dă indicații privind intensitatea caracterului aromatic. Ponderea fracțiunii A365 din A254 este variată pentru sursele de apă studiate, în domeniul 1,5 - 5,88. În condițiile unei ape naturale decolorate se recomandă utilizarea raportului A254/A365 ca instrument de control a eficienței de coagulare.

9. Parametrul SUVA caracteristic surselor de apă studiate este cuprins în două dintre intervalele raportate în literatură:

- în intervalul 2-4 compoziția MON este asociată cu un amestec de compuși cu caracter hidrofil/hidrofob pentru care se estimează eficiența de reducere DOC cu săruri de aluminiu în treapta de coagulare cuprinse în intervalul 25-50%,

- mai mic decât 2, valoarea SUVA este asociată cu un caracter mai hidrofil al amestecului de compuși MON, pentru care se estimează eficiențe de reducere DOC mai mici de 25%.

10. Valorile parametrilor indicatori de calitate a surselor de apă studiate au fost utilizate pentru validarea modelului matematic obținut pentru caracterizarea

apelor sintetice prin parametrii indicatori convenționali CCOMn și TOC, parametrii neconvenționali DOC, A254, A280 și A365.

Validarea prezintă factori de corelare așteptați, confirmând faptul că modelele elaborate pentru ape sintetice pot fi utilizate și în cazul surselor de ape reale, pentru ape specifice unei zone geografice, cu anumite caracteristici pedoclimatice, regim de precipitații etc.

Validarea modelelor matematice elaborate pentru caracterizarea MON din apele sintetice folosind ape naturale a determinat formularea unor propuneri de modele matematice tridimensionale privind caracterizarea MON din ape.

6. STUDII COMPARATIVE PRIVIND APLICAREA ȘI EVALUAREA COMPARATIVĂ A PERFORMANȚELOR PROCESULUI DE COAGULARE PENTRU ELIMINAREA MATERIEI ORGANICE NATURALE DIN APE

6.1. Studii comparative privind aplicarea procesului de coagulare cu săruri simple și prepolimerizate de aluminiu pe ape sintetice

Studiul se efectuează pe două tipuri de surse de ape sintetice preparate în laborator și anume:

- studiul comparativ privind eficiența de reducere a MON din ape sintetice de tip H, preparate din acizi humici FLUKA în apă distilată:
 - o sursa de apă H1 cu concentrație de 7mg HA/l;
 - o sursa de apă H2 cu concentrație de 13 mg HA/l.
- studiul comparativ privind eficiența de reducere a MON din ape sintetice de tip T preparate din acizi humici FLUKA ca adaos suplimentar de HA în surse de ape naturale diferite:
 - o sursa de apă T1, cu adaos de 8mg/HA/l la sursa de apă A12;
 - o sursa de apă T2. cu adaos de 8mg/HA/l la sursa de apă A13.

6.1.1. Studii comparative privind eficiența de reducere a MON din ape sintetice de tip H cu săruri simple și prepolimerizate de aluminiu

Din analiza comparativă a valorilor parametrilor indicatori prezentați în tabelul 5.1. din capitolul 5.1. pentru sursa de apă H1 și sursa de apă H2 se observă următoarele:

1. Sursa de apă H2 prezintă turbiditatea și TOC de două ori mai ridicate decât sursa de apă H1.
2. Parametrii caracteristici materiei organice dizolvate DOC și CCOMn de asemenea au valori de două ori mai mari pentru sursa de apă H2 vs. sursa de apă H1.
3. Parametrii spectrofotometrici, respectiv absorbanțele determinate la lungimile de undă 254, 280, 365 nm și 436 nm pentru sursa de apă H2 prezintă valori mai mari de la 4,7–6 ori vs. sursa de apă H1.

6.1.1.1. Stabilirea dozei optime de agenți de coagulare

Prin metoda Jar Test se determină dozele optime de sulfat de aluminiu și PCBA pentru cele două surse de apă. Condițiile pentru selectarea dozei optime sunt reglementate de standardele în vigoare pentru turbiditate, CCOMn și culoare, A436.

Valorile parametrilor indicatori caracteristici unor probe selectate din aplicarea metodei Jar Test de determinare a dozei optime pentru cele două surse de apă sunt prezentate în tabelul 6.1 a. pentru sursa de apă H1 și tabelul 6.2.a pentru sursa de apă H2. În tabele sunt prezentate valorile parametrilor indicatori convenționali: turbiditate, pH, oxidabilitate (CCOMn), culoare (A436) și TOC, a parametrilor indicatori neconvenționali: DOC, A254, A280, A365, a absorbanței specifice SUVA precum și a parametrilor indicatori auxiliari exprimați prin raportul DOC/TOC, A254/A280 și A254/A365.

În tabelele 6.1.b și 6.2.b sunt prezentate eficiențele de reducere MON global și pe fracțiuni, ale încărcării sursei de apă H1, respectiv sursei de apă H2, tratate cu dozele optime de sare simplă și prepolimerizată de aluminiu

Tabelul 6.1.a. Caracteristicile probelor tratate cu doze diferite de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, rezultate prin aplicarea metodei Jar Test pentru sursa de apă H1.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare						
		Sulfat de aluminiu				PCBA		
	Doza [mgAl/l]	1,50	2,25 DO	3,00	3,50	1,50 DO	2,25	3,00
Parametrii indicatori convenționali								
1	Turbiditatea [NTU]	5,5	3,2	3,6	4,5	3,5	3,2	3,2
2	CCO Mn [mgO ₂ /l]	2,85	2,75	2,98	3,56	2,64	2,60	2,41
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,009	0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	0,006
4	TOC [mgC/l]	4,50	3,48	3,64	5,03	3,32	3,64	3,66
5	Al rezidual [mgAl/l]	-	020	-	0,130-	0,18	-	--
Parametrii indicatori neconvenționali								
6	DOC [mgC/l]	4,18	3,25	3,49	2,99	3,22	3,35	3,18
7	A254 [cm ⁻¹]	0,063	0,061	0,061	0,052	0,039	0,045	0,043
8	A280 [cm ⁻¹]	-	0,0485	-	-	0,0252	-	-
9	A365 [cm ⁻¹]	0,012	0,011	0,011	0,010	0,011	0,009	0,009
10	SUVA [l/mg·m]	-	1,87	-	-	-1,21	-	-
Parametrii indicatori auxiliari								
11	DOC/TOC	0,93	0,93	0,96	0,59	0,96	0,92	0,87
12	A254/A280	-	1,25	-	-	1,54	-	-
13	A254/A365	5,25	5,54	5,54	5,2	3,5	5,0	4,77

Tabelul 6.1.b. Eficiente de reducere a încărcării MON și a turbidității din supernatantul probelor tratate rezultate la aplicarea metodei Jar Test pentru determinarea dozelor optime de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă H1

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Tipul de agent de coagulare						
		Sulfat de aluminiu				PCBA		
	Doza [mgAl/l]	1,50	2,25 DO	3,00	3,75	1,50 DO	2,25	3,00
Parametrii indicatori convenționali								
1	Turbiditatea	62,1	77,9	75,1	74,1	76,1	77,9	77,9
2	CCOMn	47,2	49,0	44,8	34,1	51,0	48,8	53,3
3	Culoare A436	80,0	86,9	93,4	93,4	91,3	93,4	86,9
4	TOC	13,9	31,9	28,8	15,0	38,9	28,8	28,7
Parametrii indicatori neconvenționali								
5	DOC	14,9	33,8	28,9	39,1	35,0	31,8	35,2
6	A254	39,1	60,4	60,4	66,2	74,7	70,6	72,1
7	A280	-	62,1	-	-	80,3	-	-
8	A365	75,5	77,7	77,7	79,6	77,7	81,6	81,6

Se observă din tabelele 6.1.a și 6.2.a, precum și din figura 6.1 că doza optimă de agent de coagulare sulfat de aluminiu, respectiv PCBA, este de 3-4 ori mai mare pentru sursa de apă H2 cu încărcare mai mare, comparativ cu doza optimă stabilită pentru sursa de apă H1, care prezintă încărcare mai mică.

De asemenea, se observă că doza optimă de PCBA este mai mică decât doza optimă de sulfat de aluminiu pentru apele sintetice de tip H (vezi figura 6.1).

Reducerea dozei optime de agent de coagulare în cazul utilizării agentului de coagulare prepolimerizat PCBA, este de până la 33% pentru sursa de apă H1 și de până la 8% pentru sursa de apă H2. Vs DO sulfat de Al. Se remarcă faptul că, sursele de apă H1 și H2 necesită pentru înlăturarea a 1 mg TOC de 0,92-1,37 mg de aluminiu în cazul când agentul de coagulare utilizat este sarea simplă, sulfatul de aluminiu. Adaosul de PCBA reduce necesarul de agent de coagulare necesar eliminării a 1 mg TOC la sursele de apă H1 și H2, la 0,7-0,8 mgAl.

Tabelul 6.2.a. Caracteristicile probelor tratate cu doze diferite de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, rezultate prin aplicarea metodei Jar Test pentru sursa de apă H2.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare						
		Sulfat de aluminiu				PCBA		
		Doza [mgAl/l]	2,5	4,5	6,5 DO	7,5	6,0 DO	6,5
Parametrii indicatori convenționali								
1	Turbiditatea [NTU]	10,0	6,5	3,0	5,5	4,5	5,0	8,0
2	CCO Mn [mgO ₂ /l]	-	4,56	3,97	12,09	3,72	3,25	2,79
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	-	0,009	0,006	0,006	0,003	0,003	0,008
4	TOC [mgC/l]	6,57	5,35	4,89	5,97	4,81	4,33	3,33
5	Al rezidual [mgAl/l]	-	0,130	0,18	-	0,059		0,26
Parametrii indicatori neconvenționali								
6	DOC [mgC/l]	6,20	5,12	4,52	4,93	4,27	4,00	-
7	A254 [cm ⁻¹]	-	0,066	0,049	0,111	0,034	0,045	0,019
8	A280 [cm ⁻¹]	-	-	0,028	-	0,018	-	-
9	A365 [cm ⁻¹]	-	0,009	0,008	0,010	0,006	0,006	0,009
10	SUVA [l/mg·m]	-	-	1,08	-	1,04	-	-
Parametrii indicatori auxiliari								
12	DOC/TOC	0,94	0,96	0,92	0,83	0,87	0,77	0,94
13	A254/A280	-	-	1,76	-	1,9	-	-
14	A254/A365	-	5,6	6,1	4,9	5,7	7,5	3,6

Tabelul 6.2.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din supernatantul probelor rezultate la aplicarea metodei Jar Test pentru determinarea dozelor optime de sulfat de aluminiu și PCBA pentru sursa de apă H2.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Tipul de agent de coagulare						
		Sulfat de aluminiu				PCBA		
		Doza [mgAl/l]	2,5	4,5	6,5 DO	7,5	6,0 DO	6,5
Parametrii indicatori convenționali								
1	Turbiditatea	63,6	76,4	89,1	80,0	83,6	81,2	70,9
2	CCOMn	-	62,9	67,7	70,9	69,8	67,9	69,2
3	Culoare A436	-	-93,8	95,8	95,8	97,3	97,3	95,8
4	TOC	44,1	54,5	58,9	49,2	59,1	63,1	63,1
Parametrii indicatori neconvenționali								
5	DOC	41,5	51,9	57,4	53,8	59,8	62,3	-
6	A254	-	90,8	93,2	84,6	95,3	93,7	93,7
7	A280	-	-	95,5	-	97,1	-	-
8	A365	-	96,9	97,2	92,6	97,8	97,8	97,8

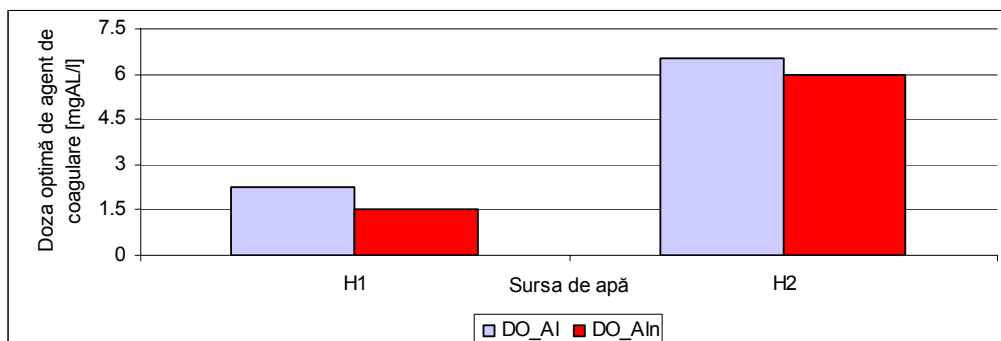


Figura 6.1. Variația dozelor optime de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA, pentru sursele de apă H1 și H2.

6.1.1.2. Studii comparative ale spectrelor UV-VIS obținute în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

În figura 6.2.a sunt prezentate comparativ spectrele de absorbție UV-VIS pentru probele selectate din aplicarea metodei Jar Test de determinare a dozei optime de agent de coagulare, sulfat de aluminiu, pentru sursa de apă H1. Sunt prezentate spectrele probelor obținute prin variația dozei de sulfat de aluminiu în domeniul 0,5 – 3,5 mgAl/l. Se observă că între spectrele probelor tratate, rezultate din coagularea cu dozele 1,5 mgAl/l și 2,25 mgAl/l sunt deosebit de mici. Cu toate acestea, a fost selectată prin Jar Test doza optimă de 2,25 mgAl/l pentru coagulantul sulfat de aluminiu, deoarece pentru această doză valorile parametrilor indicatori convenționali reziduali: turbiditate, oxidabilitate și culoare, se situează în domeniul de valori prescrise.

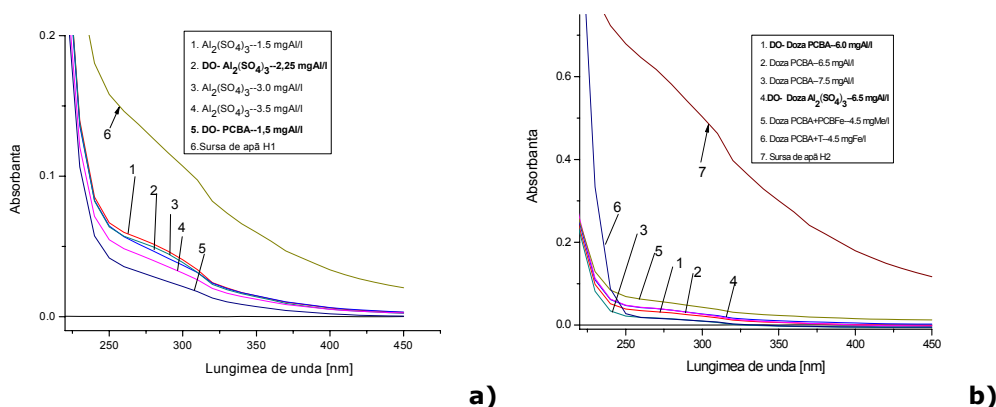


Figura 6.2. Spectrele UV-VIS obținute în probele tratate cu doze diferite de agenți de coagulare în metoda Jar Test de determinare a dozelor optime: **a)** sursa de apă H1; **b)** sursa de apă H2.

Din figura 6.2.a se observă că spectrul corespunzător probei coagulate cu o doză în exces de sulfat de aluminiu de 3,5 mgAl/l demonstrează o eficiență mare de reducere a compușilor organici dizolvați prezenți în sursa de apă H1. În figura 6.2.a este prezentat comparativ spectrele probelor tratate cu sulfat de aluminiu și spectrul corespunzător probei tratate cu doza optimă de PCBA. Se observă faptul că absorbanta prezentată în figura 6.2.a pentru proba tratată cu PCBA se reduce foarte mult în domeniul 230– 300 nm. Spectrul corespunzător acestei probe este situat inferior probei tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu. Se amintește și faptul că doza optimă de agent de coagulare PCBA este mai mică decât doza optimă de sulfat de aluminiu.

Se dovedește în acest fel eficiența mare de înlăturare a compușilor MON dizolvați cu ajutorul speciilor prepolimerizate ale agentului de coagulare PCBA.

În figura 6.2.b sunt prezentate comparativ spectrele UV-VIS obținute pentru probele selectate din aplicarea Jar Test-ului în determinarea dozei optime de PCBA, pentru sursa de apă H2. În figură este prezentat și spectrul determinat în proba tratată a sursei de apă H2 cu doza optimă de sulfat de aluminiu.

Se observă din figura 6.2.b suprapunerea spectrelor corespunzătoare probei tratate cu doza optimă DO = 6,5 mgAl/l de sulfat de aluminiu și al probei tratate cu doza optimă DO = 6 mgAl/l PCBA demonstrând și în acest caz că se obțin eficiențe similare de reducere a unor fracțiuni MON cu doze optime diferite în funcție de tipul de agent de coagulare. În figură este prezentat și spectrul unei probe tratate cu o supradoză de PCBA egală cu 7,5 mgAl/l. Această doză mărită a determinat o eficiență de reducere mai avansată a compușilor ce adsorb în domeniul 254–280 nm decât eficiențele de reducere obținute la doza optimă de PCBA, respectiv sulfat de aluminiu.

Utilizarea de săruri prepolimerizate de aluminiu de tip PCBA ca agent de coagulare a determinat, așa după cum era de așteptat, obținerea unor eficiențe de reducere mai avansată a materiei organice dizolvată prezentă în cele două surse de apă H1 și H2 decât eficiențele de reducere obținute în probele tratate cu sulfat de aluminiu.

6.1.1.3. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

Culoarea reziduală A436 în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu este cuprinsă în intervalul 0,003-0,006 cm⁻¹, iar în probele tratate cu doze optime de agent de coagulare PCBA este cuprinsă în intervalul 0,002-0,003 cm⁻¹. Aceste valori reduse nu aduc nici un fel de prejudicii calității apei tratate. Eficiențele de reducere a culorii se situează în domeniul 86,9-95,8% în cazul utilizării agentului de coagulare sulfat de aluminiu și relativ mai ridicate în cazul utilizării agentului de coagulare PCBA în domeniul 91,3-97,3%.

Oxidabilitatea reziduală CCOMn în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu este cuprinsă în intervalul 2,75-3,97 mgO₂/l, iar în probele tratate cu doze optime de agent de coagulare PCBA este cuprinsă în intervalul 2,64-3,72 mgO₂/l. Aceste valori reduse nu aduc nici un fel de prejudicii calității apei tratate. Ele se încadrează în normele prescrise. Eficiența de reducere a oxidabilității este de 49,0- 67,7% în cazul utilizării agentului de coagulare sulfat de aluminiu și relativ mai ridicată în cazul utilizării agentului de coagulare PCBA de 51,0-69,8%.

6.1.1.4. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

Se remarcă faptul că în condițiile aplicării dozei optime de sulfat de aluminiu pentru cele două surse de ape H1 și H2 în proba tratată se determină o cantitate reziduală de 3,48 – 4,89 mgC/l TOC. În condițiile aplicării dozei optime de PCBA pentru cele două surse H1 și H2 s-a determinat în proba tratată o cantitate reziduală de 3,32–4,81 mgC/l TOC. Eficiențele de reducere TOC din cele două ape diferă mult, astfel, pentru sursa de apă cu încărcare mai mare, H2, s-a obținut o eficiență de reducere a cantității TOC de două ori mai mare decât în cazul tratării sursei de apă H1. O situație similară se remarcă în cazul parametrului DOC care pentru sursa de apă H2 se reduce cu eficiențe de 57,4% față de eficiențele de reducere de 33,8% obținute pentru sursa de apă H1.

Din totalul de materie organică cu conținut de carbon din sursa de apă H1, materia organică dizolvată exprimată prin raportul DOC/TOC în probe tratate reprezintă 0,92–0,93, iar din sursa de apă H2 raportul DOC/TOC=0,87–0,96.

Valoarea mai mare a raportului DOC/TOC determinat în probele tratate arată că în aceste probe se găsește o cantitate mare de substanțe organice dizolvate din totalul MON care nu a fost îndepărtată prin coagulare. Un raport DOC/TOC mai mic, ca de exemplu de 0,87 indică în apele tratate o eficiență de reducere DOC mare vs. prezența unor sisteme coloidale remanente care de fapt nu aduc prejudicii apei potabilă. Acestea sunt de dimensiuni mai mari de 0,45 μm , sunt sisteme coloidale ce sunt reținute prin membranele utilizate la prepararea probei pentru determinările DOC.

Din analiza parametrului SUVA pentru cele două surse de ape de tip H se observă că absorbanta specifică SUVA are valori care se încadrează în domenii diferite. Astfel, sursa de apă H1 are SUVA inițial=3,13 ceea ce situează această apă în categoria apelor cu SUVA cuprinsă în domeniul 2-4. Conform estimărilor din practica tratării apei în scop potabil acest tip de ape are încărcare mixtă formată din compuși hidrofilii și hidrofobi. Pentru acest domeniu al SUVA, estimările privind reducerea DOC sunt între 25-50% după clasificarea dată de Edzwald și Tobiason 1999.

Se observă din tabelul 6.1.a că eficiențele de reducere DOC, obținute în probele tratate cu doze optime, (sursa de apă H1), sunt cuprinse în domeniul estimat. Valoarea eficienței de reducere DOC este egală cu 33,8% în cazul utilizării ca agent de coagulare a sulfatului de aluminiu și de 39% în cazul utilizării PCBA. Astfel, se demonstrează că MON din această apă este un amestec de compuși hidrofilii/hidrofobi cu diferite funcțiuni și mase moleculare variate pentru care eficiențele de reducere DOC obținute se încadrează în domeniul estimat conform caracteristicilor materiei organice.

În figura 6.3.a sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere DOC obținute în cazul sursei H1, iar în figura 6.3.b sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere DOC obținute la utilizarea dozelor optime pentru sursa de apă H2.

SUVA inițial în cazul sursei de apă H2 este egală cu 6,8. Pentru acest tip de ape MON, conform clasificării propuse, are în compoziția sa substanțe cu mase moleculare mai mari și un caracter preponderent hidrofob. În aceste condiții se estimează că se obține o eficiență de reducere mai bună pentru MON în etapa de coagulare decât pentru sursa de apă H1. Estimările privind eficiența de reducere DOC sunt mai mari de 50%. Eficiențele de reducere DOC obținute la utilizarea sulfatului de aluminiu sunt de 58,9% și ușor majorate, până la 59,6% în cazul

utilizării PCBA ca agent de coagulare. Se confirmă astfel estimările făcute pentru apele caracterizate prin $SUVA > 4$.

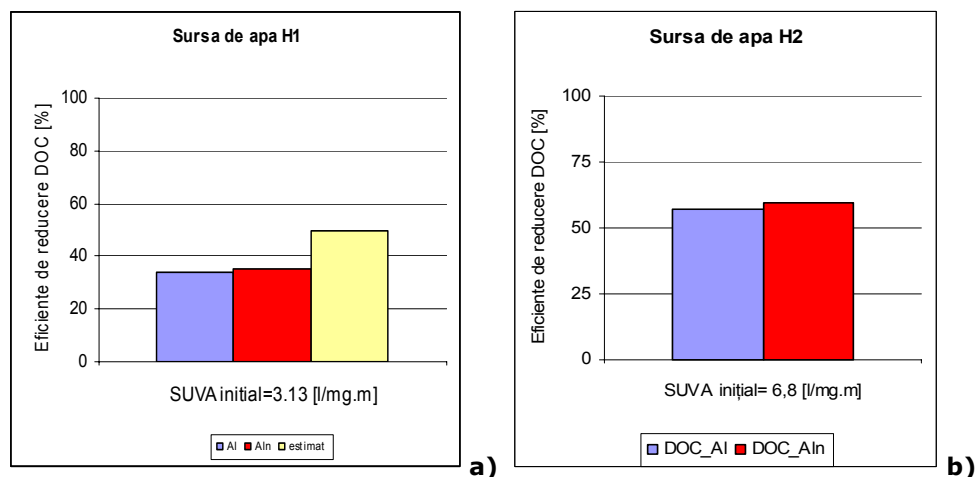


Figura 6.3. Eficiențele de reducere DOC obținute în probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** Sursa de apă H1, $SUVA = 3,13$ l/mg·m; **b)** Sursa de apă H2, $SUVA = 6,8$ l/mg·m.

6.1.1.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

În figura 6.4. sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere a materiei organice dizolvate cu funcțiuni determinate prin parametrii spectrofotometrici în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA, pentru sursele H1 și H2

Din studiul comparativ referitor la valoarea reziduală a absorbanțelor A254, A280 și A365 din probele tratate, se observă că acestea prezintă valori mai mici cu 20-40% în cazul utilizării PCBA ca agent de coagulare decât în cazul utilizării sulfatului de aluminiu.

Din analiza comparativă a eficiențelor de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici, obținute pentru probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA, se observă următoarele:

1. *Sursa de apă H1.* Eficiențele de reducere ale absorbantei, în probele tratate se majorează odată cu creșterea lungimii de undă la care sunt determinate fracțiunile A254, A280, A365 și A436. Creșterea eficienței de reducere este evidențiată în figura 6.4a. Eficiențele de reducere a compușilor determinați prin absorbante la lungimile de undă A254, A280, sunt cuprinse în domeniul 60-80%, eficiențele de reducere pentru compușii MON determinați la lungimea de undă 365 nm au fost de 77-81% și pentru fracțiunea MON determinată la lungimea de undă 436 nm, eficiențele de reducere se ridică la valori maxime de 87-93%.

2. *Sursa de apă H2.* Eficiențele de reducere pentru adsorbantele selectate sunt mult mai mari decât cele obținute pentru sursa de apă H1. Sursa de apă H2 are o încărcare inițială MON mult mai mare decât sursa de apă H1. Se menționează de asemenea că eficiențele mari privind reducerea valorilor parametrilor spectrofotometrici se obțin în condițiile utilizării unei doze optime mai mici de agenți

de coagulare PCBA, față de doza optimă de sulfat de aluminiu. Eficiențele de reducere se situează pentru sursa de apă H2 în domeniul 93-98%, pentru compușii identificați prin absorbantele A254, A280, A365 și A436.

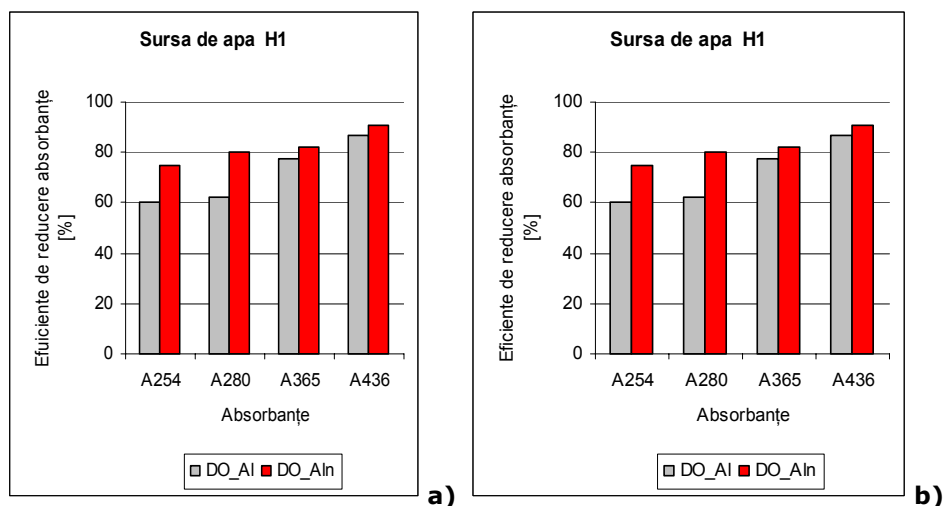


Figura 6.4. Eficiențe de reducere ale absorbantelor A254, A280, A365 și A436 în probe tratate: **a)** sursa de apă H1 și **b)** sursa de apă H2.

6.1.1.6. Aluminiu rezidual

Un alt parametru indicator convențional este Al rezidual prezent în apa tratată cu doza optimă. Limita maximă admisă în proba tratată este de 0,2 mg Al rezidual/l.

În figura 6.5 sunt prezentate comparativ cantitățile reziduale de aluminiu în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

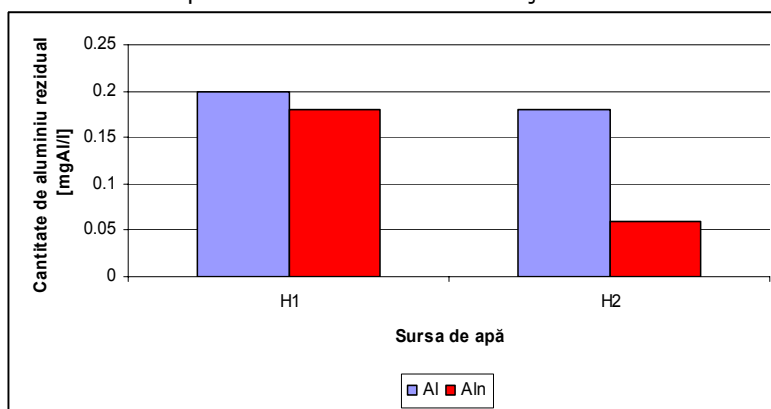


Figura 6.5. Cantități reziduale de aluminiu în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

Se observă că sărurile prepolimerizate acționează cu cantități maxime de specii cu acțiune coagulantă printr-o componentă dată de adsorbție, coprecipitare,

etc. din mecanismul de coagulare. Acest aspect se evidențiază cel mai bine în cazul tratării sursei de apă H2.

6.1.2. Studii comparative privind eficiența de reducere a MON din apele sintetice de tip T cu sulfat de aluminiu și PCBA

A doua etapă de experimente se efectuează pe sursele de apă T1 și T2 care se caracterizează prin faptul că prezintă un adaos de substanțe HA în ape naturale.

6.1.2.1. Stabilirea dozei optime de agenți de coagulare

Rezultatele analizelor parametrilor indicatori ce caracterizează probele rezultate la aplicarea Jar Test-ului pentru sursa de apă T1, tratate cu doze optime de săruri simple, sulfat de aluminiu și săruri prepolimerizate, PCBA, sunt prezentate în tabelul 6.3.a, iar pentru probele tratate din sursa de apă T2 în tabelul 6.4.a. Eficiențele obținute privind reducerea încărcării organice și anorganice din apele tratate este prezentată în tabelul 6.3.b pentru sursa de apă T1 și în tabelul 6.4.b pentru sursa de apă T2.

Sursele de apă T1 și T2 prezintă turbiditate inițială mare situată în domeniul 25–32 NTU și un conținut de CCOMn inițial de 13,3–14,2 mgO₂/l. Conținutul TOC inițial în sursele de apă de tip T analizate este mai mare de 10 mgC/l. Cantitatea DOC raportată la cantitatea totală TOC este și în cazul acestor două surse de apă mare, DOC/TOC=0,81–0,86. Amintim că sursele de apă de tip H sunt caracterizate de un raport DOC/TOC>0,9, datorită separării HA de particulele anorganice și purificării HA. Valoarea mai redusă a raportului DOC/TOC în cazul surselor de apă de tip T, unde baza este apa naturală, arată faptul că în acestea este o cantitate mai mare de compuși nedizolvați aflați sub formă de sisteme fine și coloidale decât sursele de apă de tip H. Din analiza parametrilor spectrofotometrici se observă că absorbanțele caracteristice apelor netratate la lungimile de undă selectate 254, 280, 365 și 436 sunt de două ori mai mari pentru sursa de apă T2 decât pentru sursa de apă T1.

În figura 6.6. sunt prezentate comparativ dozele optime determinate pentru sursele de apă T1 și T2 în cazul utilizării celor doi agenți de coagulare, sulfatul de aluminiu și PCBA. De remarcat faptul că dozele optime de sulfat de aluminiu și PCBA sunt identice atât la sursa de apă T1 cât și la sursa de apă T2. Se observă că în cazul apei cu încărcare mică, sursa de apă T1, doza optimă este de 0,75 mgAl/l, iar pentru sursa de apă T2 doza optimă este de 2,3 ori mai mare, de 1,75 mgAl/l. Pentru sursele de apă T1 și T2 este necesară o cantitate de 5-6 ori mai mică de agent de coagulare pe bază de aluminiu pentru a înlătura 1mg TOC, față de cantitatea necesară pentru înlăturarea a 1 mg TOC din sursa de apă H1 și H2. Cantitatea de agent de coagulare pe bază de aluminiu necesară pentru înlăturarea TOC din sursa de apă T1 și T2 a fost de 0,15–0,21 mgAl/1 mg TOC înlăturat.

Tabelul 6.3.a. Caracteristicile probelor tratate cu doze optime de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA rezultate prin aplicarea metodei Jar Test pentru sursa de apă T1.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	0,75 DO	0,75 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditatea [NTU]	4,0	4,5
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	3,32	3,98
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,004	0,004
4	TOC [mgC/l]	5,33	5,24
5	Aluminiu rezidual [mgAl/l]	-	-
Parametrii indicatori neconvenționali			
6	DOC [mgC/l]	4,98	4,80
7	A254 [cm ⁻¹]	0,073	0,052
8	A280 [cm ⁻¹]	0,049	0,029
9	A365 [cm ⁻¹]	0,010	0,010
10	SUVA [l/mg·m]	1,47	1,08
Parametrii indicatori auxiliari			
11	DOC/TOC	0,93	0,91
12	A254/280	1,5	1,8
13	A254A365	7,3	5,2

Tabelul 6.3.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din probe tratate, rezultate prin metoda Jar Test de determinare a dozelor optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	0,75 DO	0,75 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditate	84.0	82.0
2	CCOMn	70.5	64.9
3	A436	91,6	91,6
4	TOC	48.85	49.6
Parametrii indicatori neconvenționali			
5	DOC	41.3	43.4
6	A254	79.3	85.1
7	A280	82,6	89,7
8	A365	90,6	90,6

Tabelul 6.4.a. Caracteristicile probelor tratate cu doze optime de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA rezultate prin aplicarea metodei Jar Test pentru sursa de apă T2.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	1,75 DO	1,75 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditatea [NTU]	4,5	4,5
2	CCO Mn [mgO ₂ /l]	4,65	3,9
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,009	0,009
4	TOC [mgC/l]	5,41	4,90
5	Aluminiu rezidual [mgAl/l]	0,09	0,056
Parametrii indicatori neconvenționali			
6	DOC [mgC/l]	4,82	4,70
7	A254 [cm ⁻¹]	0,072	0,097
8	A280 [cm ⁻¹]	0,068	0,063
9	A365 [cm ⁻¹]	0,011	0,016
10	SUVA [l/mg·m]	1,49	2,06
Parametrii indicatori auxiliari			
11	DOC/TOC	0,89	0,826
12	A254/280	1,05	1,53
13	A254A365	6,54	6,10

Tabelul 6.4.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din probe rezultate prin metoda Jar Test de determinare a dozelor optime de sulfat de aluminiu și PCBA pentru sursa de apă T2.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	1,75 DO	1,75 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditate	85,9	85,9
2	CCOMn	66,8	72,1
3	A436	90,6	90,6
4	TOC	59,3	63,0
Parametrii indicatori neconvenționali			
5	DOC	58,3	59,4
6	A254	88,0	83,9
7	A280	86,3	87,3
8	A365	94,1	91,4

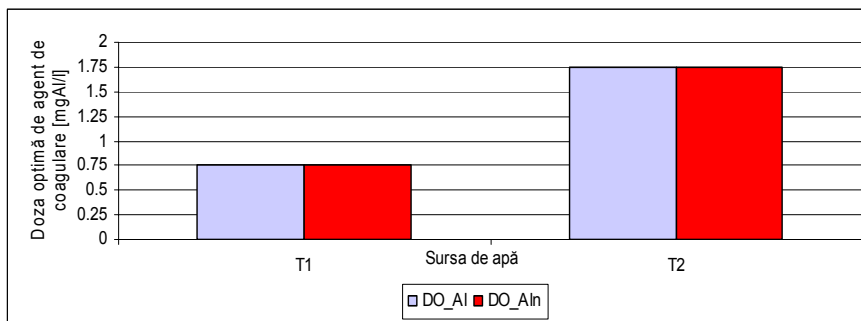


Figura 6.6. Prezentare comparativă a dozelor optime de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA, pentru sursele de apă T1 și T2.

Aceasta se datorează desigur compoziției și concentrației apelor naturale care vin și cu încărcătura proprie față de cele sintetice. Sursele de apă cu încărcare mixtă de HA și proprie interacționează în mod diferit cu speciile coagulante din agenții de coagulare utilizați.

6.1.2.2. Studii comparative ale spectrelor UV-VIS obținute pentru probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

În figura 6.7.a sunt prezentate comparativ spectrele selectate din aplicarea Jar Test de determinare a dozei optime pentru sulfatul de aluminiu și PCBA utilizați pentru sursa de apă T1. Amintim că dozele optime stabilite prin Jar Test pentru sursa de apă T1 sunt egale pentru sarea simplă și prepolimerizată de aluminiu, de 0,75 mgAl/l. Se observă din figură că spectrul corespunzător probei tratate cu doza optimă de PCBA este situat inferior spectrului corespunzător probei tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu. Aceasta demonstrează faptul că speciile prepolimerizate prezente în agentul de coagulare PCBA au eficiențe mai mari de înlăturare a unor compuși din materialul humic care absorb în intervalul 250-300nm.

În figura 6.7.b sunt prezentate spectrele de absorbție UV-VIS pentru probele tratate, selectate din aplicarea metodei Jar Test de determinare a dozei optime de agent de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA pentru sursa de apă T2. Se observă din figură că spectrul de absorbție determinat în probele tratate cu doze optime de PCBA evidențiază o cantitate reziduală de compuși care absorb în domeniul 250-300nm, mult mai mică decât cantitatea reziduală de compuși organici din probele tratate cu sulfat de aluminiu.

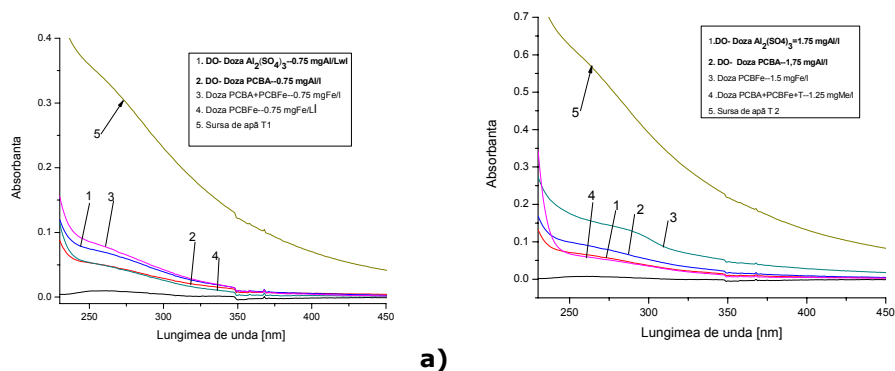


Figura 6.7. Spectrele UV-VIS obținute în probele tratate cu doze diferite de agenți de coagulare în Jar Test de determinare a dozelor optime: **a)** sursa de apă T1; **b)** sursa de apă T2.

6.1.2.3. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

Culoarea reziduală A436 în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA este de 0,004 cm⁻¹ pentru sursa de apă T1 și de 0,009 cm⁻¹ pentru T2. Aceste valori reduse nu aduc nici un fel de prejudicii calității apei tratate. Eficiențele de reducere a culorii sunt de 91,6% în cazul utilizării agentului de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA.

Oxidabilitatea reziduală CCOMn în probele tratate din sursa de apă T1 și T2 cu doze optime de sulfat de aluminiu este cuprinsă în intervalul 3,32-4,65 mgO₂/l iar în probele tratate cu doze optime de agent de coagulare PCBA este cuprinsă în intervalul 3,48-3,90 mgO₂/l. Aceste valori se încadrează în normele prescise. Eficiențele de reducere se situează în domeniul 66,8-70,5%, în cazul utilizării agentului de coagulare sulfat de aluminiu și relativ mai ridicate în cazul utilizării agentului de coagulare PCBA, când se obțin eficiențe de reducere până la 72,1%.

6.1.2.4. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

Din analiza comparativă a valorilor parametrilor globali TOC și DOC reziduali, tabelele 6.3.a și 6.4.a menționează faptul că pentru apele tratate cu doze optime de agenți de coagulare, TOC rezidual este cuprins în domeniul 3,5-5,41 mgC/l, iar DOC rezidual în domeniul 3,22-4,98 mgC/l. Frațiunea A254 prezintă în apele tratate cu doze optime valori cuprinse în domeniul 0,034-0,097 cm⁻¹.

Absorbanta specifică, SUVA, determinată în sursele de apă T1 și T2, se situează în intervalul 4,13-5,19. MON solubilă din aceste ape este bazată pe un material humic compus din substanțe cu caracter preponderent hidrofob cu mase moleculare diferite. Potrivit acestei compoziții, eficiența de reducere DOC în etapa de coagulare estimată este > 50%.

În figura 6.8 sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere DOC obținute în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA. Eficiența de reducere DOC pentru apa T1 la utilizarea agentului de coagulare sulfatul de aluminiu se ridică la 41,3%. Această eficiență este sub cea estimată în conformitate

cu valoarea SUVA. Eficiența de reducere DOC crește la 43,4% în cazul utilizării PCBA dar și această eficiență este situată sub limita inferioară a intervalului estimat. Întru-cât eficiențele de reducere DOC nu sunt cele estimate, trebuie reconsiderată compoziția MON. Valoarea SUVA pentru sursa de apă este apropiată de limita inferioară a intervalului estimat pentru proba T1. MON prezintă un caracter mai apropiat de cel caracteristic pentru SUVA=2-4 l/mg·m ca un amestec de compuși cu un caracter hidrofил/hidrofob. În aceste condiții, eficiența etapei de coagulare este influențată puternic de caracterul MON.

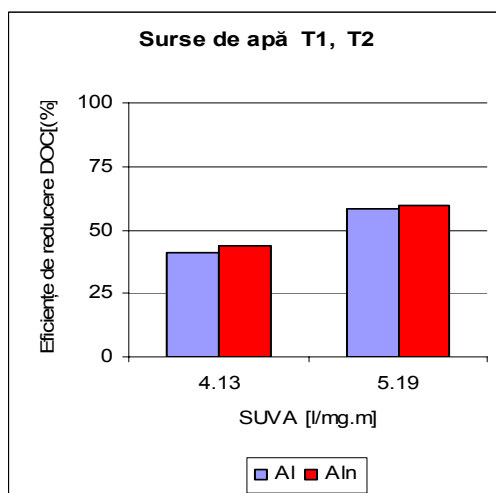


Figura 6.8. Eficiențe de reducere DOC obținute în probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA: Sursa de apă T1, SUVA=4,13 l/mg·m, Sursa de apă T2, SUVA=5,19 l/mg·m.

Pentru sursa T₂, absorbanta specifică are altă valoare, SUVA=5,19 l/mg·m. Compoziția MON este bazată pe compuși cu caracter preponderent hidrofob. Eficiența de reducere estimată pentru DOC este mai mare de 50%. Eficiența de reducere obținută pentru DOC este 58% în cazul utilizării sulfatului de aluminiu ca agent de coagulare și de 59% în cazul utilizării PCBA. Aceste valori se încadrează în estimarea făcută conform valorilor SUVA a sursei de apă T2.

6.1.2.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

În figura 6.9.a sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere a fracțiunilor MON determinate prin parametrii spectrofotometrici și anume absorbantele A254, A280, A365 și A436, pentru sursa de apă T1, iar în figura 6.9.b sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere ale parametrilor spectrofotometrici obținute pentru sursa de apă T2.

Se observă din figurile 6.9.a și 6.9.b că în sursele de apă T1 și T2, tratate cu doze optime de agenți de coagulare, se obțin eficiențe de reducere ale absorbanțelor A254, A280, A365 și A436 peste 78%. Se remarcă faptul că pentru sursa de apă T2 eficiențele de reducere sunt mai mari la toți parametrii spectrofotometrici față de

eficiențele de reducere obținute în cazul sursei de apă T1. Compușii identificați spectrofotometric prin absorbanta la 254 nm au fost reduși prin coagulare cu 79–85% pentru apa T1 și în domeniul 84–88% pentru apa T2. Compușii A280 din apa tratată T1 și T2 se reduc cu 83–89%.

Eficiențele de reducere a fracțiunilor A365, A436 sunt similare pentru ambele ape tratate atât cu doza optimă de sulfat de aluminiu cât și cu doza optimă de PCBA.

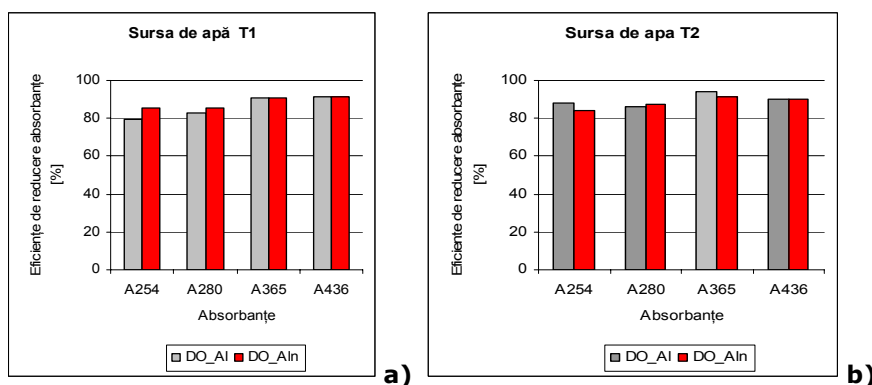


Figura 6.9. Eficiențe de reducere ale absorbanțelor A254, A280, A365 și A436: **a)** Sursa de apă T1, **b)** Sursa de apă T2.

Eficiențele de reducere ale absorbantei, în probele tratate se majorează odată cu creșterea lungimii de undă la care sunt determinate fracțiunile specificate mai sus. Eficiențele de reducere ale absorbantei, A254 și A280, în probele tratate sunt mai mari în cazul când se utilizează agentul de coagulare prepolimerizat PCBA.

6.1.2.6. Aluminiu rezidual

În figura 6.10 sunt prezentate comparativ cantitățile reziduale de aluminiu în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

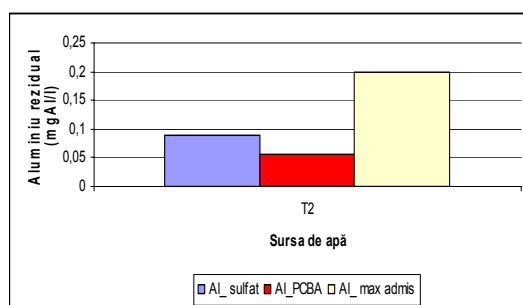


Figura 6.10. Prezentarea comparativă a cantității reziduale de aluminiu în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

Se observă din figură că sărurile prepolimerizate acționează cu cantități mai mari de specii cu acțiune coagulantă prin componenta dată de procesele de adsorbție, coprecipitare, din mecanismul de coagulare.

6.1.3. Analiza comparativă a eficiențelor de reducere MON din apele sintetice

Banca de date obținută pe baza experimentelor efectuate pentru sursele de apă de tip H și de tip T a fost utilizată în studiul analitic comparativ, în scopul evidențierii unor corelări care pot sta la baza aplicării rezultatelor în practica coagulării apelor naturale în scop potabil.

De remarcat din figura 6.11.a și 6.11.b faptul că nu se poate stabili o corelare riguroasă între valorile parametrilor turbiditate și TOC din sursele de apă și dozele optime stabilite prin Jar Test. Se poate însă stabili o corelare a dozelor optime cu valoarea inițială a parametrului A365 din sursele de apă de tip T și H. Edzwald (2006) demonstrează că pentru sursele de apă din continentul american, există o dependență direct proporțională între doza optimă de agent de coagulare și parametrul A254, cu un factor de corelare $R^2=0,74$. În cazul surselor de ape studiate de tip H și T s-a stabilit o corelare bună între parametrul A365 și dozele optime de agent de coagulare PCBA, $R^2=0,9259$ (vezi figura 6.12).

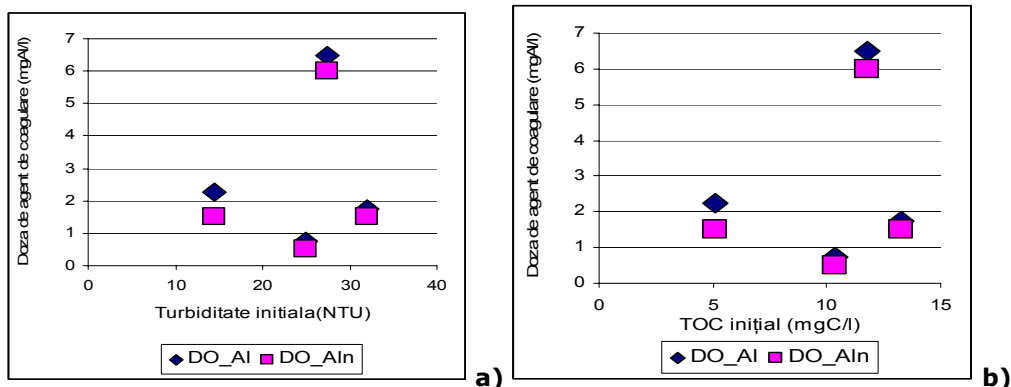


Figura 6.11. Variația dozelor optime de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA pentru surse de tip H și T: **a)** vs. turbiditatea inițială, **b)** vs. TOC inițial

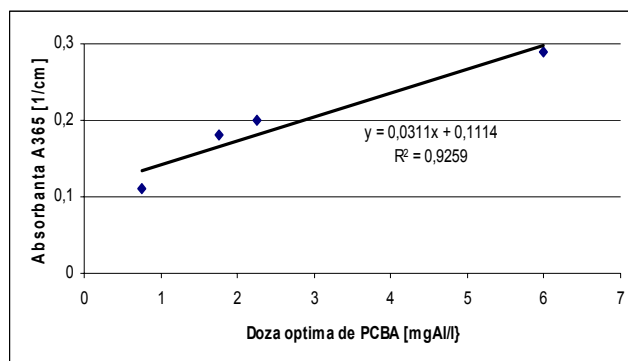


Figura 6.12. Variația dozei optime de PCBA pentru surse de tip H și T vs. A365 inițial.

Un al treilea studiu comparativ a fost efectuat cu privire la eficiența de reducere a fracțiunilor A254, A280 și A365, pentru sursele de apă sintetică.

În figura 6.13.a sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere ale absorbantelor A254; în figura 6.13.b sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere ale absorbantelor A280, iar în figura 6.13.c sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere ale absorbantelor A365.

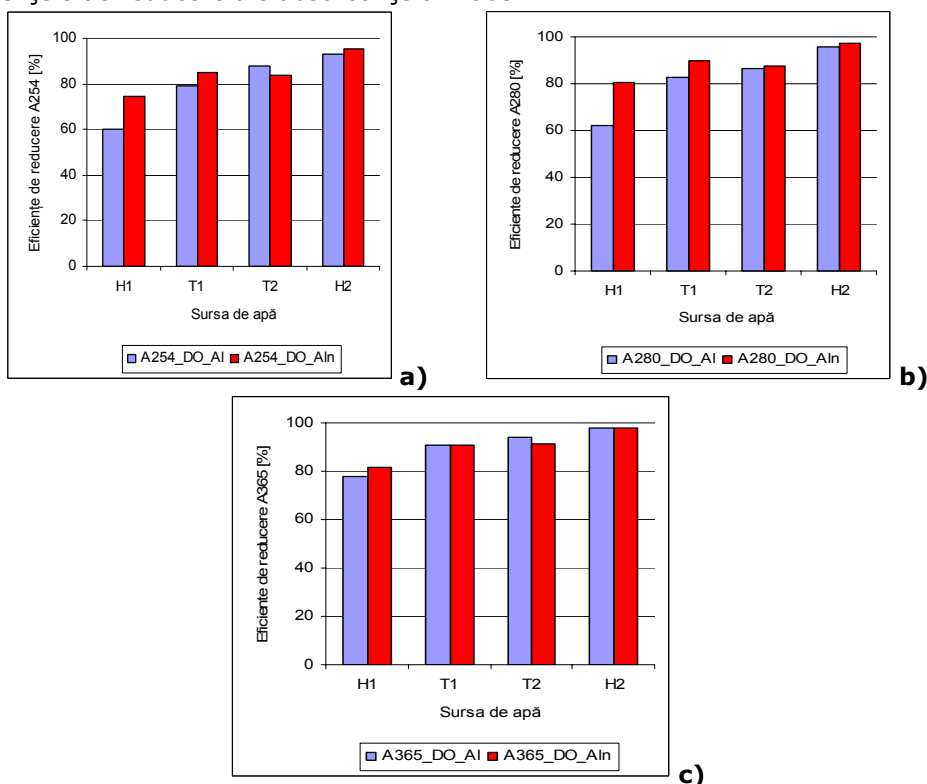


Figura 6.13. Prezentare comparativă a eficienței de reducere a absorbantelor în probe tratate: **a)** A254, **b)** A280, **c)** A365.

Se observă că în probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare ale surselor de apă H1, T1 s-au obținut eficiențe de reducere mai mici ale compușilor ce absorb la lungimea de undă analizată, decât din probele tratate cu doze optime de agent de coagulare ale surselor H2, T2. Se menționează că sursele de apă H1 și T1 prezintă încărcare organică mai mică față de sursele de apă H2, T2. De asemenea se observă din figură că eficiențele de reducere ale compușilor determinați prin parametri spectrofotometrici cresc odată cu lungimea de undă aferentă. Utilizarea sărurilor prepolimerizate de aluminiu are eficiențe mult mai bune de înlăturare a materiei humice decât o sare simplă, sulfatul de aluminiu, în special pentru compușii care adsorb la lungimea de undă 254 și 280 nm. Trebuie menționat că fracțiunea A280 care generează produși toxici în etapa de clorinare prezintă eficiențele de reducere mai mari la utilizarea agentului de coagulare PCBA.

Un alt studiu comparativ privind eficiențele de reducere a fracțiunilor determinate prin parametrii spectrofotometrici este efectuat cu ajutorul raportului A254/A280. Valorile raportului determinat în apele tratate sunt prezentate comparativ cu valorile determinate în apele netratate în figura 6.14.a.

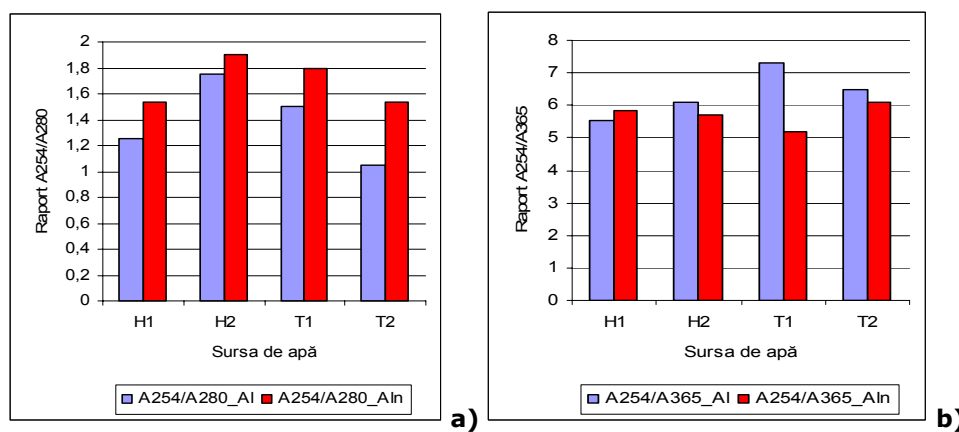


Figura 6.14. Variația raportului absorbanțelor în probe tratate cu doze optime cu sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** A254/A280, **b)** A254/A365.

Apele inițiale prezintă pentru acest raport valori în domeniul 1,14-1,24, ceea ce arată că din totalul de compuși ce absorb la lungimea de undă 254, compușii A280 sunt majoritari. Din figură se observă că pentru apele tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu, raportul rămâne în domeniul 1,05-1,7 demonstrând faptul că prin coagulare compușii A280 rămân în proporție mare față de totalul de compuși determinați spectrofotometric A254. La utilizarea de PCBA ca agent de coagulare, se observă că pentru probele tratate are loc majorarea raportului până la valoarea de 1,9. Această valoare demonstrează că din totalul de compuși A254, fracțiunea care absoarbe la lungimea de undă 280 nm rămâne în apa tratată în proporție mai mică. Valorile obținute pentru raportul analizat confirmă rezultatele studiului analitic prezentat mai sus cu privire la eficiențele de reducere mai mari ale fracțiunii A280 la utilizarea PCBA ca agent de coagulare.

În figura 6.14.b este prezentată variația raportului A254/A365. În apele brute raportul A254/A365 este de 2-3 ori mai mare decât raportul A254/A280. Valorile raportului A254/A365 pentru apele tratate, corespunzătoare surselor de apă

H1, H2, T1 și T2 se situează în domeniul 5,2-7,3. Această creștere a raportului A254/A365 demonstrează faptul că fracțiunea corespunzătoare absorbției A365 se reduce așa cum era de așteptat în etapa de coagulare. Rapoartele A254/A280 și A254/A365 trebuie analizate însă în paralel cu valorile absorbțiilor reziduale din probele tratate precum și cu eficiențele de reducere a absorbțiilor pentru a obține o imagine holografică a modului cum acționează agenții de coagulare în eliminarea componentelor MON.

Un alt parametru analizat, important în caracterizarea apei tratate este absorbția specifică SUVA. În literatură se demonstrează că un tratament eficient al apei brute trebuie să conducă la valori ale absorbției specifice SUVA < 2 în apele tratate.

În figura 6.15 sunt prezentate valorile absorbției specifice SUVA ale probelor tratate cu cei doi agenți de coagulare. Din figură se observă că absorbția specifică SUVA a fost mai mică decât 2 pentru cele 4 tipuri de apă tratate atât cu doza optimă de sulfat de aluminiu cât și cu doza optimă de PCBA. Absorbția specifică SUVA < 2 caracterizează de fapt reducerea avansată a materiei organice dizolvate remanente.

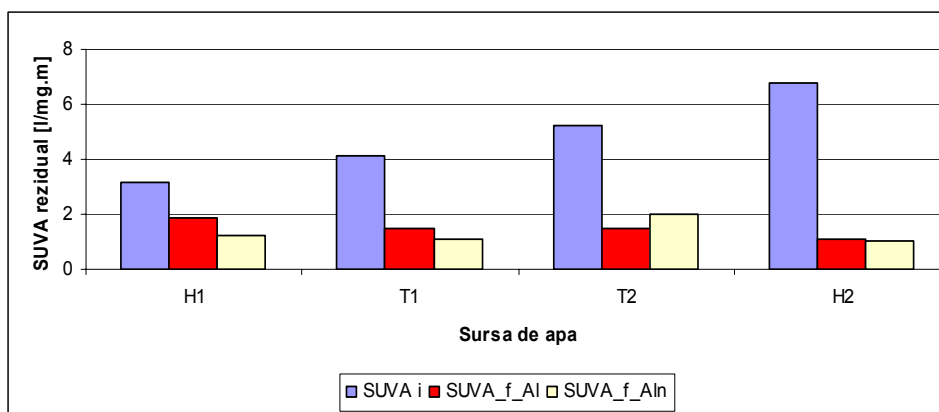


Figura 6.15. Valorile absorbției specifice SUVA în probele tratate vs. SUVA inițial.

6.1.4. Concluzii parțiale

1. Eficiența etapei de coagulare este stabilită prin obținerea unor ape tratate cu doze optime în conformitate cu normele prescrise prin turbiditate < 5 NTU, oxidabilitate < 5 mgO₂/l și o culoare care să nu deranjeze consumatorul.

2. Reducerile obținute pentru parametrii convenționali nu reflectă eficiența de reducere a materiei organice dizolvate, cu potențial de formare a compușilor cancerigeni, THM și HAA.

3. Măsurarea directă și cuantificarea substanțelor humice acvatice așa precum compușii colorați, compușii fenolici, carboxilici, cu caracter aromatic etc., conținutul în lignină sau tanin, a condus la necesitatea introducerii unor parametrii pentru măsurarea concentrației substanțelor humice în apele naturale la lungimi de undă selectate 254, 280, 365 și 436 nm. Măsurătorile spectrofotometrice UV trebuie efectuate după filtrarea pe membrane la 0,45 microni la un pH standard.

4. Se evidențiază creșterea eficienței de înlăturare a unor fracțiuni din MON corespunzătoare parametrilor spectrofotometrici A254, A280, A365 și A436, odată cu creșterea lungimii de undă corespunzătoare.

5. Intensitatea absorbției probelor tratate cu PCBA se reduce foarte mult în domeniul 230– 300 nm vs. de intensitatea absorbției probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu în condițiile în care doza optimă de agent de coagulare PCBA este mai mică decât doza optimă de sulfat de aluminiu.

6. S-a putut stabili o relație de dependență direct proporțională între doza optimă de agent de coagulare PCBA și valorile inițiale ale parametrului spectrofotometric A365, absorbanță caracteristică fracțiunii cu caracter mai pronunțat hidrofob din materia organică dizolvată. Ecuația $DOC=f(A365)$ prezintă un factor de corelare de $R^2=0,9417$.

7. Utilizarea speciilor prepolimerizate din PCBA are în cazul surselor de apă un efect mai mare de reducere a materiei organice dizolvate în special cea cu caracter hidrofil față de speciile formate la introducerea sulfatului de aluminiu ca agent de coagulare.

8. Absorbanța specifică SUVA evidențiază caracteristici globale ale materiei organice dizolvate, și corelează aceste caracteristici cu randamentele posibile de reducere a DOC. Caracterul preponderent hidrofil sau hidrofob al compușilor MON controlează procesul de coagulare respectiv eficiențele de reducere DOC.

9. Rapoartele A254/A280 și A254/A365 redau modul în care sunt reduse anumite fracțiuni din totalul materiei organice dizolvate și pot fi utilizate alături de ceilalți parametri spectrofotometrici la evaluarea eficiențelor de reducere a fracțiunilor cu potențial de risc în special cei corelați cu fracțiunile A254, A280 și A365.

10. Din studiul comparativ al parametrilor convenționali, neconvenționali și auxiliari care caracterizează apele sintetice tratate cu doze optime de agenți de coagulare: săruri simple de aluminiu și săruri prepolimerizate, se poate obține o imagine de ansamblu, holografică, a modului cum acționează agenții de coagulare în eliminarea componentelor MON.

6.2. Studii comparative privind aplicarea procesului de coagulare cu agenți de coagulare pe bază de fier pe ape sintetice

Întrucât literatura de specialitate citează multe cercetări în care se demonstrează faptul că sărurile de fier sunt eficiente în reducerea încărcării organice din apele naturale destinate potabilizării, s-au efectuat o serie de studii privind evidențierea eficiențelor de reducere a materiei organice naturale, obținute la utilizarea unor coagulanți pe bază de fier prin coagularea a patru tipuri de ape sintetice T1, T2, H1 și H2. Studiile se împart în două etape de lucru:

1. etapa de studiu experimental în care sunt analizate eficiențele de reducere a materiei organice naturale din sursele de apă T1 și T2, tratate cu un agent de coagulare prepolimerizat, policlorură bazică de fier.
2. etapa de studiu experimental privind eficiențele de reducere a materiei organice naturale din apele sintetice T1, T2, H1 și H2 tratate cu un agent mixt de coagulare compus din săruri de fier prepolimerizate, PCBF, în amestec cu săruri prepolimerizate de aluminiu, PCBA.

6.2.1. Evaluarea comparativă a eficienței de reducere a materiei organice naturale din ape sintetice cu policlorura bazică de fier

Studiul experimental privind eficiențele de reducere a materiei organice naturale din sursele de apă T1 și T2 se realizează cu ajutorul unui agent de coagulare pe bază de fier, sare prepolimerizată, policlorură bazică de fier, PCBF.

6.2.1.1. Stabilirea dozei optime de PCBF

Stabilirea dozelor optime de PCBF se efectuează prin metoda Jar Test. Condițiile pentru stabilirea dozei optime sunt reglementate de standardele în vigoare pentru turbiditate, CCOMn și culoare.

Rezultatele obținute din analiza supernatantului probelor tratate rezultate din sursa T1 și T2 sunt prezentate în tabelul 6.5.a, iar eficiențele de reducere a încărcării organice și a turbidității sunt prezentate în tabelul 6.5.b. Parametri analizați sunt parametri indicatori convenționali: turbiditate, oxidabilitate, culoare, TOC; parametri indicatori neconvenționali: DOC, A254, A280, A365, absorbanta specifică SUVA și parametri indicatori auxiliari: rapoartele DOC/TOC, A254/A280, A254/A365.

Tabelul 6.5.a. Caracteristicile probelor tratate cu doze optime de agent de coagulare PCBF, din surse de apă T1 și T2.

Nr. crt.	Parametri	Probe tratate/Sursa de apă	
		Sursa T1	Sursa T2
	Doza optimă [mgFe/l]	0,75 DO	1,5 DO
Parametri indicatori convenționali			
1	Turbiditatea [NTU]	4,5	3,5
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	3,62	2,9
3	Culoare A436[cm ⁻¹]	0,019	0,021
4	TOC [mgC/l]	4,88	4,52
5	Al rezidual [mg/l]		-
6	Fe rezidual [mg/l]		0,11
Parametri indicatori neconvenționali			
7	DOC [mgC/l]	3,98	3,8
8	A 254 [cm ⁻¹]	0,051	0,17
9	A 280 [cm ⁻¹]	0,048	0,12
10	A 365 [cm ⁻¹]	0,023	0,021
11	SUVA [l/mg·m]	1,28	4,47
Parametri indicatori auxiliari			
12	DOC/TOC	0,81	0,84
13	A 254/280	1,06	1,4
14	A 254 A 365	2,2	-8,1

În figura 6.16. sunt prezentate comparativ dozele optime de agent de coagulare PCBF determinate prin Jar Test pentru apa T1 și T2. Se observă din figură că dozele optime de agent de coagulare PCBF sunt identice pentru apa T1, cu doza optimă obținută în cazul coagulării cu sulfat de aluminiu. Pentru apa T2 doza optimă de agent de coagulare PCBF este mai mică cu 14% decât doza optimă de sulfat de aluminiu. Cu toate că apa T2 prezintă o încărcare MON mult mai mare decât apa T1, eficiențele de reducere ale materiei organice exprimate prin oxidabilitate TOC și DOC cât și cele exprimate prin parametri spectrofotometrici A254, A280, A365 sunt mai mari. Excepție face parametrul culoare, A436, prin faptul că în probele tratate cu doza optimă de PCBF, culoarea reziduală rămâne vizibilă cu ochiul liber. Culoarea remanentă în probele tratate cu PCBF reduce dramatic calitățile apei potabile. De menționat faptul că acești compuși colorați ai materiei organice naturale cu fierul sunt solubili, ei trec prin porii filtrului de 0,45μm.

Tabelul 6.5.b. Eficiențe de reducere a materiei organice naturale și a turbidității din supernatantul probelor tratate cu doza optimă de agent de coagulare PCBF pentru sursa de apă T1 și T2.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Probe tratate/Sursa de apă	
		Sursa T1	Sursa T2
	Doza optimă [mgFe/l]	0,75 DO	1,5 DO
Parametri indicatori convenționali			
1	Turbiditate	82.0	89.0
2	CCO Mn	67.9	78,3
3	A 436	60,9	78,2
4	TOC	53.1	66,1
Parametri indicatori neconvenționali			
5	DOC	53,1	67,2
6	A 254	85,4	71,7
7	A 280	82,5	73,7
8	A 365	78,5	88,9

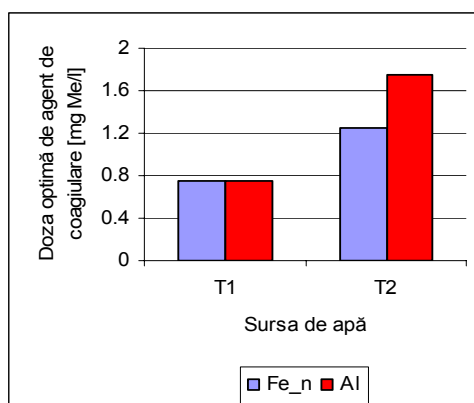


Figura 6.16. Prezentarea comparativă a dozelor optime de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. doza optimă de sulfat de aluminiu

6.2.1.2. Studii comparative ale spectrelor UV-VIS obținute în probe tratate cu PCBF

În figura 6.17.a sunt prezentate spectrele UV-VIS obținute pentru probele tratate din sursa de apă T1 cu doza optimă de PCBF. Se remarcă faptul că absorbanta pe domeniul studiat sunt foarte apropiate de cele determinate în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu. O excepție se observă în jurul lungimii de undă 254nm unde absorbanta are o valoare mai mică decât cea determinată în probele tratate cu sulfat de aluminiu. În figura 6.17.b sunt prezentate comparativ spectrele UV-VIS pentru probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de aluminiu și fier pentru sursa de apă T2. Se observă în acest caz că spectrul UV-VIS pentru apa T2 tratată cu doza optimă de PCBF prezintă absorbanta mai mici pe domeniul 254-280 nm, decât absorbanta din probele tratate cu sulfat de aluminiu.

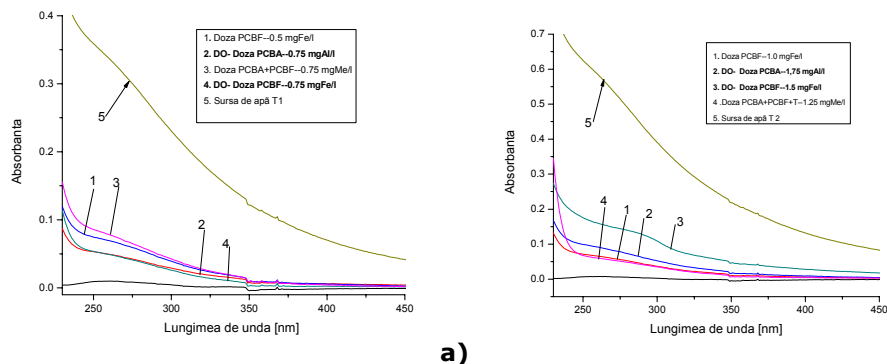


Figura 6.17. Spectre UV-VIS obținute în probe tratate cu doze diferite de agenți de coagulare : **a)** sursa de apă T1, **b)** sursa de apă T2

6.2.1.3. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probe tratate cu PCBF

În figura 6.18. sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere ale culorii, A436, iar figura 6.19. sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere a oxidabilității, exprimate prin CCOMn din probele tratate cu doze optime de agent de coagulare PCBF vs. probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu. Probele tratate cu PCBF rămân colorate în nuanțe de galben. Se observă că utilizarea agentului de coagulare PCBF determină în general, în probele tratate, majorări ale eficienței de reducere CCOMn. O excepție este cazul sursei de apă T1, unde reducerea CCOMn obținută în probele tratate cu cei doi agenți de coagulare este similară. De menționat că în cazul apei T2, doza optimă stabilită pentru agentul de coagulare PCBF este mai mică decât doza optimă stabilită pentru sulfatul de aluminiu, iar eficiențele de reducere a MON sunt mai mari.

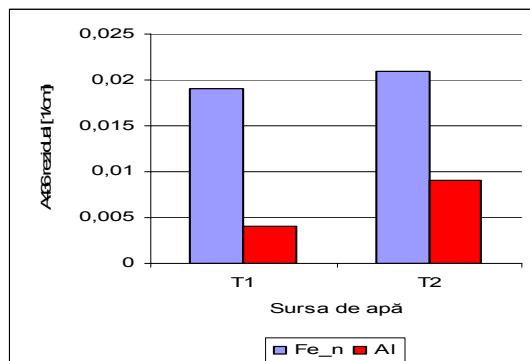


Figura 6.18. Culoarea reziduală în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. culoarea reziduală din probe tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu.

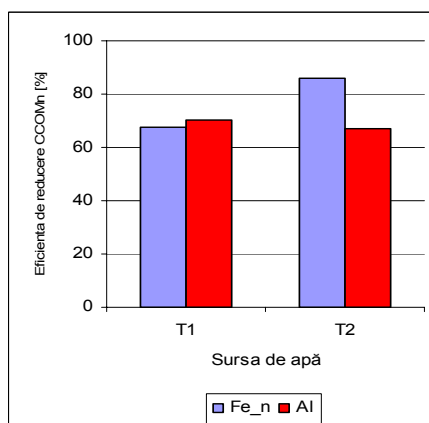


Figura 6.19. Prezentarea comparativă a eficienței de reducere CCOMn în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. eficiența de reducere CCOMn din probe tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu.

6.2.1.4. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probe tratate cu PCBF

În figura 6.20.a sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere TOC din probele tratate cu doze optime de agent de coagulare PCBF și probele tratate cu sulfat de aluminiu, iar în figura 6.20.b sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere DOC.

Reducerea DOC în probele tratate cu PCBF se supune regulii date de absorbanta specifică SUVA.

Absorbanta specifică inițială SUVA, pentru cele două ape T1 și T2 se situează în intervalul 4,13–5,19 l/mg·m. MON solubilă din aceste ape este materia organică naturală compusă din substanțe cu caracter preponderent hidrofob cu mase moleculare diferite, cu caracter aromatic mai accentuat. Potrivit acestei compoziții, eficiența de reducere DOC în etapa de coagulare este estimată peste 50%. Se

estimează totodată că eficiența de reducere DOC obținută la utilizarea sărurilor de fier depășește eficiența de reducere DOC obținută la utilizarea sărurilor de aluminiu. În figura 6.20 sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere DOC obținute în probe tratate cu PCBF și sulfat de aluminiu la doze optime. Eficiența de reducere DOC pentru apa T1 la utilizarea PCBF ajunge la 60%, pe când, la utilizarea sulfatului de aluminiu este de 41,3%. Această eficiență este conform estimărilor date prin valoarea absorbantului specific SUVA. Eficiența de reducere DOC pentru apa T2 la utilizarea PCBF depășește și ea eficiența de reducere obținută la utilizarea sării de aluminiu.

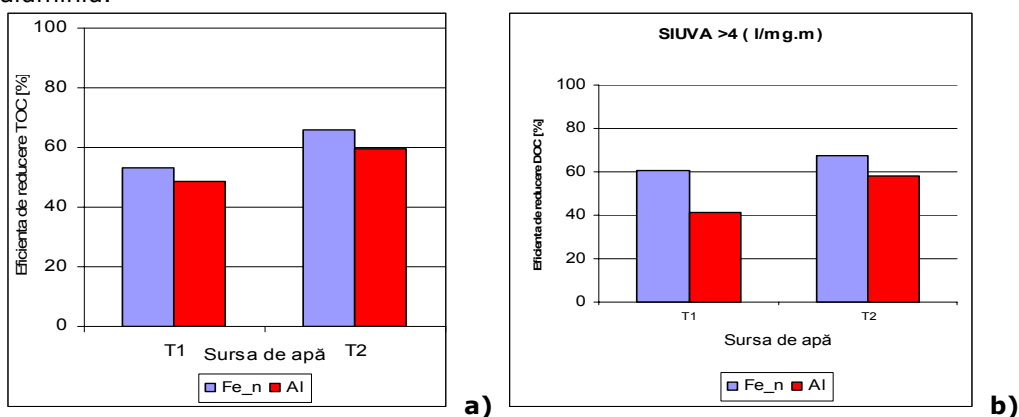


Figura 6.20. Prezentarea comparativă a eficienței de reducere a încărcării organice în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. eficiența de reducere din probe tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu:

a) TOC, **b)** DOC.

6.2.1.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu PCBF

În figura 6.21.a sunt prezentate eficiențele de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici pentru sursa de apă T1. Din studiul comparativ referitor la eficiențele de reducere a absorbantelor A254, A280, A365 și A436 din probele tratate cu agent de coagulare PCBF se observă că pentru un singur parametru A254 se obțin rezultate mai bune. Eficiențele de reducere obținute la utilizarea ca agent de coagulare a PCBF, pentru A254, confirmă afirmațiile prezentate anterior și rezultate din studiul spectrelor de absorbție. În figura 6.21.b sunt prezentate eficiențe de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici pentru sursa de apă T2. Eficiențele de reducere a absorbantelor A254, A280, A365 și A436 din probele tratate cu agent de coagulare PCBF sunt mai mici decât cele obținute pentru probele tratate cu sulfat de aluminiu.

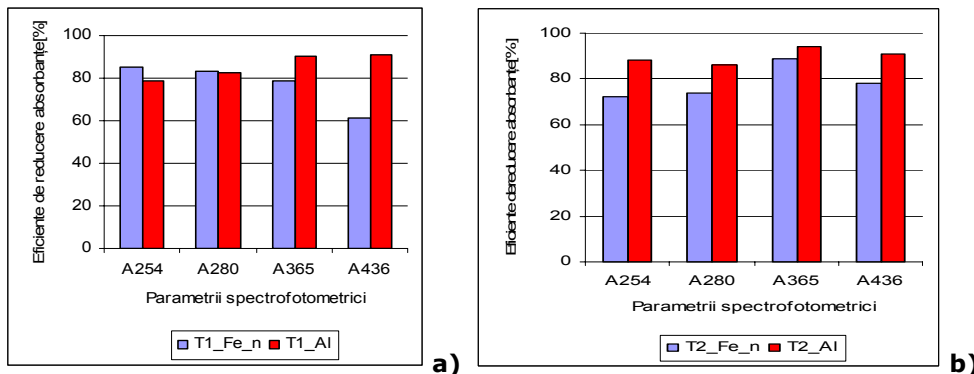


Figura 6.21. Eficiențe de reducere a absorbanțelor A254, A280, A365 și A436: a) sursa de apă T1, b) sursa de apă T2.

În concluzie, se poate spune că agentul de coagulare PCBF determină eficiențe mai mari de reducere a unor componente MON din apă, fapt care ar putea recomanda utilizarea acestui tip de coagulant la tratarea apelor, dar culoarea remanentă constituie motivul principal pentru rezerva cu care el poate fi acceptat.

Pentru a putea aplica în anumite condiții (necesități obiective) acest agent de coagulare în tratarea apei în scop potabil sunt necesare etape suplimentare de tratament care să permită eliminarea compuşilor colorați din apa destinată consumului uman.

În figura 6.22. sunt prezentate comparativ rapoartele absorbăntelor A254/A280 pentru apele sintetice T1 și T2 din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. raportul absorbăntelor în probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu.

Corelarea eficiențelor de reducere ale absorbăntelor cu valorile raportului absorbăntelor A254/A280 și A254/A365 permite evaluarea ponderii anumitor componente din apa tratată. În cazul apei T1 și T2, eliminarea se face proporțional pentru cele două fracțiuni A254, A280, așa după cum se vede din valoarea raportului, care este în jur de 1. În final, în proba tratată, precursorii THM și HAA au o pondere majoritară din valoarea A254.

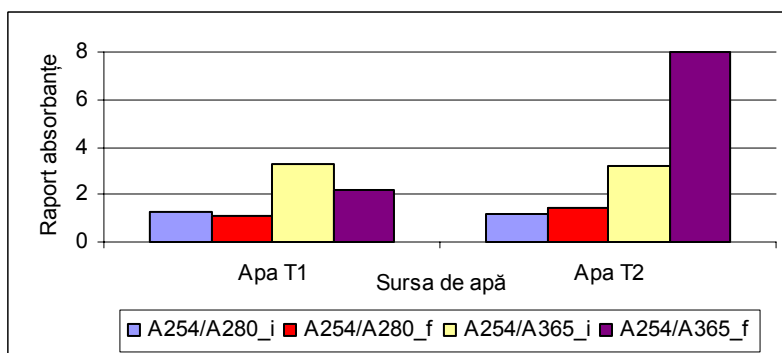


Figura 6.22. Variația raportului absorbăntelor A254/A280 și A254/A365 în probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. raportul absorbăntelor în probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu.

Valoarea mare a raportului absorbanțelor A254/A365, precum cea determinată în proba de apă T2 tratată cu PCBA indică faptul că fracțiunea A365 are o pondere redusă în materia organică naturală reziduală.

6.2.2. Studii comparative privind eficiența de reducere a materiei organice naturale din ape sintetice cu agenți de coagulare micști

Studiul experimental privind eficiențele de reducere a materiei organice naturale s-a efectuat prin tratarea cu doze optime de săruri de fier prepolimerizate PCBF în amestec cu săruri prepolimerizate de aluminiu, PCBA, a apelor sintetice T1, T2, H1 și H2.

Scopul pentru care s-a ales acest tip de agent de coagulare care conține atât săruri de Fe cât și de Al este pentru a îmbina avantajele datorate sărurilor de aluminiu care nu dau compuși colorați, cu cele ale sărurilor de fier, care la doze mici determină eficiențe semnificative de reducere ale unor componente ale materiei organice naturale. Raportul de amestecare este de: o parte PCBF și două părți PCBA. Studiile s-au realizat pe cele patru tipuri de ape sintetice H1, H2, T1 și T2.

6.2.2.1. Stabilirea dozei optime de agent mixt de coagulare

Rezultatele privind valorile parametrilor indicatori ai probelor tratate cu dozele optime de agent de coagulare mixt sunt prezentate astfel:

În tabelul 6.6.a sunt prezentate rezultatele Jar Test pentru probele tratate ale sursei de apă H1; în tabelul 6.7.a sunt prezentate valorile parametrilor studiați pentru probele tratate din sursa de apă H2. În tabelul 6.8.a sunt prezentate rezultatele privind valorile parametrilor indicatori din probele tratate ale surselor de apă T1 și T2. Eficiențele de reducere a materiei organice din sursele de apă H1, H2, T1 și T2 sunt prezentate în tabelele 6.6.b-6.8.b.

Așa după cum se observă din tabele prezentate, eficiențele de reducere a încărcării organice din probele tratate sunt la nivelul așteptărilor. Se constată însă că la utilizarea agentului mixt de coagulare în probele tratate rămâne o colorație specifică sărurilor de fier. Acest aspect constituie un mare neajuns așa precum a fost specificat și în cazul anterior, la utilizarea agentului de coagulare PCBF. În condițiile probelor tratate care prezintă culoare remanentă remarcabilă nu se poate recomanda utilizarea agentului mixt pentru etapa de coagulare. Culoarea remanentă este motivul pentru care nu este acceptat tratamentul apei în scop potabil cu agent de coagulare mixt.

Pentru îmbunătățirea performanțelor coagulării, în vederea eliminării colorației remanente din probele tratate, studiile experimentale se focalizează fie pe alegerea unei operații suplimentare de tratament, fie prin utilizarea unor adjuvanți de coagulare, care să determine înlăturarea culorii. În studiul de față s-a optat pentru a doua variantă de tratare. Adjuvantul de coagulare ales este tuful vulcanic indigen modificat. Rezultatele analizei valorilor parametrilor indicatori pentru supernatantul rezultat din aplicarea dozei optime de agent mixt de coagulare, cu adaos de tuf vulcanic modificat, sunt prezentate în tabelele 6.9.a-6.11.a. Eficiențele de reducere MON obținute pentru parametri analizați în probele tratate sunt

prezentate în tabelele 6.9.b-6.11.b. Studiul privind utilizarea agenților de coagulare pe bază de fier și aluminiu se realizează în paralel cu studiul eficiențelor de reducere a MON din sursele de apă T1,T2, H1 și H2 cu utilizarea ca adaos în procesul de coagulare a tufului vulcanic indigen modificat Tuf-Aln. Tuful vulcanic modificat se introduce în apa de tratat concomitent cu agentul de coagulare mixt. Cantitatea de tuf vulcanic a fost de 2,5 mg/l în toate cazurile.

Tabelul 6.6.a. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare mixt pentru sursa de apa H1 prin metoda Jar Test. Caracteristicile probelor de apă coagulate.

Nr. crt.	Parametri	Probe tratate		
		Doza optimă [mg Me/l]	0,75	1,5 DO
Parametrii indicatori convenționali				
1	Turbiditatea [NTU]	5,5	3,0	3,5
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	2,65	2,4	4,0
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,009	0,009	0,009
4	TOC [mgC/l]	3,64	3,47	4,03
5	Al rezidual [mg/l]	0,23	0,18	0,33
6	Fe rezidual [mg/l]	0,216	0,112	0,099
Parametrii indicatori neconvenționali				
7	DOC [mgC/l]	3,44	3,25	3,57
8	A254 [cm ⁻¹]	0,071	0,061	0,048
9	A280 [cm ⁻¹]	-	0,043	-
10	A365 [cm ⁻¹]	0,010	0,012	0,013
11	SUVA [l/mg·m]	2,06	1,87	1,36
Parametrii indicatori auxiliari				
12	DOC/TOC	0,94	0,94	0,88
13	A254/A280	-	1,40	-
14	A254/A365	7,0	5,1	3,73

Tabelul 6.6.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din supernatantul probelor rezultate în Jar Test de determinare a dozei optime de agent de coagulare mixt pentru apa H1.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Probe tratate		
		Doza [mg Me/l]	0,75	1,5 DO
Parametrii indicatori convenționali				
1	Turbiditatea	62,1	79,3	75,8
2	CCOMn	50,9	55,5	25,9
3	Culoare A436	60,9	60,9	60,9
4	TOC	28,7	32,1	25,4
Parametrii indicatori neconvenționali				
5	DOC	29,9	33,8	27,3
6	A254	53,9	60,4	68,5
7	A280	-	66,4	-
8	A365	79,2	97,6	73,7

Tabelul 6.7.a. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare mixt pentru sursa de apă H2 prin metoda Jar Test. Caracteristicile probelor de apă tratate.

Nr. crt.	Parametri	Probe tratate		
		Doza [mg Me/l]	3,5	4,5 DO
Parametrii indicatori convenționali				
1	Turbiditatea [NTU]	2,8	3,2	3,0
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	3,95	2,95	3,92
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,01	0,010	0,050
4	TOC [mgC/l]	5,12	3,81	3,65
Parametrii indicatori neconvenționali				
5	DOC [mgC/l]	3,21	3,16	2,96
6	A254 [cm ⁻¹]	0,057	0,046	0,031
7	A280 [cm ⁻¹]	-	0,028	-
8	A365 [cm ⁻¹]	0,016	0,009	0,009
9	SUVA [l/mg·m]	1,7	1,05	1,45
10	Al rezidual [mg/l]	-	0,20	-
11	Fe rezidual [mg/l]	0,292	0,123	0,065
Parametrii indicatori auxiliari				
12	DOC/TOC	0,63	0,83	0,81
13	A 254/A280	-	1,64	-
14	A254/A365	3,56	5,11	3,40

Tabelul 6.7.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din supernatantul probelor rezultate în Jar Test de determinare a dozei optime de agent de coagulare mixt pentru sursa de apă H2.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Probe tratate		
	Doza [mg Me/l]	3,5	4,5 DO	6,0
Parametrii indicatori convenționali				
1	Turbiditatea	89,8	88,4	89,1
2	CCOMn	67,9	76,1	68,0
3	Culoare A436	93,1	93,1	65,5
4	TOC	56,4	67,6	68,9
Parametrii indicatori neconvenționali				
5	DOC	46,3	70,2	72,1
6	A254	92,1	93,6	95,5
7	A 280	-	95,5	-
8	A365	94,2	96,8	96,8

Tabelul 6.8.a. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare mixt prin metoda Jar Test. Caracteristicile probelor de apă tratate Sursele de apă T1, T2.

Nr. crt.	Parametri	Probe tratate sursa T1			Probe tratate sursa T2
		0.60	0.75 DO	0.90	1,75 DO
Parametrii indicatori convenționali					
1	Turbiditatea [NTU]	7.5	4.5	4.	3,5
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	7.15	3.98	3.65	3,87
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,012	0,011	0,013	0,016
4	TOC [mgC/l]	6.78	5.24	4.58	5,42
10	Al rezidual [mg/l]	-	0,18	-	0,19
11	Fe rezidual [mg/l]	-	0,13	-	0,145
Parametrii indicatori neconvenționali					
5	DOC [mgC/l]	5.1	4.8	3.2	5,02
6	A254 [cm ⁻¹]	0,077	0,077	0.107	0,076
7	A280 [cm ⁻¹]	-	0.054	-	0,052
8	A365 [cm ⁻¹]	0,011	0.011	0,011	0,017
9	SUVA[l/mg.m]	1,54	1,60	3,34	1,52
Parametrii indicatori auxiliari					
12	DOC/TOC	0.75	0,91	0,7	0,93
13	A 254/A280	-	1,4	-	1,46
14	A 254/A365	7,0	7,0	5,9	4,5

Tabelul 6.8.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din supernatantul probelor rezultate în Jar Test de determinare a dozei optime de agent de coagulare mixt pentru sursele de apă T1 și T2.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Probe tratate sursa T1			Probe tratate sursa T2
		Doza [mg Me/l]	0.60	0.75 DO	
Parametrii indicatori convenționali					
1	Turbiditatea	70,0	82,0	84,0	89,0
2	CCOMn	33,9	64,8	67,7	73,8
3	Culoare A436	75,0	77,1	72,9	83,3
4	TOC	34,1	49,6	55,9	59,2
Parametrii indicatori neconvenționali					
5	DOC	35,8	43,4	61,2	56,6
6	A254	78,2	78,1	69,7	87,3
7	A280	-	80,1	-	89,5
8	A365	89,7	89,7	81,3	90,9

Tabelul 6.9.a. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln pentru sursa de apă H1, prin metoda Jar Test. Caracteristicile probelor de ape tratate.

Nr. crt.	Parametri	Probe tratate			
		Doza [mg Me/l]	0,75	1,25 DO	1,75
Parametrii indicatori convenționali					
1	Turbiditatea [NTU]	5,8	3,0	3,2	2,5
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	2,25	2,25	2,74	1,97
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0.009	0,005	0.004	0.004
4	TOC [mgC/l]	5,02	2,99	3,12	2,83
Parametrii indicatori neconvenționali					
5	DOC [mgC/l]	3,98	2,73	2,97	2,62
6	A254 [cm ⁻¹]	0053	0,054	0,052	0,046
7	A280 [cm ⁻¹]	-	0,038	-	-
8	A365 [cm ⁻¹]	0,025	0,012	0,02	0.02
9	SUVA [l/mg·m]	1,32	1,97	1,73	1,77
10	Al rezidual [mg/l]	0,09	0,12	0,22	0,13
11	Fe rezidual [mg/l]	0,08	0,108	0,192	0,066
Parametrii indicatori auxiliari					
12	DOC/TOC	0,79	0,91	0,95	0,93
13	A254/A280	-	1,42	-	-
14	A254/A365	2,1	4,5	2,6	2,3

Tabelul 6.9.b. Eficiențele de reducere a încărcării MON și a turbidității din supernatantul probelor rezultate în Jar Test de determinare a dozei optime cu agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln pentru sursa de apă H1.

Nr. crt.	Efficiențe [%]	Probe tratate			
	Doza [mg Me/l]	0,75	1,25 DO	1,75	2,50
Parametrii indicatori convenționali					
1	Turbiditatea	60,0	79,3	77,9	82,7
2	CCOMn	59,6	59,6	49,3	63,5
3	Culoare A436	60,9	78,3	82,6	82,6
4	TOC	1,8	41,5	38,9	44,6
Parametrii indicatori neconvenționali					
5	DOC	18,9	44,4	39,5	46,6
6	A254	65,5	64,9	66,1	70,1
7	A280	-	70,3	-	-
8	A365	50,0	97,6	60,0	60,0

Tabelul 6.10.a. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln, pentru sursa de apă H2, prin metoda Jar Test. Caracteristicile probelor de ape tratate.

Nr. crt.	Parametri	Probe tratate		
	Doza [mg Me/l]	1,7 DO	3,7	5,1
Parametrii indicatori convenționali				
1	Turbiditatea [NTU]	4,0	3,0	4,5
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	2,84	2,67	2,5
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,006	0,030	0,05
4	TOC [mgC/l]	3,16	3,80	3,95
Parametrii indicatori neconvenționali				
5	DOC [mgC/l]	2,76	3,3	3,7
6	A254 [cm ⁻¹]	0,038	0,044	0,044
7	A280 [cm ⁻¹]	0,020	-	-
8	A365 [cm ⁻¹]	0,016	0,016	-
9	SUVA [l/mg·m]	1,37	1,10	0,92
10	Al rezidual [mg/l]	0,11	-	-
11	Fe rezidual [mg/l]	0,096	0,173	0,083
Parametrii indicatori auxiliari				
12	DOC/TOC	0,87	0,86	0,93
13	A 254/A280	1,9	-	-
14	A254/A365	2,37	3,7	3,7

Tabelul 6.10.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din probe rezultate prin Jar Test de determinare a dozei optime de agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln pentru sursa de apă H2.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Probe tratate		
	Doza [mg Me/l]	1,7 DO	3,7	5,1
Parametrii indicatori convenționali				
1	Turbiditatea	85,4	89,1	83,6
2	CCOMn	76,9	78,3	79,7
3	Culoare A436	93,7	79,3	65,5
4	TOC	73,1	67,7	66,3
Parametrii indicatori neconvenționali				
5	DOC	73,8	68,8	65,1
6	A254	94,7	93,3	93,3
7	A 280	96,8	-	-
8	A365	93,4	93,4	-

Tabelul 6.11.a. Caracteristicile probelor de apă T1 și T2 tratate cu doze optime de agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln

Nr. crt.	Parametri	Probe tratate /Sursa de apă	
		T1	T2
Doza [mg Me/l]		0,75 DO	1,25 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditatea [NTU]	4.0	4,5
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	3.01	2,32
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,010	0,013
4	TOC [mgC/l]	3,77	4,54
Parametrii indicatori neconvenționali			
5	DOC [mgC/l]	3.5	4.06
6	A254 [cm ⁻¹]	0,044	0,12
7	A280 [cm ⁻¹]	0,036	0,08
8	A365 [cm ⁻¹]	0,024	0,04
9	SUVA [l/mg·m]	1,25	2,95
10	Al rezidual [mg/l]	0,093	0,08
11	Fe rezidual [mg/l]	0,3	0,07
Parametrii indicatori auxiliari			
12	DOC/TOC	0,92	0,89
13	A254/A280	1,22	1,5
14	A254/A365	1,83	2,0

Tabelul 6.11.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității din probe tratate cu doze optime de agent de coagulare mixt cu adaos Tuf-Aln pentru sursele de apă T1 și T2.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Probe tratate /Sursa de apă	
		T1	T2
	Doza [mg Me/l]	0,75 DO	1,25 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditate	84,0	85,9
2	CCO-Mn	73,5	86,4
3	A436	79,1	86,4
4	TOC	63,7	65,8
Parametrii indicatori neconvenționali			
5	DOC	58,7	64,6
6	A254	87,4	80,0
7	A280	87,3	83,8,
8	A365	79,1	74,5

În figura 6.23.a sunt prezentate comparativ dozele optime de agent mixt de coagulare cu și fără adaos de tuf vulcanic modificat determinate pentru apele T1, T2 iar în figura 6.23.b pentru ape și H1 și H2.

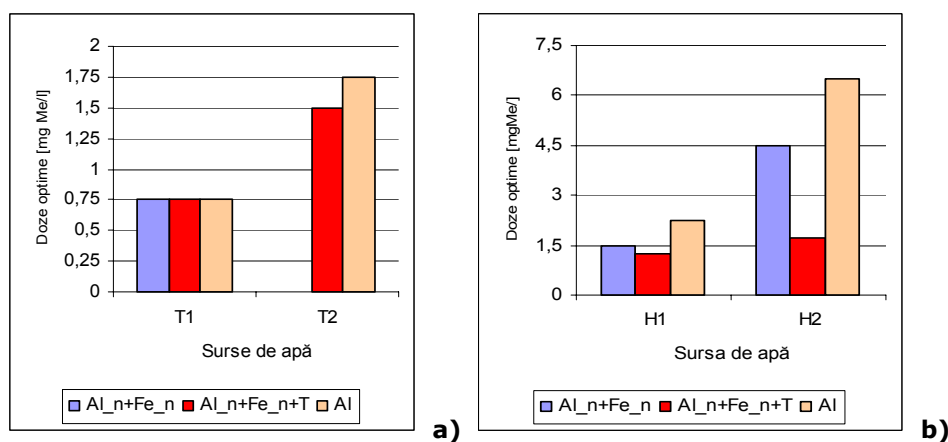


Figura 6.23. Variația dozelor optime de agent de coagulare mixt cu și fără adaos de Tuf-Aln vs. doza optimă a apelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu **a)** sursă de apă T1 și T2, **b)** sursă de apă H1 și H2.

Se observă că dozele optime de agent de coagulare mixt sunt egale în cazul apelor T1 și T2 cu dozele optime determinate pentru agentul de coagulare sulfat de aluminiu. În cazul în care se utilizează agentul de coagulare mixt cu adaos de tuf vulcanic indigen pentru apa T1 nu se obțin reduceri de doză. Pentru apa T2 adaosul de tuf vulcanic indigen a determinat reducerea dozei de agent mixt cu 14%. Vezi figura 6.23.a.

Dozele optime de agent de coagulare mixt pentru apele H1 și H2 sunt mai mici în comparație cu doza optimă utilizată pentru sulfatul de aluminiu.

Din figura 6.23.b se observă că pentru apele de tip H reducerile de doză optimă la utilizarea agentului mixt cu adaos de tuf au fost de 44-74% față de doza optimă de sulfat de aluminiu.

Se poate observa din figura 6.23. faptul că pentru apele cu încărcare exclusivă de acizi humici de tip FLUKA, respectiv apa H1 și apa H2, adaosul de tuf vulcanic modificat a determinat reduceri mari ale dozei optime, față de dozele optime determinate pentru ceilalți agenți de coagulare pe bază de fier și/sau aluminiu. În schimb, dozele optime determinate la utilizarea de agent de coagulare mixt și adaos de tuf modificat pentru apele T1 (adaos de acizi humici la apele naturale) sunt egale sau foarte puțin scăzute (apa T2) cu dozele optime determinate pentru ceilalți agenți de coagulare studiați.

6.2.2.2. Studii comparative a spectrelor UV-VIS obținute în probe tratate cu agent mixt de coagulare

În figura 6.24. sunt prezentate spectrele UV - VIS obținute în probele tratate din apele T1 și T2 cu doza optimă de agent de coagulare mixt. În figura 6.24.a sunt redate spectrele de adsorbție pentru probe tratate din apa T1 obținute la determinarea dozei optime de agent de coagulare mixt. Variația de doză se face în domeniul 0,6-0,9 mg Me/l. Se observă că spectrele obținute pentru probele de apă tratate cu doza de 0,6 mg Me/l și 0,75 mg Me/l se suprapun. Din analiza spectrală reiese că doza optimă de agent de coagulare ar fi 0,6 mgMe/l. Totuși, decizia finală pentru alegerea dozei optime s-a luat în conformitate cu valorile turbidității și CCOMn din apa tratată care sunt în conformitate cu normele prescise pentru o doză de 0,75 mg Me/l.

Din figura 6.24.a se observă că agentul mixt de coagulare cu adaos de tuf vulcanic modificat la doza optimă conduce la o calitate similară cu cea a probei tratate cu doza optimă de PCBA.

În figura 6.24.b sunt prezentate spectrele unor probe tratate ale apei T2 cu doza optimă de agent de coagulare mixt și adaos de tuf vulcanic modificat. Se observă din figură că agentul de coagulare mixt și adaosul de tuf vulcanic modificat au determinat în probele tratate reduceri mai mari ale absorbanțelor în domeniul 254-280 nm față de cele obținute în cazul utilizării agentului mixt fără adaos de tuf.

În altă ordine de idei, spectrul probei tratate T2 cu doza optimă de agent de coagulare mixt și adaos de tuf vulcanic modificat se compară cu spectrul de adsorbție determinat în proba tratată cu agent de coagulare mixt fără adaos de tuf modificat și cu spectrul aferent probei tratate cu sulfat de aluminiu. Se mai observă că spectrul probei tratate T2 cu doza optimă de agent de coagulare mixt și adaos de tuf vulcanic modificat se situează pe o poziție inferioară celorlalte două. Diferența dintre absorbante în acest caz ajunge până la 33%.

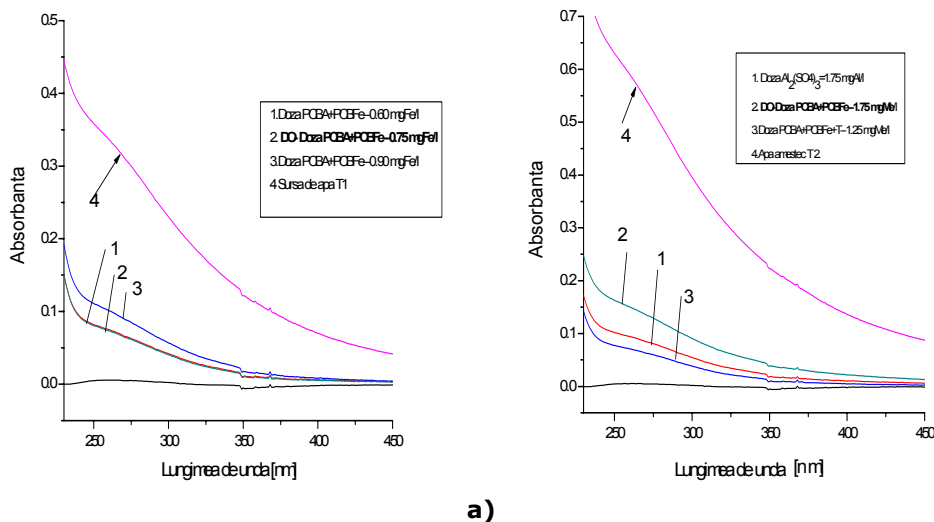


Figura 6.24. Spectre UV-VIS determinate în probe tratate cu doze diferite de agent de coagulare mixt în absența/prezența adjuvantului Tuf-Aln, rezultate din metoda Jar Test de determinare a dozelor optime: **a)** sursa de apă T1, **b)** sursa de apă T2.

În figura 6.25.a sunt prezentate comparativ spectrele determinate pentru probe rezultate din apa H1, coagulate cu diferiți agenți de coagulare.

Se observă că cele mai mari reduceri ale materiei ce absoarbe în UV sunt determinate în probe tratate cu doza optimă de agent de coagulare mixt și adaos de tuf vulcanic modificat. Acest spectru se situează pe o poziție inferioară spectrelor determinate prin tratarea cu agentul mixt în condițiile scăderii dozei la 1,5 mg Me/l.

Spectrul aferent probei tratate cu agent de coagulare mixt și adaos de tuf vulcanic modificat este comparabil cu cel aferent probei tratate cu PCBA și mult inferior celui aferent probei tratate cu sulfatul de aluminiu. Adaosul de tuf vulcanic modificat are în plus și avantajul că reduce doza cu 44%.

În figura 6.25.b sunt prezentate spectrele selectate din tratarea apei H2 cu diferiți agenți de coagulare. Se observă că adaosul de tuf vulcanic modificat va îmbunătăți în probele tratate cu agentul mixt, eficiența de reducere a compușilor ce absorb în domeniul 254 – 365nm.

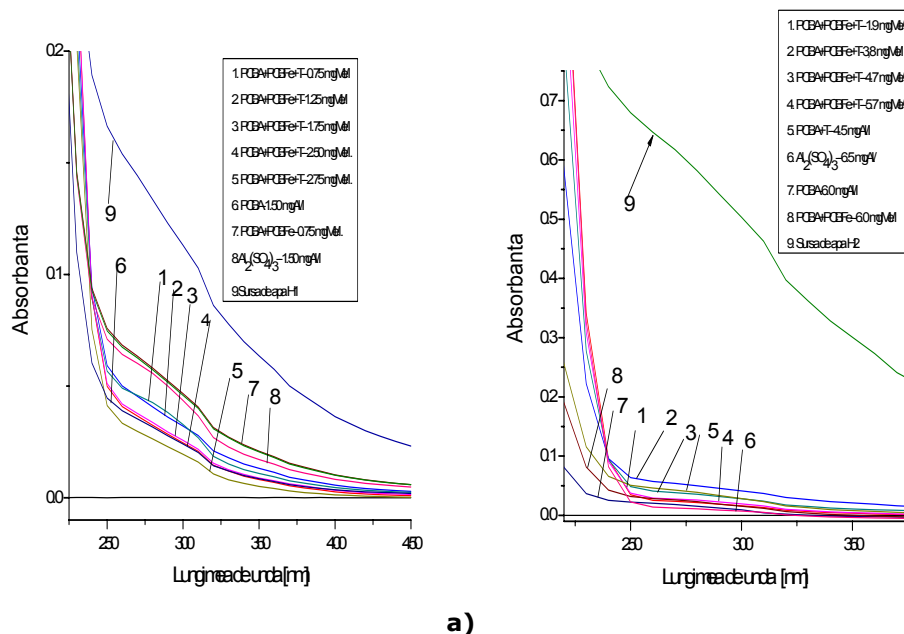


Figura 6.25. Spectre UV-VIS determinate în probe tratate cu doze diferite de agent de coagulare mixt în absența/prezența adjuvantului Tuf-Aln, rezultate din metoda Jar Test de determinare a dozelor optime: **a)** sursa de apă H1, **b)** sursa de apă H2.

6.2.2.3. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probe tratate cu agent mixt de coagulare

În figura 6.26 sunt prezentate comparativ valorile parametrului A436 în probele tratate cu agent de coagulare mixt ca atare și cu adaos de tuf vulcanic modificat. Comparația se face față de valorile absorbantei A426 obținute în cazul probelor tratate cu doza optimă de agent de coagulare clasic. Se observă în toate cazurile că probele tratate cu ajutorul coagulantului mixt cu adaos de tuf vulcanic modificat culoarea se reduce față de cazul probelor tratate cu agentul de coagulare fără adaos de tuf. Cu toate acestea, performanțele reducerii culorii în cazul utilizării agentului mixt cu adaos de tuf vulcanic modificat nu s-au ridicat la cele obținute la utilizarea sulfatului de aluminiu.

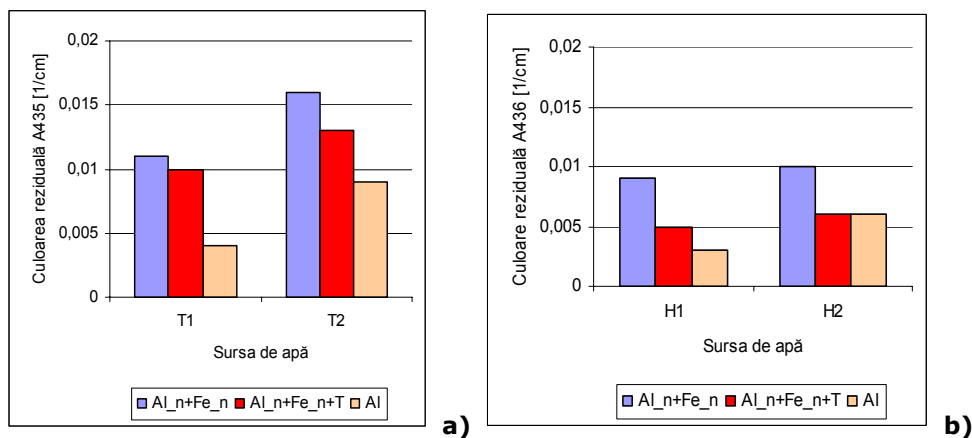


Figura 6.26. Variația culorii reziduale în probele tratate cu agent de coagulare mixt în absența/prezența adjuvantului Tuf-Aln vs. culoarea reziduală în probele tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu **a)** surse de apă T1 și T2, **b)** surse de apă H1 și H2.

În figura 6.27 sunt prezentate comparativ eficiențe de reducere ale încărcării organice exprimate prin oxidabilitate, CCOMn, la utilizarea dozelor optime ale agentului de coagulare mixt cu și fără adaos de tuf vulcanic modificat vs. oxidabilitatea reziduală caracteristică probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu pentru apele T1, T2, H1 și H2.

Se observă că în probele tratate cu agentul de coagulare mixt cu și fără adaos de tuf vulcanic modificat se obțin în general eficiențe de reducere superioare ale încărcării organice, CCOMn, față de eficiențele de reducere obținute în probele tratate cu sulfat de aluminiu.

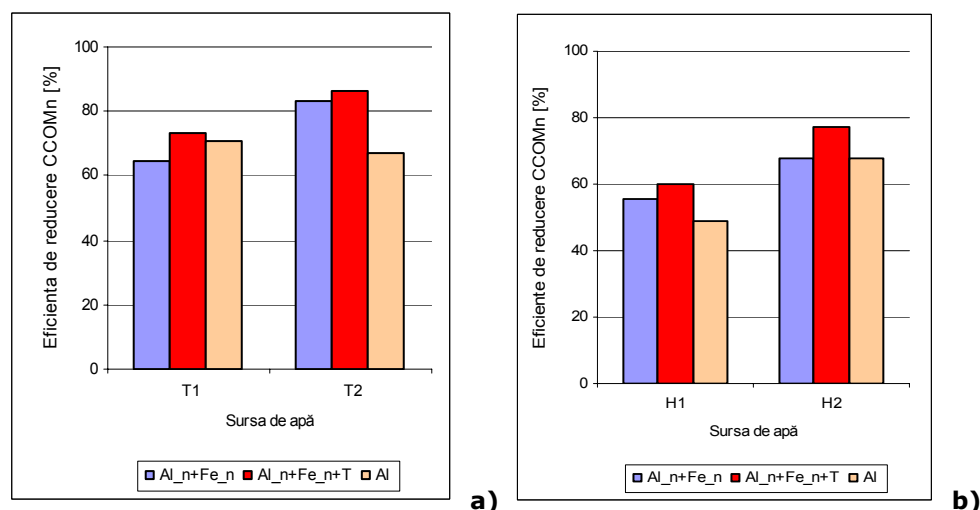


Figura 6.27. Variația eficienței de reducere CCOMn în probele tratate cu doza optimă de agent de coagulare mixt cu și fără adaos de tuf vulcanic modificat vs. eficiența de reducere CCOMn a probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu **a)** surse de ape T1 și T2, **b)** surse de ape H1 și H2.

Se poate spune că utilizarea agentului de coagulare mixt îmbunătățește randamentele de reducere ale CCOMn la apele mai încărcate, reducerea fiind în acest fel direct proporțională cu cantitatea MON exprimată prin parametrul oxidabilitate, CCOMn. De menționat faptul că prin adaos de tuf vulcanic modificat la coagularea cu doza optimă de agent mixt se obține mărirea eficienței de reducere a CCOMn atât față de eficiența de reducere obținută la utilizarea agentului mixt fără adaos de tuf vulcanic modificat, cât și raportate la valorile obținute în cazul utilizării sulfatului de aluminiu.

6.2.2.4. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probele tratate cu agent mixt de coagulare

În figura 6.28 sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere a cantității de carbon, TOC din probele rezultate la utilizarea agenților de coagulare mixt cu și fără adaos de tuf vulcanic indigen modificat, comparativ cu eficiențele de reducere a cantității de carbon, TOC din probele rezultate la utilizarea sulfatului de aluminiu pentru apa T1, T2, H1 și H2. Utilizarea însă a agentului mixt fără adaos de tuf nu va îmbunătăți calitatea apelor coagulate în cazul T1, T2 și H1 față de calitatea probelor tratate cu sulfat de aluminiu (vezi figura 6.28.a-6.28.b). În cazul probelor de apă H2, tratate cu agentul de coagulare mixt fără adaos de tuf, se observă din figura 6.28.b că are loc o majorare a eficienței de reducere TOC față de calitatea probelor tratate cu sulfat de aluminiu.

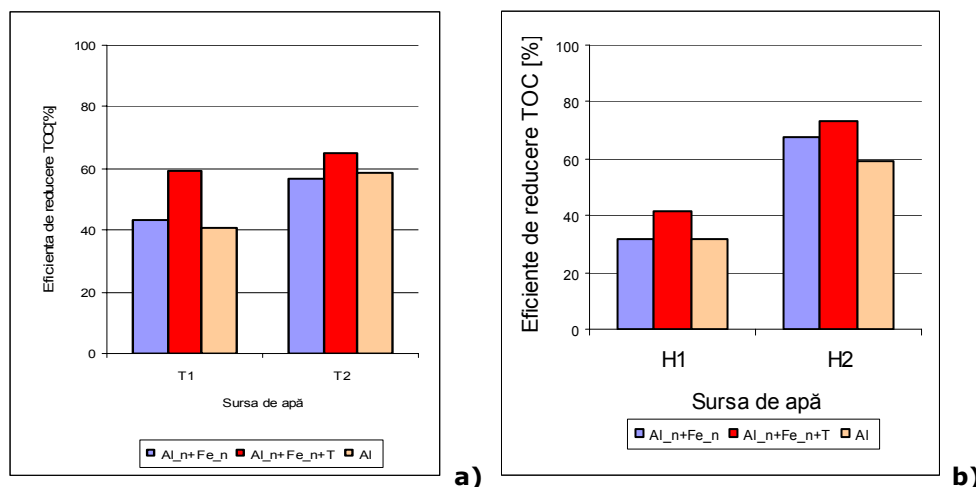


Figura 6.28. Variația eficienței de reducere TOC în probele tratate cu doza optimă de agent de coagulare mixt în absența/prezența adjuvantului Tuf-Aln vs. eficiența de reducere TOC în probe tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu **a)** surse de apă T1 și T2, **b)** surse de apă H1 și H2.

Din figura 6.28 se observă, însă, că în toate cazurile are loc o majorare a eficienței de reducere a valorilor parametrului convențional TOC în probele tratate cu agentul mixt prepolimerizat, suplimentat cu tuf vulcanic modificat. De asemenea, se observă că eficiența de reducere TOC, este direct proporțională cu încărcarea apei brute.

La utilizarea agentului de coagulare mixt cu adaos de tuf vulcanic modificat eficiența de reducere TOC se majorează cu până la 37% față de valoarea TOC determinată în probele tratate cu agent mixt fără adaos de tuf vulcanic modificat. În figura 6.29. sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere DOC obținute la utilizarea agenților de coagulare: amestec mixt de săruri prepolimerizate cu și fără adaos de tuf vulcanic modificat și sulfatul de aluminiu, în funcție de estimările făcute de parametrul absorbanta specifică SUVA. În cazul în care valoarea inițială pentru parametrul SUVA este cuprinsă între 2-4 l/mg·m, se estimează reducerea încărcării DOC între 25 – 50%, cu specificația că la utilizarea agenților de coagulare pe bază de fier, eficiențele de reducere sunt relativ mai mari față de cele obținute la utilizarea agenților de coagulare pe bază aluminiu.

Se observă din figura 6.29.a că eficiența de reducere DOC obținută în probele tratate se încadrează în intervalul prescris. Se menționează însă că se obțin majorări ale eficienței de înlăturare DOC la utilizarea agentului mixt de coagulare prepolimerizat față de utilizarea sulfatului de aluminiu. Eficiența de reducere din probele tratate cu agentul mixt de coagulare se situează la limita superioară a intervalului estimat.

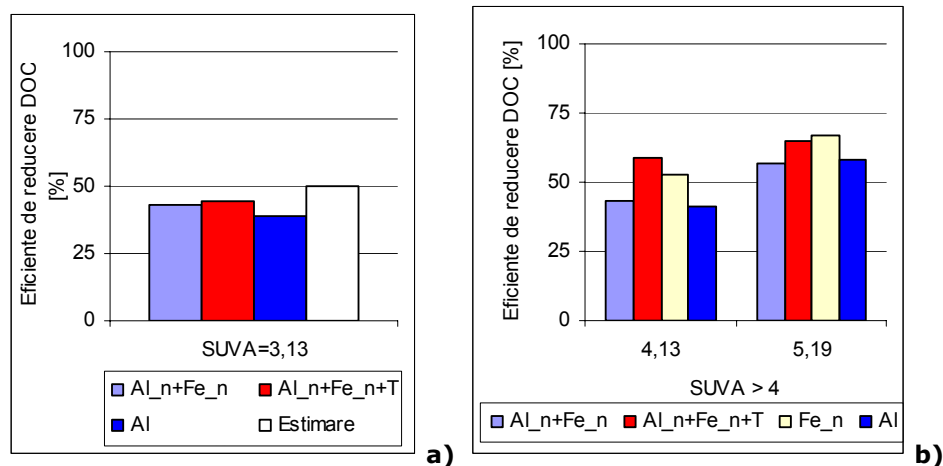


Figura 6.29. Eficiențe de reducere DOC din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de Fe în absența/prezența adjuvantului Tuf-Aln vs. eficiențe de reducere DOC din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu: **a)** SUVA>4 l/mg·m, **b)** SUVA = 2-4 l/mg·m

Pentru valori ale SUVA>4 l/mg·m, figura 6.29.b, se estimează că în etapa de coagulare se obțin randamente de reducere DOC>50%. Se observă că pentru apa T1 unde SUVA inițial are valoarea 4,13 l/mg·m, situată la limita inferioară a intervalului, eficiența de reducere DOC obținută în probele tratate cu agentul de coagulare mixt este similară cu eficiența de reducere DOC obținută în probele coagulate cu doza optimă de sulfat de aluminiu. Adaosul de tuf vulcanic modificat la agentul mixt de coagulare are drept rezultat o majorare a eficienței de reducere a materiei organice dizolvate peste limita minimă estimată de 50%. Această variantă de tratare a apelor determină cele mai bune eficiențe de reducere DOC.

În cazul în care valoarea SUVA inițial se situează la valoarea 5,19 l/mg·m, eficiența de reducere DOC în toate cazurile studiate a fost de peste 50%, încadrându-se în estimările date de literatură.

Parametrul SUVA este utilizat și pentru estimarea performanței etapei de coagulare prin valoarea lui absolută. În literatură se indică pentru SUVA valori ≤ 2 , la tratarea cu doza optimă. În figura 6.30 sunt prezentate valorile SUVA din probele tratate.

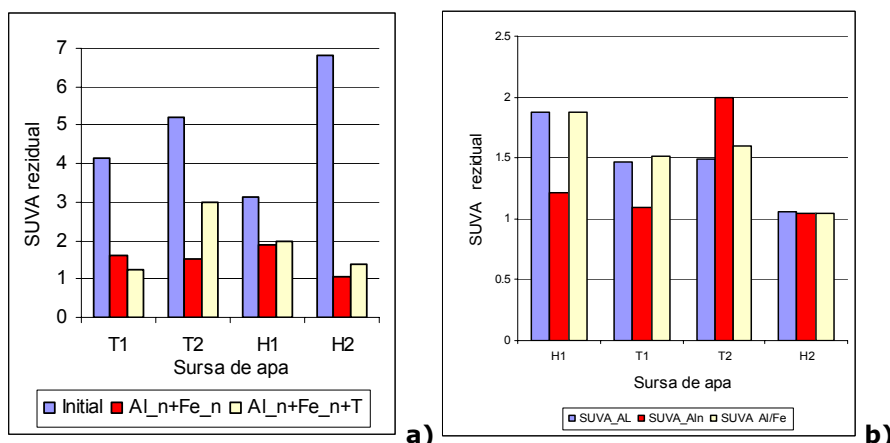


Figura 6.30. Prezentare comparativă a valorilor SUVA din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de Fe în absența/prezența adjuvantului Tuf-Aln vs. **a)** SUVA inițial, **b)** SUVA din probe tratate cu doza optimă de PCBA.

Se observă că pentru apa T1 valorile SUVA ale apelor tratate sunt cuprinse în domeniul 1,04 – 1,6 și se încadrează în estimările date de literatura de specialitate. În cazul apei T2, valoarea SUVA a probelor tratate cu doza optimă depășește valorile prescrise, dar pentru a aprecia corect eficiența coagulării nu este suficientă abordarea unui singur parametru, așa precum SUVA în apa tratată. Trebuie consultate și tabelele care prezintă concentrațiile reziduale DOC și A254 care stau la baza calculului SUVA. Se constată în acest caz că absorbanta A254 scade foarte mult în cazul utilizării agentului de coagulare mixt demonstrând faptul că acesta, este mai eficient pentru eliminarea unei fracțiuni MON solubile și anume compușii ce dau semnal la lungimea de undă 254 nm. Așadar, în acest caz, valoarea mare SUVA a apei tratate corelată cu valoarea absolută A254 arată o bună înlăturare a acestei fracțiuni din MON.

În cazul celorlalte ape H1 și H2, SUVA pentru probele tratate este mai mică decât 2, fiind în concordanță cu estimările date de literatură și demonstrând faptul că eliminarea compușilor determinați de A254 și DOC se face în proporție similară pentru agenții de coagulare utilizați.

În apele tratate predomină materia organică dizolvată, raportul DOC/TOC este mai mare decât 0,88. Această valoare pentru raportul DOC/TOC se poate datora prezenței unei turbidități reziduale în apele tratate.

6.2.2.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu agent mixt de coagulare

Materia organică dizolvată este analizată și prin componentele spectrofotometrice A254, A280 și A365.

Analiza comparativă a reducerii compușilor ce adsorb în UV-VIS la lungimile de undă selectate 254, 280, 365, 436 nm din probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare este prezentată în figurile 6.31.a.-6.31.d.

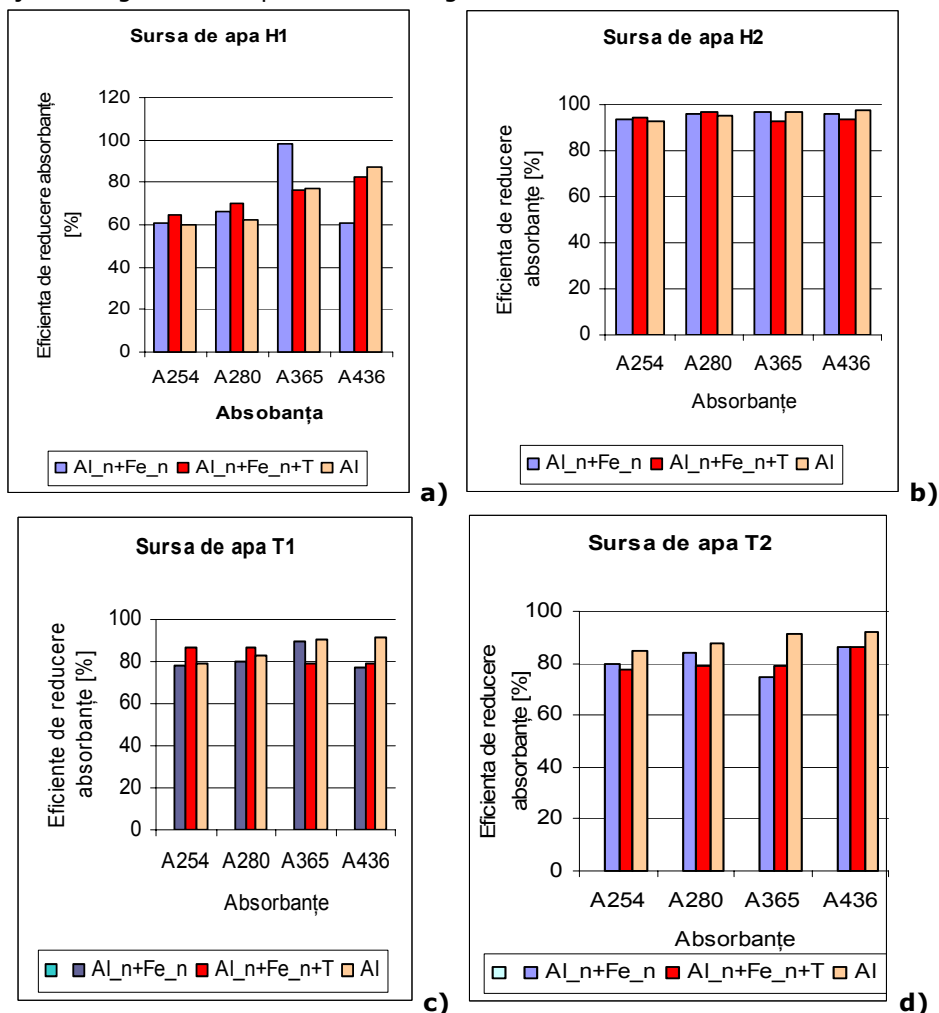


Figura 6.31. Eficiențe de reducere a absorbantelor A254, A280, A365 și A436: **a)** sursa de apă H1, **b)** sursa de apă H2, **c)** sursa de apă T1 și **d)** sursa de apă T2.

Se remarcă în cazul apei H1 că reducerile absorbantelor A254 și A280 se fac cu eficiențe cuprinse în domeniul 60-65%. De asemenea, se poate vedea din figura 6.31.a că în probele tratate cu agentul de coagulare mixt cu adaos de tuf vulcanic modificat se obțin majorări ale eficienței de reducere a fracțiunilor A254 și A280 față de probele tratate cu agent de coagulare mixt fără adaos de tuf vulcanic modificat și probele tratate cu agentul clasic.

Fracțiunea cu caracter pronunțat hidrofob A365 este înlăturată cu eficiențe mai mari decât fracțiunile corespunzătoare parametrilor A254 și A280. În acest caz, se înregistrează deosebiri semnificative privind eficiențele de reducere din probele

tratate a unor compuși organici desemnați de parametrul A365 la utilizarea celor trei tipuri de agenți de coagulare. Cel mai eficient este agentul mixt de coagulare.

Se observă, de asemenea, mari diferențe privind eficiența de reducere din probele tratate ale compușilor A436 la utilizarea diferiților agenți de coagulare, așa cum era de așteptat. În cazul compușilor colorați, agenții de coagulare pe bază de fier sunt generatori de culoare remanentă fapt demonstrat și prin eficiența de reducere obținută în probele tratate cu acest tip de agenți de coagulare.

Adaosul de tuf vulcanic indigen la agentul de coagulare mixt aduce îmbunătățiri de până la 20% la reducerea culorii în probele tratate, cu toate acestea performanțele obținute la utilizarea lui nu sunt la nivelul celor obținute în cazul utilizării sulfatului de aluminiu.

În cazul apei H2, prezentată în figura 6.31.b, se observă că adaosul de tuf vulcanic modificat are influențe de majorare privind reducerea fracțiunii corespunzătoare A254 și A280. În cazul compușilor ce absorb la lungimi de undă mai mari, 365 nm respectiv 436nm, performanțele cele mai mari se obțin la utilizarea sulfatului de aluminiu. De fapt, așa cum se observă din figura 6.31.b, eficiențele de reducere a fracțiunilor A254, A280, A365 și A436 sunt peste 90% în toate cazurile prezentate.

Eficiențele de reducere a valorii parametrilor spectrofotometrici din probele tratate din apa T1 și T2 sunt în general de 80%, (vezi figura 6.31.c și 6.31.d.). Se observă, însă, faptul că agentul de coagulare mixt utilizat cu adaos de tuf vulcanic modificat are eficiențe mari de reducere a materiei organice dizolvate, fracțiunile A254, A280 din apa T1. În acest caz se obțin în probele tratate eficiențe mari de reducere de 87%, cu până la 10% mai mari decât eficiențele de reducere obținute în probele tratate cu agentul mixt ca atare.

Eficiențe de reducere de până la 90% se obțin la utilizarea agentului mixt similare cu cele obținute în probele tratate cu sulfat de aluminiu. În schimb, așa cum era de așteptat pentru culoarea A436, se obțin eficiențe de reducere mai mici decât cele obținute în probe tratate cu sulfat de aluminiu. Utilizarea sărurilor de fier nu ajută întotdeauna la obținerea unei ape tratate corespunzătoare.

În concluzie, se poate spune că amestecul mixt determină în probele tratate eficiențe mai mari de reducere pentru fracțiuni de compuși cu masă moleculară mai mare, mai hidrofobi (A365), iar amestecul mixt cu adaos de tuf are o influență mare de eliminare a materiei organice dizolvate (A254 și A280). Eficiențele de reducere cele mai mari s-au obținut în probele tratate corespunzătoare apei sintetice H2, cu încărcare mare.

În figura 6.32. sunt prezentate comparativ rapoartele absorbantelor A254/A280 pentru apele sintetice T1, T2, H1 și H2 și din probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. raportul absorbantelor în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu.

Corelarea eficiențelor de reducere ale absorbantelor cu valorile raportului absorbantelor A254/A280 permite, în final, evaluarea ponderii eliminării anumitor componente din apa brută. O valoare mare a raportului A254/A280 arată o înlăturare mare a fracțiunii A280. În cazul apei T1 și T2, eliminarea se face proporțional pentru cele două fracțiuni A254/A280, așa după cum se vede din valoarea acestui raport, mai mică decât 1,5. Valoarea raportului A254/A280, în probele tratate cu agenți de coagulare, crește față de valoarea din apa netratată așa cum se observă în cazul apelor H1 și H2 din figura 6.32. Agenții de coagulare elimină din apele tratate în proporție mai mare fracțiune A280 și determină și creșterea raportului A254/A280.

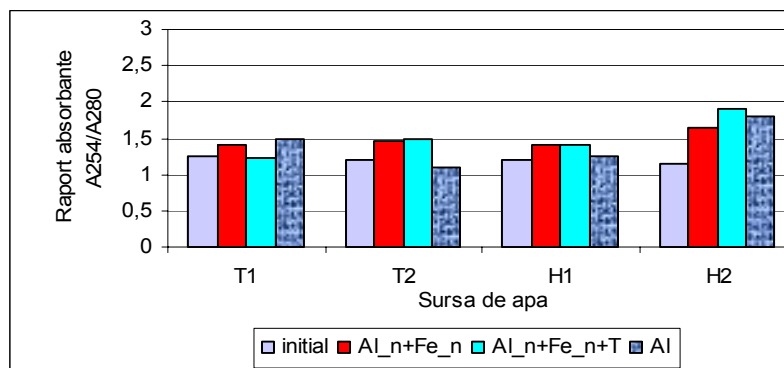


Figura 6.32. Variația raportului absorbantelor A 254/A280 în probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. raportul absorbantelor în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu.

Se observă din figură că acest raport are valori mai mari pentru probele tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier decât de aluminiu ceea ce arată că sărurile de fier au eficiențe de reducere mai mari ale fracțiunii A280 (vezi și figura 6.31.). S-a constatat că, în general, utilizarea agentului mixt de coagulare cu adaos de tuf vulcanic modificat determină în probele tratate valori mai mari ale acestui raport, deci o eficiență mai mare de reducere pentru A280.

6.2.3. Concluzii parțiale

1. Agenții de coagulare pe bază de fier sunt semnalati în literatura de specialitate ca fiind mai eficienți în reducerea încărcării organice a apei brute destinate apei potabile decât agenții de coagulare pe bază de aluminiu. Studiile efectuate privind evidențierea eficiențelor de reducere a materiei organice naturale obținute la utilizarea unor coagulanți pe bază de fier s-au efectuat pe patru tipuri de ape sintetice T1, T2, H1 și H2 și cuprind:

- studiul experimental în care sunt studiate eficiențele de reducere a materiei organice naturale din sursele de apă T1 și T2 tratate cu un agent de coagulare prepolimerizat, policlorură bazică de fier;
- studiul experimental privind eficiențele de reducere a materiei organice naturale din apele sintetice T1, T2, H1 și H2 tratate cu săruri de fier prepolimerizate, PCBF, în amestec cu săruri prepolimerizate de aluminiu, PCBA, cu și fără adaos de tuf vulcanic indigen modificat.

2. Dozele optime de agent de coagulare PCBF sunt identice, sau mai mici cu 14%, decât dozele optime utilizate pentru sulfatul de aluminiu pentru apele studiate T1 și T2. Dozele optime pentru agentul mixt de coagulare cu și fără adaos de tuf vulcanic indigen modificat pentru cele patru tipuri de ape sintetice sunt egale sau mai mici cu 30-74% față de doza optimă de sulfat de aluminiu.

3. Din analiza spectrală a probelor tratate reiese că doza optimă de agent mixt de coagulare cu adaos de tuf vulcanic modificat a determinat în probele tratate reduceri mai mari ale absorbantelor în domeniul 254-370nm față de cele obținute în cazul utilizării agentului mixt fără adaos de tuf, respectiv a sării de fier ca atare sau PCBA.

4. Reducerea DOC în probele tratate cu PCBF se supune regulii date de absorbanta specifică SUVA. La apele caracterizate prin SUVA= 4,13-5,19 l/mg·m,

pentru care eficiența de reducere DOC în etapa de coagulare este estimată la peste 50%, cu mențiunea că eficiența de reducere DOC obținută la utilizarea sărurilor de fier depășește eficiența de reducere DOC obținută la utilizarea sărurilor de aluminiu, eficiența de reducere ajunge la peste 60% față de 41,3%, cea obținută pentru sulfatul de aluminiu.

5. Reducerea DOC în probele tratate cu agentul mixt de coagulare cu și fără adaos de tuf vulcanic modificat se încadrează în intervalul estimat atât pentru ape caracterizate prin SUVA = 2-4 când se estimează reducerea încărcării DOC între 25 – 50% cât și pentru ape caracterizate prin SUVA>4 pentru care eficiența de reducere DOC în etapa de coagulare este estimată peste 50%. În acord cu mențiunea de mai sus, adaosul de tuf vulcanic modificat la agentul mixt de coagulare are drept rezultat o majorare a eficienței de reducere a materiei organice dizolvate care poate ajunge la valori mai mari decât cele estimate.

6. Eficiențele de reducere a materiei organice exprimate prin parametrii indicatori globali: oxidabilitate, TOC, parametrii spectrofotometrici A254, A280 și A365 sunt mai mari la utilizarea sărurilor de fier decât a celor de aluminiu în etapa de coagulare. Excepție face parametrul culoare, A436, prin faptul că în probele tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier, PCBF, culoarea reziduală rămâne vizibilă cu ochiul liber și reduce dramatic calitățile apei potabilă.

7. Introducerea în tehnologia de tratare a apei în scop potabil a agentului de coagulare pe bază de săruri prepolimerizate de fier necesită etape suplimentare de tratament care să permită eliminarea compușilor colorați din apa destinată consumului uman sau alegerea unei operații suplimentare de tratament, prin utilizarea unor adjuvanți de coagulare, care să împiedice formarea compușilor solubili colorați și/sau înlăturarea culorii.

8. Utilizarea unui agent mixt de coagulare pe bază de săruri de fier și aluminiu prin care se reduce cantitatea de fier responsabilă de prezența compușilor colorați din probele tratate a determinat obținerea de eficiențe de reducere a materiei organice naturale din probele tratate, dar nu acționează la nivelul așteptat privind limitarea formării compușilor colorați.

9. Adaosul de tuf vulcanic indigen la agentul de coagulare mixt aduce îmbunătățiri de până la 20% cu privire la eficiențele de reducere a culorii în probele tratate. În paralel se obțin eficiențe mai bune de înlăturare a unor fracțiuni a materiei organice naturale decât cele obținute la utilizarea agentului mixt ca atare sau a sulfatului de aluminiu; cu toate acestea performanțele obținute la utilizarea lui nu sunt la nivelul celor obținute în cazul utilizării sulfatului de aluminiu.

10. Agentul mixt de coagulare determină în probele tratate eficiențe de reducere mai mari pentru fracțiunile de compuși cu masă moleculară mai mare, mai hidrofobi (A365) iar amestecul mixt cu adaos de tuf are o influență mare de eliminare a materiei organice dizolvate (A254 și A280). Eficiențele de reducere cele mai mari s-au obținut în probele tratate corespunzătoare apelor brute cu încărcare mare.

11. Corelarea eficiențelor de reducere ale absorbantelor cu valorile raportului absorbantelor și cu valorile reziduale ale parametrilor spectrofotometrici permite în final evaluarea ponderii eliminării anumitor componente nedorite din apa brută.

6.3. Studii comparative privind aplicarea procesului de coagulare cu săruri simple și prepolimerizate de aluminiu pe surse de ape naturale

Studiul experimental se efectuează cu un număr de 11 ape naturale, A3-A13, și se urmăresc eficiențele de reducere MON din probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare:

- o sare simplă, sulfatul de aluminiu,
- un agent de coagulare prepolimerizat, PCBA.

Apele netratate prezintă caracteristici variate, determinate de regimul climatic și de nivelul de precipitații. Apele prezintă sisteme de suspensii fine și coloidale diferite și o cantitate variabilă de substanțe organice dizolvate, care influențează puternic doza optimă de agent de coagulare. Apele brute studiate prezintă turbiditate inițială cuprinsă în domeniul 12,5-120 NTU și un conținut DOC cuprins în intervalul 2,22-8,05 mgC/l. Cantitatea DOC este preponderentă în apele studiate, raportul DOC/TOC este cuprins în domeniul 0,7-0,91. Compușii care absorb la lungimea de undă 280nm, definiți prin A280 au pondere mare din totalul de compuși A254 așa precum arată raportul A254/A280 care este cuprins într-un interval relativ restrâns: 1,1-1,4. Ponderea compușilor cu caracter aromatic pronunțat, definiți prin parametrul A365, diferă în funcție de sursa de apă, raportul A254/A365 este cuprins într-un domeniu mult mai larg: 1,37-5,88.

6.3.1. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare

În tabelele 6.12.a-6.23.a sunt prezentate rezultatele analizelor parametrilor indicatori convenționali, neconvenționali și auxiliari, urmăriți în probele tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA, pentru apele A3-A13. În tabelele 6.12.b-6.23.b sunt prezentate eficiențele de reducere pentru parametrii indicatori convenționali și neconvenționali obținuți prin aplicarea dozelor optime determinate pentru cei doi agenți de coagulare: sulfat de aluminiu și PCBA.

Turbiditatea inițială și compoziția DOC pot influența atât de puternic cantitatea optimă de agent de coagulare încât, de exemplu, la ape cu un conținut MON similar, cantitatea de agent de coagulare să se dubleze la una dintre ape față de altă apă.

Sunt prezentate mai jos cazuri de excepție:

1. Doze optime similare de 5 mgAl/l pentru ape cu caracteristici diferite, de exemplu apa A3 prelevată vara, în iulie caracterizată prin T=35 NTU și DOC=3,22 mgC/l și A10 prelevată în anotimp rece, ianuarie, caracterizată prin T=95 NTU și DOC=7,53 mgC/l.
2. Doze optime diferite pentru ape caracterizate de DOC similar, de exemplu, A5 prelevată în anotimp cald, luna iulie, caracterizată prin T=22,5NTU și DOC=5,46 mgC/l, pentru care doza optimă este 0,5 mg Al/l și apa A8 prelevată în anotimp rece, decembrie, caracterizată de T=12,5 NTU și un conținut DOC = 5,93 mgC/l, pentru care doza optimă este de 5,5 ori mai mare, de 2,75 mgAl/l.
3. Doze optime egale de 2,5 mgC/l, pentru ape cu caracteristici similare, A6 prelevată vara, în iulie și A12 prelevată primăvara, în luna aprilie, T=20-23 NTU și DOC=3,01 - 3,09 mgC/l.

Tabelul 6.12.a. Caracterizarea probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A3.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	5,0 DO	3,4 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditatea [NTU]	2,5	3,2
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	3,6	3,1
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,002	0,002
4	TOC [mgC/l]	3,08	2,98
5	Al rezidual [mgAl/l]	0,2	0,146
Parametrii indicatorii neconvenționali			
6	DOC [mgC/l]	2,17	1,86
7	A254 [cm ⁻¹]	0,031	0,030
8	A280 [cm ⁻¹]	0,028	0,020
9	A365 [cm ⁻¹]	0,012	0,009
10	SUVA [l/mg·m]	1,43	1,62
Parametrii indicatorii auxiliari			
11	DOC/TOC	0,7	0,62
12	A 254/A280	1,1	1,5
13	A 254/A365	2,5	3,3

Tabelul 6.12.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A3.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	5,0 DO	3,4 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditate	92,8	91,0
2	CCOMn	37,9	46,5
3	A436	94,4	94,4
4	TOC	34,65	36,1
Parametrii indicatorii neconvenționali			
5	DOC	32,6	42,2
6	A254	62,2	63,4
7	A280	61,1	72,2
8	A365	77,3	83,4

Tabelul 6.13.a. Caracterizarea probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A4

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	6,0 DO	5,1 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditatea [NTU]	2,5	5,0
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	3,4	2,72
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,002	0,001
4	TOC [mgC/l]	3,0	2,28
5	Al rezidual [mgAl/l]	0,164	012
Parametrii indicatori neconvenționali			
6	DOC [mgC/l]	2,8	2,05
7	A254 [cm ⁻¹]	0,032	0,022
8	A280 [cm ⁻¹]	0,023	0,021
9	A365 [cm ⁻¹]	0,020	0,018
10	SUVA [l/mg·m]	1,14	1,07
Parametrii indicatorii auxiliari			
11	DOC/TOC	0,93	0,90
12	A 254/A280	1,39	1,05
13	A 254/A365	1,60	1,22

Tabelul 6.13.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A4.

Nr. crt.	Eficiențe reducere [%]	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	6,0 DO	5,1 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditate	91,6	78,3
2	CCOMn	13,0	30,4
3	A436	94,4	97,2
4	TOC	36,2	51,5
Parametrii indicatori neconvenționali			
5	DOC	15,0	37,7
6	A254	64,0	75,3
7	A280	71,4	73,4
8	A365	68,2	71,4

Tabelul 6.14.a. Caracterizarea probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A5.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	0,5	0,7
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditatea [NTU]	2,0	3,0
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	3	2,30
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,004	0,003
4	TOC [mgC/l]	3,84	2,85
5	Al rezidual [mgAl/l]	-	-
Parametrii indicatori neconvenționali			
6	DOC [mgC/l]	2,75	2,43
7	A254 [cm ⁻¹]	0,036	0,043
8	A280 [cm ⁻¹]	0,029	0,030
9	A365 [cm ⁻¹]	0,026	0,024
10	SUVA [l/mg·m]	1,31	1,76
Parametrii indicatorii auxiliari			
11	DOC/TOC	0,72	0,85
12	A 254/A280	1,24	1,43
13	A 254/A365	1,38	1,79

Tabelul 6.14.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A5.

Nr. crt.	Eficiențe reducere [%]	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	0,5	0,7
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditate	91,0	86,4
2	CCOMn	62,0	70,0
3	A436	54,5	66,0
4	TOC	29,0	47,1
Parametrii indicatori neconvenționali			
5	DOC	44,0	51,0
6	A254	47,1	36,0
7	A280	43,1	41,1
8	A365	25,7	31,4

Tabelul 6.15.a. Caracterizarea probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A6.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	2,5	2,1
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditatea [NTU]	2,0	1,8
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	2,01	2,42
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,005	0,004
4	TOC [mgC/l]	2,45	2,01
5	Al rezidual [mgAl/l]	0,147	0,122
Parametrii indicatori neconvenționali			
6	DOC [mgC/l]	1,54	1,6
7	A254 [cm ⁻¹]	0,033	0,035
8	A280 [cm ⁻¹]	0,030	0,020
9	A365 [cm ⁻¹]	0,015	0,015
10	SUVA [l/mg·m]	2,14	1,27
Parametrii indicatori auxiliari			
11	DOC/TOC	0,63	0,60
12	A254/A280	1,10	1,75
13	A254/A365	2,20	2,33

Tabelul 6.15.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A6.

Nr. crt.	Eficiențe reducere [%]	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	2,5	2,1
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditate	90,0	91,0
2	CCOMn	24,1	8,6
3	A436	39,2	51,2
4	TOC	20,7	18,1
Parametrii indicatori neconvenționali			
5	DOC	30,6	28,0
6	A254	51,47	48,5
7	A280	44,0	62,9
8	A365	46,4	46,4

Tabelul 6.16.a Caracterizarea probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A7.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	2,75 DO	2,25 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditatea [NTU]	2,5	4,2
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	4,20	4,2
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,011	0,006
4	TOC [mgC/l]	4,6	4,3
5	Al rezidual [mgAl/l]	0,164	0,155
Parametrii indicatori neconvenționali			
6	DOC [mgC/l]	4,2	3,9
7	A254 [cm ⁻¹]	0,0563	0,051
8	A280 [cm ⁻¹]	0,045	0,038
9	A365 [cm ⁻¹]	0,022	0,020
10	SUVA [l/mg·m]	1,34	1,31
Parametrii indicatori auxiliari			
11	DOC/TOC	0,91	0,90
12	A254/A280	1,24	1,34
13	A254/A365	2,54	2,51

Tabelul 6.16.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A7.

Nr. crt.	Eficiențe reducere [%]	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	2,75 DO	2,25 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditate	90,2	83,5
2	CCO Mn	40,6	40,6
3	A436	75,0	86,6
4	TOC	37,3	41,4
Parametrii indicatori neconvenționali			
5	DOC	33,6	38,8,
6	A254	67,6	70,7
7	A280	65,0	70,3
8	A365	67,1	70,1

Tabelul 6.17.a Caracterizarea probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A8.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	2,75 DO	2,5 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditatea [NTU]	3,0	4,0
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	4,6	4,12
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,012	0,004
4	TOC [mgC/l]	3,45	3,24
5	Al rezidual [mgAl/l]	02	0,2
Parametrii indicatori neconvenționali			
6	DOC [mgC/l]	3,35	2,8
7	A254 [cm ⁻¹]	0,0395	0,034
8	A280 [cm ⁻¹]	0,035	0,031
9	A365 [cm ⁻¹]	0,0295	0,022
10	SUVA [l/mg·m]	1,18	1,21
Parametrii indicatori auxiliari			
11	DOC/TOC	0,97	0,86
12	A254/A280	1,13	1,10
13	A254/A365	1,33	1,54

Tabelul 6.17.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A8

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	2,75 DO	2,5 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditate	76,0	68,0
2	CCO Mn	24,0	31,7
3	A436	70,7	90,2
4	TOC	50,2	53,3
Parametrii indicatori neconvenționali			
5	DOC	43,6	52,7
6	A254	75,0	78,0
7	A280	69,2	72,8
8	A365	41,5	56,0

Tabelul 6.18.a. Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test de determinare a dozei optime de sulfat de aluminiu, pentru sursa de apă A9

Nr. crt.	Parametri	Probe tratate				
	Doza sulfat de aluminiu [mgAl/l]	0,5	1	2,0	3,5 DO	5,0
Parametrii indicatori convenționali						
1	Turbiditatea [NTU]	60	55,0	9,0	3,0	2,5
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	8,0	8,2	4,2	2,94	7,18
3	Culoare A436 [m ⁻¹]	0,013	0,013	0,012	0,007	-
4	TOC [mgC/l]	10,2	8,8	8,79	4,86	6,15
5	Al rezidual [mgAl/l]	-	-	-	0,0451	-
Parametrii indicatori neconvenționali						
6	DOC [mgC/l]	5,8	5,2	5,0	4,8	4,5
7	A254 [m ⁻¹]	0,059	0,052	0,052	0,052	0,052
8	A280 [m ⁻¹]	-	-	-	0,042	-
9	A365 [m ⁻¹]	0,035	0,033	0,030	0,020	-
10	SUVA [l/mg·m]	1,02	1,0	1,04	1,08	1,15
Parametrii indicatori auxiliari						
11	DOC/TOC	0,61	0,74	0,67	0,98	0,73
12	A254/A280	-	-	-	1,23	-
13	A254/A365	1,26	1,31	1,36	2,6	1,52

Tabelul 6.18.b. Eficiența de reducere, obținută în probe tratate prin aplicarea metodei Jar Test de determinare a dozei optime de sulfat de aluminiu, pentru sursa de apă A9

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Probe tratate				
	Doza sulfat de aluminiu [mgAl/l]	0,5	1	2,0	3,5 DO	5,0
Parametrii indicatori convenționali						
1	Turbiditate	50	54,2	92,5	97,5	97,9
2	CCO Mn	20,3	18,3	58,2	70,7	28,5
3	A436	43,4	43,4	47,8	68,8	-
4	TOC	8,9	21,4	21,3	56,6	45,1
Parametrii indicatori neconvenționali						
5	DOC	20,5	28,7	32,0	36,2	38,2
6	A254	63,0	67,5	67,5	67,5	67,5
7	A280	-	-	-	65,0	-
8	A365	52,6	55,9	59,8	61,5	-

Tabelul 6.19.a. Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test de determinare a dozei optime de PCBA, pentru sursa de apă A9

Nr. crt.	Parametrii	Cantitatea de agent de coagulare PCBA				
		0,75	1,5	2,5	3,5 DO	5,5
	Doza PCBA [mgAl/l]	0,75	1,5	2,5	3,5 DO	5,5
Parametrii indicatori convenționali						
1	Turbiditatea [NTU]	70,0	42,5	5,5	3,5	5,5
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	8,93	7,0	6,23	3,05	3,9
3	Culoare A436 [m ⁻¹]	0,98	0,5	0,8	0,005	0,05
4	TOC [mgC/l]	6,0	5,6	5,5	4,5	-
5	Al rezidual [mgAl/l]				0,0475	
Parametrii indicatori neconvenționali						
6	DOC [mgC/l]	4,95	4,63	4,63	4,11	-
7	A254 [m ⁻¹]	-	8,5	8,6	0,045	5,6
8	A280 [m ⁻¹]	-	-	-	0,032	-
9	A365 [m ⁻¹]	325	2,9	2,5	0,018	-
10	SUVA [l/mg·m]	-	1,83	1,69	1,1	-
Parametrii indicatori auxiliari						
11	DOC/TOC	0,82	0,82	0,84	0,91	-
12	A254/A280	-	-	-	1,4	-
13	A254/A365	-	2,53	3,4	2,5	-

Tabelul 6.19b. Eficiența de reducere obținută în probe tratate prin aplicarea metodei Jar Test de determinare a dozei optime de PCBA, pentru sursa de apă A9

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Probe tratate				
		0,75	1,5	2,5	3,5 DO	5,5
	Doza PCBA [mgAl/l]	0,75	1,5	2,5	3,5 DO	5,5
Parametrii indicatori convenționali						
1	Turbiditate	41,6	62,5	94,2	97,0	94,2
2	CCOMn	18,05	30,02	37,9	69,6	61,5
3	A436	56,4	77,8	64,4	77,7	97,6
4	TOC	46,4	52,8	50,8	59,8	-
Parametrii indicatori neconvenționali						
5	DOC	34,2	38,5	38,5	45,4	-
6	A254	-	46,8	47,2	71,8	65,5
7	A280	-	-	-	73,3	-
8	A365	57,2	6,8	67,1	65,3	-

Tabelul 6.20.a. Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test de determinare a dozei optime de sulfat de aluminiu și PCBA, pentru sursa de apă A10.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	5,0 DO	5,0 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditatea [NTU]	3,0	3,0
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	3,94	4,5
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,015	0,008
4	TOC [mgC/l]	6,15	5,35
5	Al rezidual [mgAl/l]	0,190	0,154
Parametrii indicatori neconvenționali			
6	DOC [mgC/l]	5,6	4,19
7	A254 [cm ⁻¹]	0,0645	0,062
8	A280 [cm ⁻¹]	0,038	0,030
9	A365 [cm ⁻¹]	0,015	0,0130
10	SUVA [l/mg·m]	1,15	1,48
Parametrii indicatori auxiliari			
11	DOC/TOC	0,90	0,78
12	A254/A280	1,69	2,1
3	A254/A365	4,27	4,76

Tabelul 6.20.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, pentru sursa de apă A10.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	5,0 DO	5,0 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditate	96,8	96,8
2	CCO Mn	65,0	60,0
3	A436	48,8	72,4
4	TOC	51,6	58,0
Parametrii indicatori neconvenționali			
5	DOC	30,3	47,8
6	A254	60,6	67,3
7	A280	73,7	79,3
8	A365	80,2	82,8

Tabelul 6.21.a. Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test de determinare a dozei optime, de sulfat de aluminiu și PCBA, pentru sursa de apă A11.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	1,0 DO	1,0 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditatea [NTU]	2,5	2,5
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	2,24	2,16
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,012	0,004
4	TOC [mgC/l]	2,75	2,45
5	Al rezidual [mgAl/l]	-	-
Parametrii indicatori neconvenționali			
6	DOC [mgC/l]	2,67	2,24
7	A254 [cm ⁻¹]	0,028	0,025
8	A280 [cm ⁻¹]	0,0278	0,023
9	A365 [cm ⁻¹]	0,020	0,018
10	SUVA [l/mg·m]	1,04	1,11
Parametrii indicatori auxiliari			
11	DOC/TOC	0,97	0,91
12	A254/A280	1,01	1,08
13	A254/A365	1,4	1,38

Tabelul 6.21.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate, cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A11.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	1,0 DO	1,0 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditate	79,2	79,2
2	CCOMn	30,0	32,5
3	A436	53,9	81,5
4	TOC	27,5	35,5
Parametrii indicatori neconvenționali			
5	DOC	5,6	20,8
6	A254	50,8	56,1
7	A280	35,3	46,5
8	A365	42,0	47,8

Tabelul 6.22.a. Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test de determinare a dozei optime, de sulfat de aluminiu și PCBA, pentru sursa de apă A12.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	2,5 DO	2,5 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditatea [NTU]	2,5	2,5
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	2,15	1,96
3	Culoare A436 [m ⁻¹]	0,006	0,002
4	TOC [mgC/l]	2,54	2,25
5	Al rezidual [mgAl/l]	0,072	0,076
Parametrii indicatori neconvenționali			
6	DOC [mgC/l]	2,24	1,9
7	A254 [m ⁻¹]	0,072	0,063
8	A280 [m ⁻¹]	0,042	0,040
9	A365 [m ⁻¹]	0,031	0,020
10	SUVA [l/mg·m]	3,21	3,30
Parametrii indicatori auxiliari			
11	DOC/TOC	0,88	0,84
12	A254/A280	1,7	1,6
13	A254/A365	2,32	3,15

Tabelul 6.22.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A12 .

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Probe	
		Sulfat de aluminiu	PCBA
	Doza optimă [mgAl/l]	2,5 DO	2,5 DO
Parametrii indicatori convenționali			
1	Turbiditate	89,1	89,1
2	CCOMn	24,6	39,5
3	A436	33,0	77,7
4	TOC	23,7	32,4
Parametrii indicatori neconvenționali			
5	DOC	25,6	36,7
6	A254	31,4	40,0
7	A280	53,3	55,5
8	A365	27,9	53,5

Tabelul 6.23.a. Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test de determinare a dozei optime, de sulfat de aluminiu și PCBA, pentru sursa de apă A13.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare				
		Sulfat de aluminiu			PCBA	
		0,5	1,0 DO	2,0	0,5 DO	1,0
Parametrii indicatori convenționali						
1	Turbiditatea [NTU]	6,0	3,5	2,5	4,5	4,5
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	6,51	2,9	2,1	2,4	2,7
3	Culoare A436 [m ⁻¹]	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
4	TOC [mgC/l]	5,84	4,41	3,57	4,17	2,87
5	Al rezidual [mgAl/l]		-		-	
Parametrii indicatori neconvenționali						
6	DOC [mgC/l]	5,62	4,12	0,032	4,02	0,026
7	A254 [m ⁻¹]	0,058	0,044	0,074	0,044	0,056
8	A280 [m ⁻¹]	-	0,032	-	0,032	-
9	A365 [m ⁻¹]	0,004	0,006	0,006	0,003	0,002
10	SUVA [l/mg·m]	1,04	1,06	2,34	1,1	2,1
Parametrii indicatorii auxiliari						
11	DOC/TOC	0,96	0,93	0,9	0,96	0,91
12	A254/A280	-	1,40	-	1,4	-
13	A254/A365	13,7	7,33	12,5	14,0	27,8

Tabelul 6.23.b. Eficiența de reducere a încărcării în probe tratate cu doza optimă de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A13.

Nr. crt.	Eficiențe % Doza agent coagulare mgAl/l	Tipul de agent de coagulare				
		Sulfat de aluminiu			PCBA	
		0,5	1,0 DO	2,0	0,5 DO	1,0
Parametrii indicatori convenționali						
1	Turbiditate	71,3	84,4	86,6	80,0	80,0
2	CCOMn	33,7	70,4	78,1	75,5	72,5
3	A436	83,3	83,3	83,3	83,3	83,3
4	TOC	38,0	53,1	62,1	57,5	69,5
Parametrii indicatori neconvenționali						
5	DOC	30,2	48,8	59,8	51,1	65,9
6	A254	77,6	78,6	69,5	78,6	77,0
7	A280	-	79,2	-	79,2	-
8	A365	89,0	82,8	84,2	91,4	84,2

Pentru sursele de apă brută A3-A13, s-au stabilit dozele optime de agenți de coagulare. Acestea au fost cuprinse în domeniul 0,5 – 6,0 mgAl/l pentru agentul de

coagulare sulfat de aluminiu. Dozele optime de agent de coagulare PCBA, stabilite prin metoda Jar-Test, la apele studiate, au fost cuprinse în domeniul 0,5–5,1 mgAl/l.

În figura 6.33. sunt prezentate comparativ dozele optime stabilite pentru cei doi agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, pentru sursele de apă studiate A3-A13.

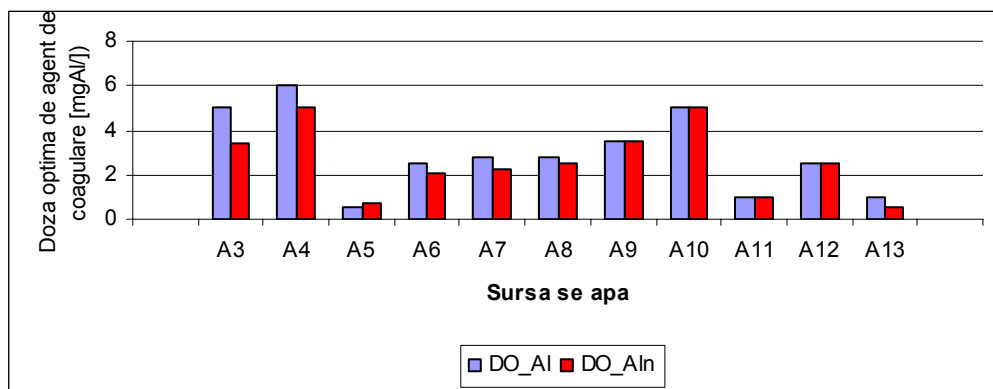


Figura 6.33. Prezentare comparativă a dozilor optime de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA. determinate prin metoda Jar Test, pentru sursele de ape A3-A13,

Se observă din figura 6.33. că în 30% din sursele de apă studiate, dozele optime pentru cei doi agenți de coagulare sunt egale (A9-A12), iar în celelalte cazuri, reducerile dozei optime PCBA față de doza optimă de sulfat de aluminiu pot fi de până la 50% pentru A3 și A13, sau cuprinse în intervalul 15-30% pentru celelalte ape.

Se menționează că în condițiile utilizării unor doze optime reduse de agent de coagulare prepolimerizat, PCBA, pentru o sursă de apă, față de dozele optime de sulfat de aluminiu, caracteristicile probelor tratate cu agentul de coagulare PCBA sunt sensibil mai bune decât cele obținute în probele tratate prin utilizarea sulfatului de aluminiu.

În figura 6.34.a sunt prezentate variațiile turbidității reziduale din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA față de turbiditatea inițială din sursele de ape studiate. Din reprezentarea grafică au fost eliminate apele cu turbidități foarte mari ($T=120$ NTU) care de fapt reprezintă un vârf de concentrație de până la 5-10 ori mai mare decât valorile obișnuite ale turbidității.

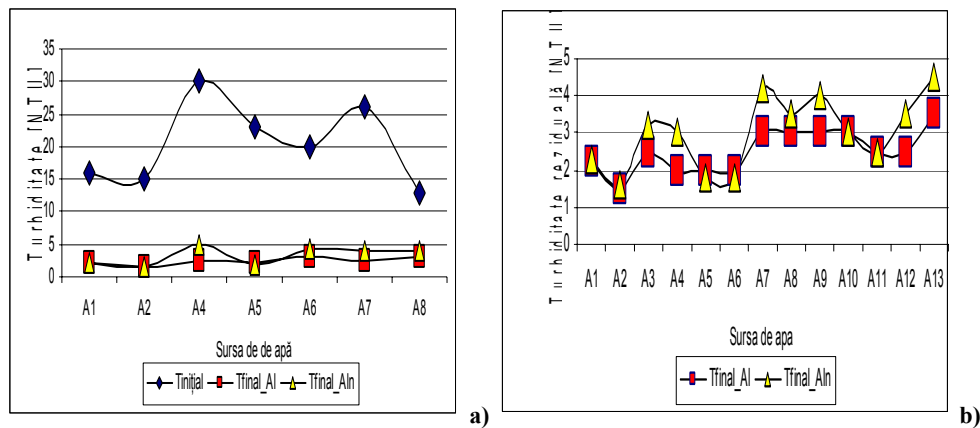


Figura 6.34. Variația turbidității: **a)** turbiditatea reziduală din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. turbiditatea inițială din sursele de apă, **b)** Variația turbidității reziduale din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

În figura 6.34.b sunt prezentate comparativ turbiditățile reziduale determinate în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și probe tratate cu doze optime de PCBA. Se observă din figură, că turbiditatea reziduală în cazul probelor tratate cu PCBA este relativ mai ridicată decât a probelor tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu. Se menționează că, în ambele cazuri, valorile turbidităților reziduale din probele tratate cu doze optime se află situate în limitele prescrise de standard.

În literatură se menționează că speciile prepolimerizate ale agentului de coagulare PCBA sunt mai mari și viteza de reacție, de neutralizare de sarcină și adsorbție sunt mai mici decât în cazul speciilor formate la introducerea sulfatului de aluminiu în apă, specii care sunt mai mici și mai mobile. Etapa de interacțiune între compușii MON din apa naturală și speciile agentului de coagulare și ulterior dintre microfoculele formate este considerată etapă limitativă de proces la utilizarea ca agent de coagulare PCBA. Faza de aglomerare a microfoculelor, respectiv perioada de agitare lentă, necesită un interval de timp mai mare de 10 minute.

În metoda Jar Test utilizată pentru determinarea dozelor optime, timpul de agitare lentă a fost constant în cazul utilizării agentului de coagulare clasic sulfat de aluminiu și PCBA. Modificarea factorilor de proces (timp și viteză de agitare rapidă, lentă și sedimentare) trebuie studiată și corelată cu capacitatea de formare a microfoculelor, de aglomerare și sedimentare a foculelor formate și constituie un subiect aparte. O altă soluție pentru reducerea turbidității reziduale a probelor tratate cu PCBA este filtrarea prin membrane, aplicată frecvent în stațiile de tratare ale apelor naturale care utilizează agenți de coagulare polimerizați. O altă soluție este de a utiliza amestecuri de agenți de coagulare prin care să se elimine unele neajunsuri datorate unuia sau altuia dintre ei. În studiile de față s-a experimentat utilizarea unui agent de coagulare mixt, amestec de PCBA și PCBF cu adaos de tuf vulcanic indigen modificat iar rezultatele obținute sunt prezentate în capitolul 6.2.

În figura 6.35. sunt prezentate interdependențele dintre dozele optime, stabilite prin Jar Test pentru agentul de coagulare PCBA, corespunzătoare surselor de apă A3-A13 și valorile parametrului convențional – turbiditate, din apele netratate. Valoarea coeficientului de corelare pentru ecuația de corelare: doza

optimă de agent de coagulare vs. turbiditatea inițială este mai mic decât cel așteptat: $R^2=0,5544$.

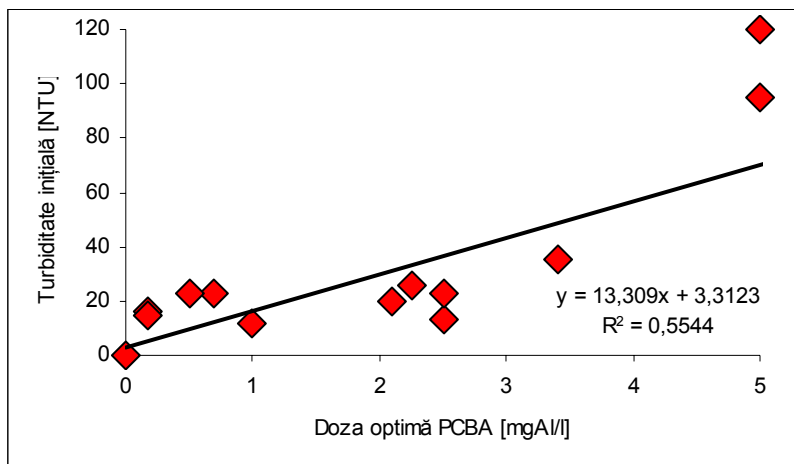


Figura 6.35. Dependența dozei optimă de PCBA vs. turbiditatea inițială din sursele de apă

Din reprezentarea grafică a variației dozelor optime de sulfat de aluminiu pentru sursele de apă A3-A13 față de turbiditățile inițiale ale apelor studiate nu s-a putut stabili corelarea așteptată pentru aceste perechi de valori. În concluzie, se subliniază că turbiditatea inițială nu este parametrul indicat pentru a estima dozele optime pentru cei doi agenți de coagulare, sulfatul de aluminiu și PCBA.

6.3.2. Studii comparative a spectrelor UV-VIS obținute în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

Confirmarea selectării unei doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA a fost efectuată și prin analiza spectrelor de absorbție obținute în probele de ape tratate. Analiza spectrelor de absorbție se efectuează în domeniul 230-450nm pentru două ape, apa A12 și apa A13. Din domeniul vizat sunt selectate cele 4 lungimi de undă corespunzătoare absorbanțelor A254, A280, A365 și A436. În figura 6.36 sunt prezentate familiile de spectre determinate în cazul variației dozei de sulfat de aluminiu pentru sursa de apă A12. Se observă din figura 6.36.a că variația dozei de sulfat de aluminiu determină și variații ale absorbanțelor în intervalul specific parametrilor spectrofotometrici A254, A280 și A365.

Doza optimă de sulfat de aluminiu egală cu 2,5 mgAl/l, determinată prin Jar Test pentru sursa A12 s-a selectat însă, pe baza metodologiei clasice, având în vedere valori prescrise pentru turbiditate, CCOMn și culoare. Spectrul de absorbție din apa tratată cu această doză optimă demonstrează însă că doza de 2,5mgAl/l, este o doză depășită deoarece există o cantitate de sulfat de aluminiu mai mică și anume de 1,5mgAl/l, pentru care se obține o probă tratată cu caracteristici mai bune decât proba tratată cu doza optimă stabilită prin procedeul Jar Test. Se menționează că pentru doza de 1,5 mgAl/l de agent de coagulare, sulfat de aluminiu, turbiditatea reziduală s-a situat peste limitele admise. Proba tratată,

corespunzătoare acestei doze pentru care se trasează spectrele de absorbție, este filtrată, operație prin care din probă se elimină particulele fine și coloidale responsabile de turbiditatea reziduală din proba 3. Vezi figura 6.36.a.

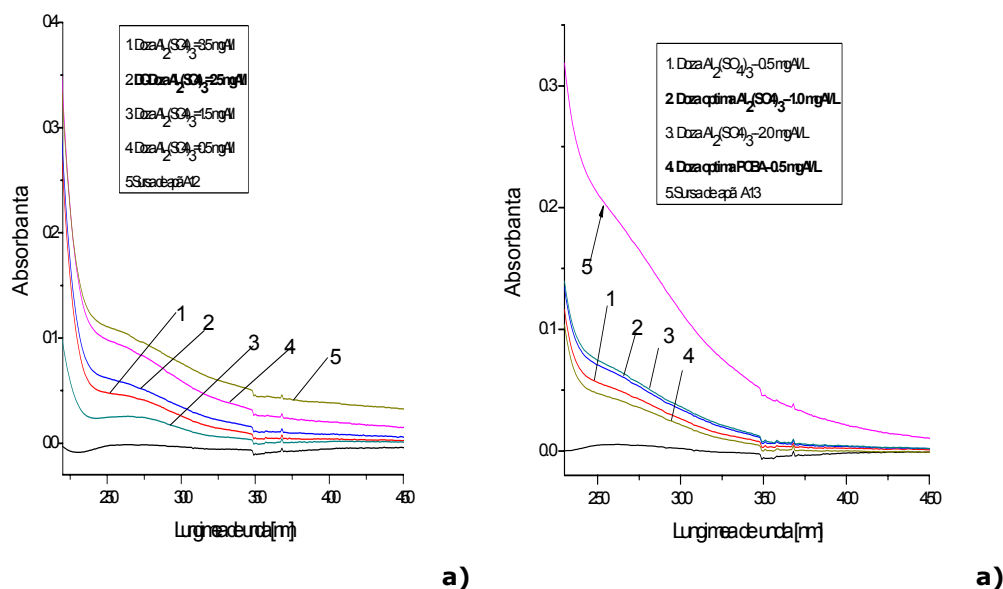


Figura 6.36. Spectrele UV-VIS obținute în probele tratate cu doze diferite de sulfat de aluminiu în metoda Jar Test: **a)** sursa de apă A12, **b)** sursa de apă A13.

În figura 6.36.b sunt prezentate familiile de spectre determinate în cazul variației dozei de sulfat de aluminiu pentru apa A13. În figură este prezentat, spre comparație, și spectrul de absorbție determinat în proba tratată cu PCBA.

Dozele optime determinate pentru cei doi agenți de coagulare sunt egale în cazul apei A13. Se observă însă din figură că valoarea absorbanțelor este mai mică în cazul utilizării de PCBA. Calitatea probei tratate PCBA este superioară celei obținute la utilizarea unei doze egale de sulfat de aluminiu.

În figura 6.37.a sunt prezentate familiile de spectre determinate în cazul variației dozei de PCBA pentru apa A12, iar în figura 6.37.b sunt prezentate familiile de spectre determinate în cazul variației dozei de PCBA pentru apa A13. Din studiul spectrelor de absorbție obținute la variația dozei de agent de coagulare PCBA obținute în cazul sursei de apă A12, se remarcă un comportament similar cu cel care a fost discutat în figura 6.36.a. Doza optimă determinată pe baza valorilor prescrise prin parametrii convenționali este mai mare decât cea care corespunde unor valori minime ale încărcării cu MON, corespunzătoare parametrilor spectroscopici.

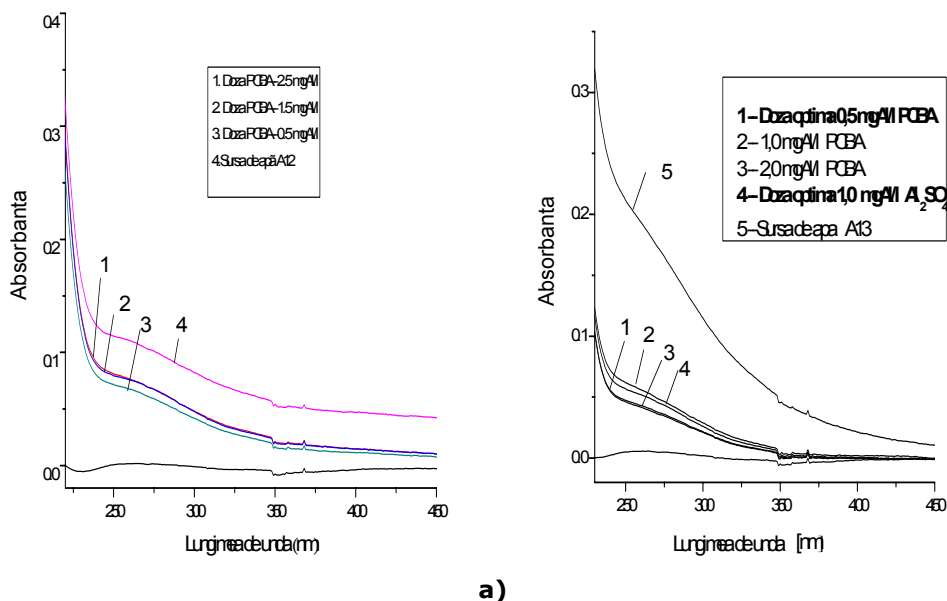


Figura 6.37. Spectre UV-VIS obținute în probe tratate cu doze diferite de PCBA prin metoda Jar Test: **a)** sursa de apă A12, **b)** sursa de apă A13.

În figura 6.37.b este prezentat și spectrul de absorbție determinat în proba tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu. Din analiza comparativă a spectrelor de absorbție corespunzătoare probelor tratate din sursa A13, cu doze optime diferite de agenți de coagulare, se observă că spectrul caracteristic probei tratate cu doza optimă de PCBA prezintă absorbanțe mai reduse. Spectrul de absorbție corespunzător probei tratate cu doza optimă PCBA este situat inferior spectrului obținut în proba tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu. Se menționează că doza optimă de PCBA este cu 50% mai redusă decât doza optimă de sulfat de aluminiu.

6.3.3. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probe tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

În figura 6.38.a este prezentată variația culorii reziduale, A436, din probele tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA față de culoarea inițială din sursele de apă naturală. Se observă faptul că în cele patru anotimpuri urmărite probele de apă pot veni cu încărcare diferită de compuși organici colorați, dar aceștia sunt înlăturați cu eficiențe bune prin coagulare.

Dintre apele studiate cele mai mari încărcări cu compuși A436 sunt în apele brute prelevate după ploile de vară, și toamna când procesul de humidificare este fie în curs, fie terminat. Scurgerile de apă de pe versanti adună cantități mari de materie organică colorată formată în perioadele mai calde.

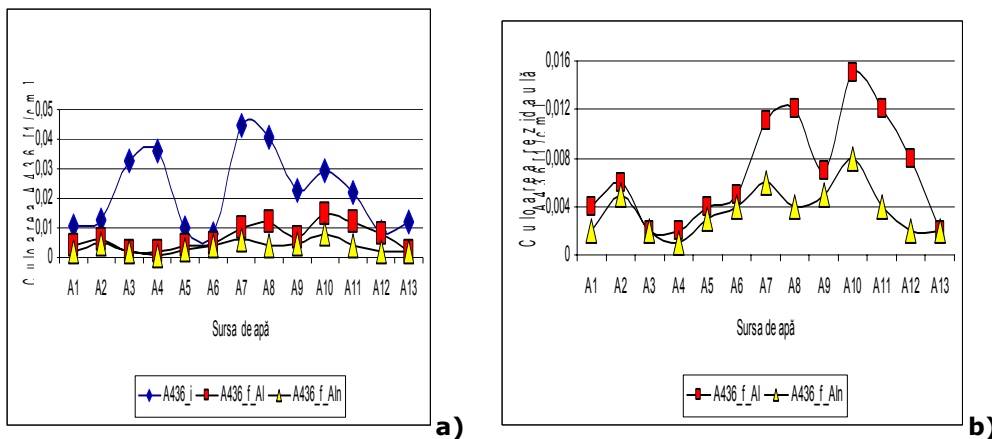


Figura 6.38. Variația culorii A436: **a)** Variația culorii A436 reziduale din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. culoarea inițială din sursele de apă, **b)** culoarea reziduală A436 din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu vs. A436 reziduală din probele tratate cu doze optime de PCBA.

Din figura 6.38.b se observă că în probele tratate, culoarea se reduce la tratarea cu sulfat de aluminiu până la valori ale absorbantei A436 $< 0,016 \text{ cm}^{-1}$, iar în cazul utilizării PCBA, culoarea remanentă este de $0,008 \text{ cm}^{-1}$. Culoarea remanentă cea mai mare o au probele prelevate și tratate în sezonul rece așa precum este cazul apei A10. De asemenea, probele tratate vor avea valori mai mari ale A436 când procesele de humidificare sunt intense și culoarea apelor inițiale este intensă, așa precum s-a constatat în cazul apei prelevate primăvara târziu, apa A13. Agentul de coagulare PCBA poate înlătura compușii colorați A436 cu o eficiență mai mare de până la 50% față de eficiențele obținute în cazul apelor tratate cu sulfat de aluminiu așa după cum se observă din figura 6.38.b.

În figura 6.39.a este prezentată variația oxidabilității, CCOMn, în apele tratate cu doze optime de agenți de coagulare vs. oxidabilitatea din sursele de apă netratată. În probele tratate, cu doze optime de agenți de coagulare, valoarea parametrului CCOMn este conformă normelor prescrise respectiv $< 5 \text{ mgO}_2/\text{l}$.

În figura 6.39.b este prezentată comparativ oxidabilitatea reziduală determinată în probele tratate cu cei doi agenți de coagulare. Se observă că în perioadele reci, adică toamna (sursele de apă A7 și A8) și iarna (sursa de apă A10), cantitatea de substanțe organice, exprimată prin oxidabilitate, rămâne în cantități mai mari în apele tratate.

Agentul de coagulare PCBA determină în majoritatea probelor tratate cu doze optime, o eficiență mai mare de reducere a substanțelor organice exprimate prin CCOMn, față de eficiențele de reducere obținute în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu. Cele mai mari eficiențe de reducere ale CCOMn au fost obținute pentru apele A9, A10 (ape prelevate iarna) și A13 (prelevată în perioada de primăvară), tocmai pentru apele brute care au o mare încărcătură de compuși organici.

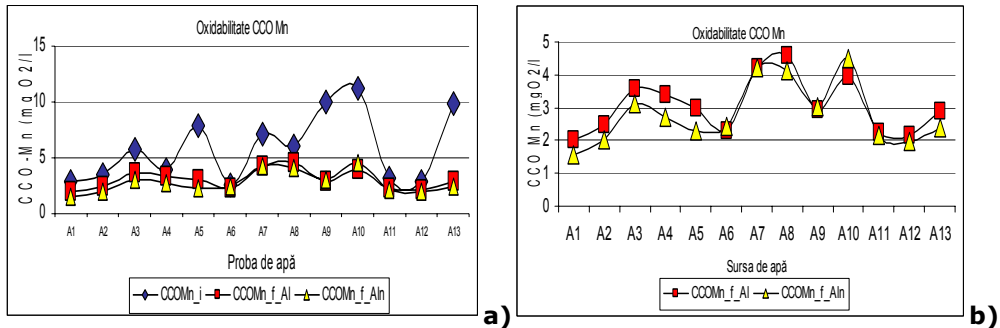


Figura 6.39. Variația oxidabilității, CCOMn, din apele studiate: **a)** oxidabilitatea reziduală din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. oxidabilitatea inițială din sursele de apă, **b)** prezentare comparativă între oxidabilitatea reziduală din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

6.3.4. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

În figura 6.40.a este prezentată variația dozei optime de agent de coagulare PCBA vs. TOC inițial, iar în figura 6.40.b variația dozei optime PCBA vs. DOC inițial. Se observă din figură că nu se obțin corelări așteptate între valorile inițiale TOC și DOC și dozele optime de agenți de coagulare care ar putea servi aplicațiilor practice de determinare rapidă și eficientă a dozei optime. În ambele cazuri coeficientul de corelare între doza optimă de agent de coagulare, PCBA, și TOC, respectiv DOC, a fost $R^2 < 0,42$.

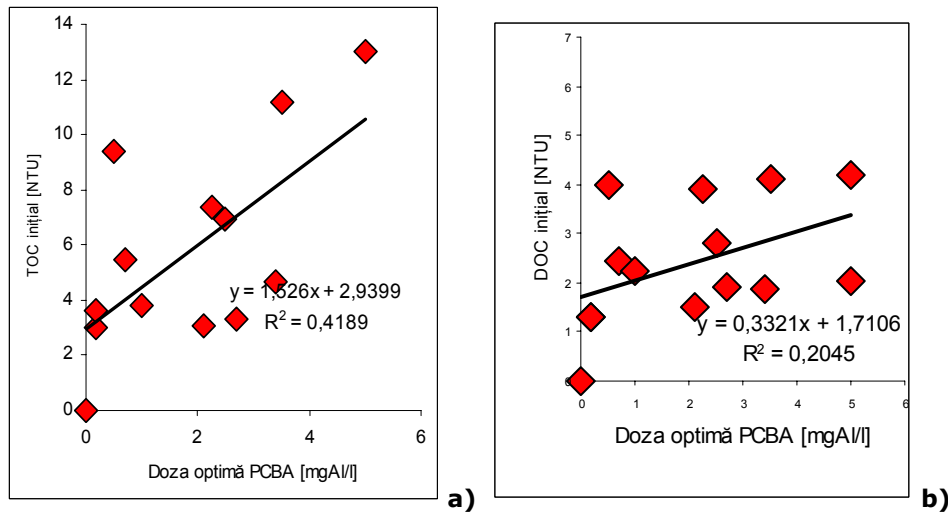


Figura 6.40. Variația dozei optime de PCBA vs.: **a)** TOC, **b)** DOC.

În figura 6.41.a este prezentată variația TOC rezidual din probele tratate vs. TOC inițial. Valoarea TOC rezidual în apele tratate este cuprinsă în domeniul 1,78-6,15 mgC/l.

În figura 6.41.b sunt prezentate, comparativ, concentrațiile reziduale TOC din apele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și doze optime de PCBA.

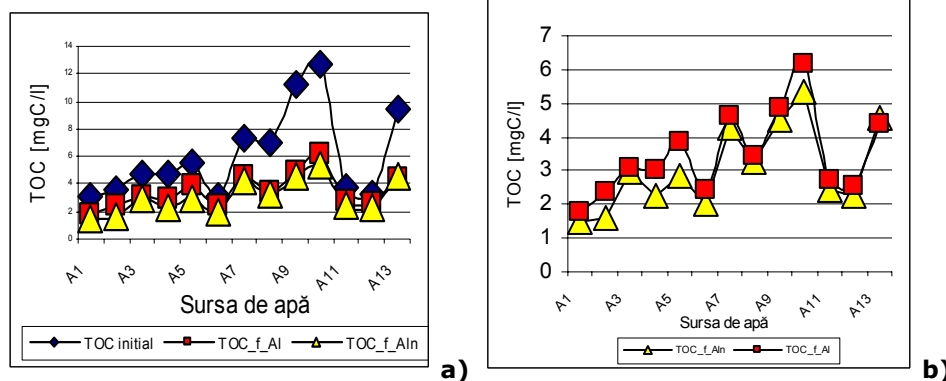


Figura 6.41. Variația TOC: **a)** TOC rezidual din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. TOC inițial din surse de apă, **b)** TOC rezidual din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

Se observă din figura 6.41.b că valorile TOC determinate în probele tratate provenite din sursele de apă prelevate din luna ianuarie caracterizată prin ploii de lungă durată și lipsite de îngheț, respectiv probele A9 și A10, sunt cele mai mari: 4,86-6,15mgC/l. Speciile prepolimerizate, componente ale agentului de coagulare PCBA, conduc la o eficiență de reducere mai mare cu 10-13% a materiei organice exprimată prin TOC decât cea obținută în probele tratate cu sulfat de aluminiu.

Se observă din figura 6.41.b că în sursele prelevate în perioada de vară, respectiv sursa de apă A5 tratată cu doza optimă PCBA, eficiența de reducere TOC este cu 26% mai mare decât cea obținută în proba tratată cu sulfat de aluminiu.

Obținerea unei eficiențe mai mari la reducerea TOC din sursele de apă naturală când se utilizează specii prepolimerizate este evidentă și se datorează tipului și dimensiunii speciilor coagulante, cu acțiune mai largă asupra componentelor MON.

În figura 6.42. este prezentată variația DOC rezidual determinat în probele de apă tratate cu cei doi agenți de coagulare: sulfat de aluminiu și PCBA, față de DOC inițial determinat în sursele de apă. Apele A7-A10 (prelevate din perioada rece a anului), prezintă CCOMn, TOC și turbiditate relativ mari datorită caracteristicilor de climă, temperatură, precipitații abundente. Corespunzător acestor valori ale parametrilor convenționali, sursele de apă prezintă un DOC inițial mai mare decât cel determinat în sursele de ape prelevate din alte perioade ale anului. Eficiențele de reducere DOC la utilizarea dozei optime de agenți de coagulare sulfat de aluminiu sunt mai mici decât cele obținute la utilizarea agentului de coagulare PCBA. Se observă că DOC rezidual din apa tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu poate rămâne în cantități mari, peste 5 mgC/l, așa cum se prezintă în cazul apei A10. Sărurile prepolimerizate PCBA au determinat la această apă o reducere semnificativă a DOC cu până la 25% mai mult decât în cazul tratării cu doze optime de sulfat de aluminiu.

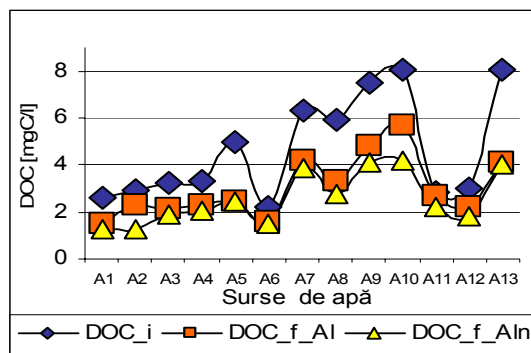


Figura 6.42. Variația DOC din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. DOC inițial din sursele de apă.

În alte cazuri, de exemplu, pentru sursele de apă A8 și A9, eficiențele de reducere DOC se majorează la utilizarea PCBA cu 15-16%, față de eficiențele de reducere obținute la utilizarea sulfatului de aluminiu. În cazul celorlalte ape A1-A7 și A11-A13, eficiențele de reducere obținute la utilizarea agentului de coagulare PCBA se majorează doar cu 10% față de eficiențele de reducere obținute la tratare cu sulfat de aluminiu.

În general, sursele de apă studiate prezintă un grad ridicat de încărcare cu materie organică dizolvată raportat la încărcarea totală cu compuși organici (materie fină, coloidală și materie dizolvată). Din cele 13 probe de apă studiate, 54% au prezentat cantități de peste 80% materie organică dizolvată din TOC total. Din punct de vedere al raportului DOC/TOC sursele de apă analizate pot fi clasificate astfel:

1. DOC/TOC >0,9 – apele se caracterizează printr-un conținut foarte mare de compuși organici dizolvați,
2. DOC/TOC = 0,81-0,9 - apele se caracterizează printr-un conținut mare de compuși organici dizolvați,
3. DOC/TOC = 0,71-0,8 - apele se caracterizează printr-un conținut mediu de compuși organici dizolvați,
4. DOC/TOC = 0,6-0,7 - apele se caracterizează printr-un conținut scăzut de compuși organici dizolvați,
5. DOC/TOC <0,6 - apele au o încărcare mare de materie solidă, suspensii fine și sisteme coloidale.

Repartiția surselor de apă studiate în categoriile de mai sus este prezentată în tabelul 6.24.

Tabelul 6.24. Clasificarea apelor studiate, conform valorii raportului DOC/TOC inițial.

Nr. crt.	Categoria DOC/TOC	Nr. probe	Observații
1	>0,9	2 (A5,A12)	15% din total
2	0,81-0,9	5 (A1,A2,A7,A8,A13)	39% din total
3	0,71-0,8	3 (A4,A6,A11)	23% din total
4	0,6-0,7	3 (A3,A9,A10)	23% din total

În figura 6.43.a-6.43b este prezentat raportul DOC/TOC din sursele de apă studiate. Se observă că peste 60% din probele tratate cu doza optimă de sulfat de

aluminiu prezintă un raport DOC/TOC rezidual mai mare de 0,8, iar în cazul probelor tratate cu agentul de coagulare PCBA, doar 23% din probele tratate prezintă încărcări mari DOC. În probele tratate are loc reducerea compușilor aflați sub formă de sisteme coloidale și suspensii fine cât și cele aflate sub formă dizolvată. Înlăturarea mai mare sau mai redusă a compușilor dizolvați sau aflați în stare solidă determină valoarea raportului DOC/TOC rezidual.

Dacă valoarea raportului DOC/TOC rezidual se apropie de 1, ponderea MON este de compuși solubili în apa tratată.

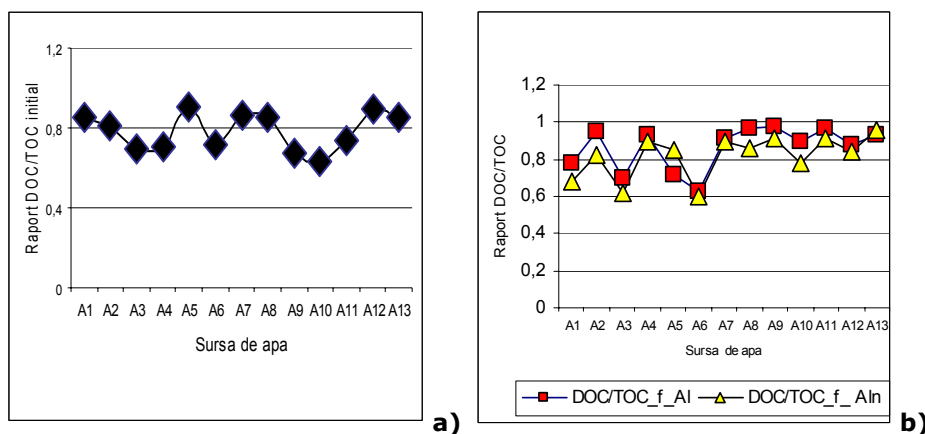


Figura 6.43. Variația raportului DOC/TOC: **a)** variația raportului DOC/TOC inițial din surse de apă, **b)** raportul DOC/TOC rezidual din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA.

În graficul din figura 6.44. sunt prezentate eficiențele de reducere DOC obținute în probele coagulate cu doze optime de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA. Apele caracterizate de valori inițiale ale absorbantei specifice cuprinse în intervalul $SUVA=2-4$ l/mg·m, potrivit estimărilor, pot prezenta eficiențe de reducere DOC situate în domeniul 25-50%. Se observă din figura 6.44 că pentru apele studiate caracterizate de $SUVA=2-4$ l/mg·m, eficiențele de reducere DOC sunt situate în general între 25-50%. O excepție este cazul apei A4 pentru care, la utilizarea dozei optime de sulfat de aluminiu, se obțin eficiențe de reducere DOC mai reduse decât cele estimate prin valoarea inițială $SUVA=2,7$ l/mg·m. Utilizarea agentului de coagulare PCBA la doza optimă determină mărirea eficienței de reducere DOC care de data aceasta se situează în intervalul estimat de SUVA. De asemenea, se observă din figura 6.44 că se obțin eficiențe mai bune de reducere DOC în probele tratate, în majoritatea cazurilor, la utilizarea agentului de coagulare PCBA decât în probele tratate cu sulfatul de aluminiu, confirmând acțiunea mai eficientă a speciilor prepolimerizate de PCBA față de speciile cu acțiune coagulantă formate la introducerea sulfatului de aluminiu în apa de tratat.

Sunt însă și situații când eficiențele de reducere DOC din probele de apă tratată cu cei doi agenți de coagulare sunt similare, ca de exemplu în cazul apelor A10 și A13. De menționat, însă, că, în acest caz, ambele ape au reduceri DOC situate la limita superioară a intervalului estimat.

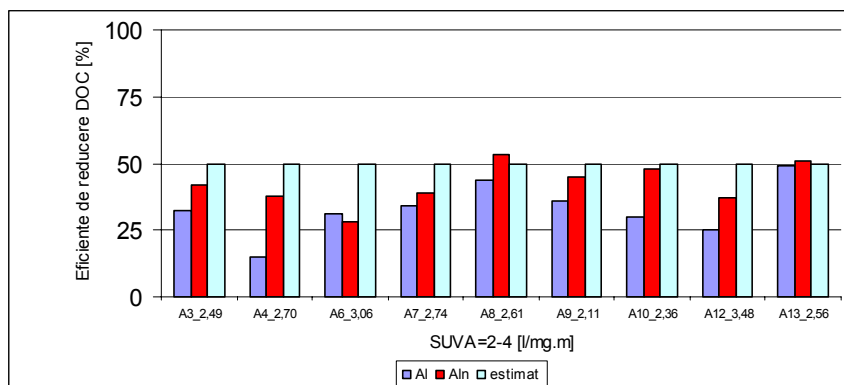


Figura 6.44. Eficiențe de reducere DOC din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. eficiențe de reducere DOC estimată, în concordanță cu SUVA= 2-4

În cazul în care SUVA apelor inițiale este mai mic decât 2, eficiența de reducere DOC estimată este mai mică decât 25%. Dintre apele studiate în acest capitol se menționează că două ape, A5 și A11, au avut inițial SUVA<2. Eficiențele de reducere DOC obținute pentru cele două probe caracterizate de SUVA<2 sunt prezentate comparativ pentru cele două variante de coagulare în figura 6.45. Eficiențele de reducere DOC prezentate în figură arată un comportament diferit. Astfel, în cazul apei A5, caracterizată prin SUVA inițial=1,37, se observă că la doza optimă de sulfat de aluminiu eficiența de reducere DOC este mai mare decât limita superioară estimată.

Utilizarea de PCBA a determinat mărirea eficienței de reducere DOC, care depășește și maximul estimat chiar pentru ape caracterizate de SUVA=2-4. Apa A5, prezintă probabil un amestec de compuși preponderant hidrofobi care pot interacționa cu agenții de coagulare și sunt eliminați cu eficiențe mari de aceștia.

Raportul DOC/TOC pentru această apă are valoarea 0,9. Aceasta arată că materia organică naturală este preponderant solubilă. Dar, analizând valoarea parametrului A254, se constată că peste 50% din acesta este reprezentat de fracțiunea A365. Se cunoaște că această fracțiune se referă la compuși humici cu grad de polimerizare mai înalt, mase moleculare mai mari și probabil cu caracter mai hidrofob. Fracțiunea interacționează cu speciile coagulante și este eliminată în proporție mai mare.

Al doilea caz prezentat în figura 6.45 este cazul apei A11 caracterizat de o valoare pentru parametrul SUVA inițial situată la limita dintre două domenii: SUVA=2,01. În acest caz comportamentul apei A11 privitor la eficiența de reducere a DOC prin coagulare este corespunzător unei ape cu SUVA inițial<2. Probabil că componenții hidrofili din apă sunt în cantitate majoritară, astfel încât agentul de coagulare, sulfat de aluminiu, a determinat o reducere de numai 6% DOC. Utilizarea de PCBA a determinat obținerea unei eficiențe de reducere DOC de 21%, valoare care se încadrează în intervalul estimat pentru SUVA<2.

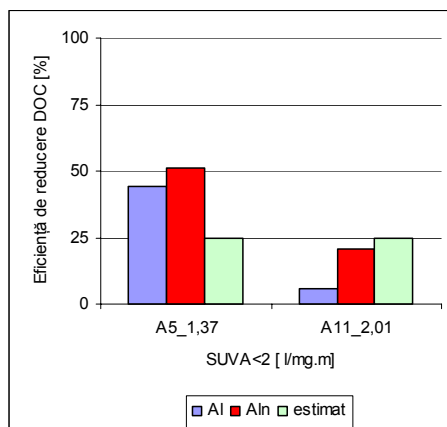


Figura 6.45. Eficiențe de reducere DOC din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. eficiențe de reducere DOC estimat în concordanță SUVA<2

În concluzie, se poate spune că și în cazul apelor caracterizate prin SUVA<2, agentul de coagulare PCBA a determinat obținerea de eficiențe în domeniul estimat ceea ce nu se întâmplă în toate cazurile în care se utilizează ca agent de coagulare sulfat de aluminiu. În al doilea rând, PCBA prin componența de specii prepolimerizate crește considerabil eficiența de reducere a DOC față de eficiențele obținute la utilizarea sulfatului de aluminiu.

6.3.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

Din figura 6.46.a se observă că între dozele optime necesare tratării apelor A1-A13 și parametrul A254 se obține o corelare caracterizată prin $R^2=0,477$, similară cu cea obținută la variația dozei optime vs. turbiditate.

În literatură este menționată o bună corelare între doza optimă și parametrul A254. EDZWAD 2006 stabilește pentru apele studiate o corelare bună între doza optimă și parametrul A254 caracterizată prin $R^2=0,74$ și consideră că parametrul A254 este cel mai adecvat pentru a stabili rapid și eficient dozele optime pentru tipul de ape studiate.

Pentru apele studiate, între dozele optime și parametrul A254 inițial, nu s-a determinat o corelare satisfăcătoare.

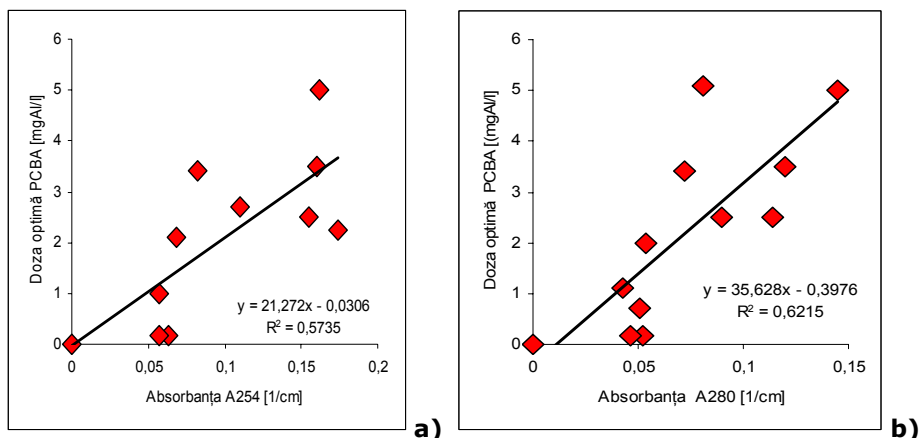


Figura 6.46. Variația dozei optime de PCBA vs. parametrii spectrofotometrici ai surselor de apă: **a)** A254, **b)** A280.

În figura 6.46.b sunt prezentate dependențele dintre dozele optime de PCBA determinate pentru sursele de apă studiate și valoarea parametrului A280 inițial. Factorul de corelare în cazul ecuației $DO=f(A280)$, este mai bun, de $R^2=0,6215$. Cu toate acestea nu poate fi un indicator al dozei optime necesare

În figura 6.47.a sunt prezentate dependențele dintre dozele optime de PCBA determinate pentru apele naturale și valoarea parametrului A365 inițial. Comparativ este prezentată dependența dintre valorile parametrului spectrofotometric A365 determinat în apele netratate și dozele optime corespunzătoare de sulfat de aluminiu determinate prin Jar Test, în figura 6.47.b. Se observă din figură că între doza optimă de agent de coagulare PCBA și parametrul A365 din sursele de apă studiate este o corelare așteptată $R^2=0,8522$. Între toți parametrii analizați pentru a găsi o corelare bună între parametri, doza optimă de sulfat de aluminiu și turbiditate, TOC; DOC; A254, A280 și A365, doar pentru parametrul A365 s-a obținut cel mai ridicat coeficient de corelare de $R^2=0,7517$.

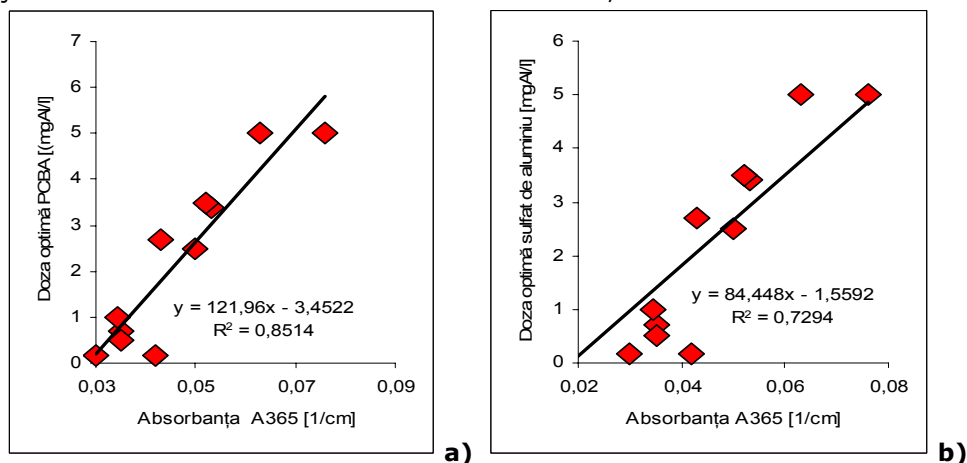


Figura 6.47. Variația dozilor optime de agenți de coagulare vs. parametrul spectrofotometric A365 inițial: **a)** PCBA, **b)** sulfat de aluminiu.

În concluzie, se poate spune că pentru apele naturale studiate, absorbanta la lungimea de undă 365nm este parametru prin care se poate estima doza optimă de agent de coagulare bazat pe specii de aluminiu prepolimerizate, PCBA. Se amintește că parametru A365 corespunde fracțiunii de compuși MON cu un grad de condensare mai avansat, mase moleculare mai mari și probabil cu caracter mai hidrofob, caracteristici care guvernează necesarul de agent de coagulare pentru a obține probe tratate corespunzătoare calității dorite. De asemenea, amintim că în cazul apelor sintetice studiate în capitolul 6.1. s-a stabilit o dependență similară între aceiași parametri: doza optimă de PCBA și parametru A365 caracterizată prin factorul de corelare cu valoarea $R^2=0,9427$.

Se menționează că, odată cu mărirea lungimii de undă corespunzătoare parametrilor analizați, A280-A365, crește gradul de corelare a dozei optime de PCBA cu absorbanta.

6.3.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probele tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

Sursele de apă prelevate în perioada de vară au valori mai scăzute corespunzătoare parametrilor spectrofotometrici A254, A280 și A365. Odată cu venirea toamnei, aceste valori, respectiv A254-A436, cresc de 2-3 ori în apele brute. Valorile rămân crescute și în perioada de iarnă și se datorează zestrei acumulate în perioada umedă și caldă de sfârșit de vară început de toamnă care este antrenată de precipitații în apa râului. Primăvara devreme, când zestrea de materie MON se diminuează, parametrii de control spectrofotometric vor avea valori reduse, iar în perioada de primăvară avansată ele vor crește din nou.

În figura 6.48 sunt prezentate valorile parametrilor spectrofotometrici A254, A290 și A265 reziduali din apele tratate vs. valorile acestor parametri din ape netratate. Se observă din figura 6.48.a că variația parametrului A254 din sursele de apă prezintă aceeași alură cu variația parametrului A280, prezentată în figura 6.48.b, A280 reprezintă 75-90% din valoarea A254.

Variația parametrului A365 din apele brute, prezentată în figura 6.48.c este diferită față de cea determinată pentru parametrii A254 și A280. A365 reprezintă o pondere într-un domeniu mai larg și anume 17-70% din A254 și, așa cum se observă din figură, are vârful de concentrație mult mai accentuate decât ceilalți parametrii spectrofotometrici.

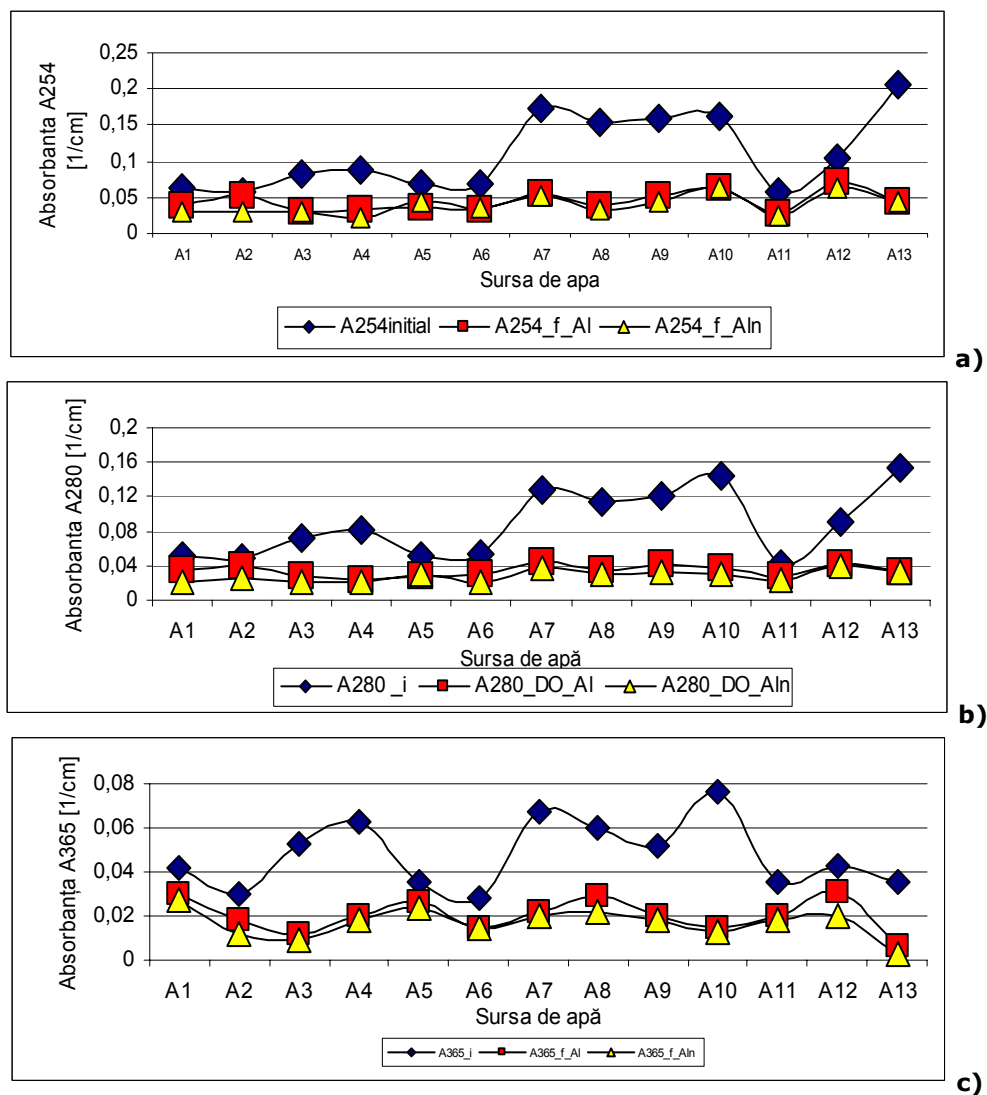


Figura 6.48. Variația parametrilor spectrofotometrici reziduali din apele tratate vs. valorile inițiale din sursele de apă A1-A13: **a)** A254, **b)** A280 și **c)** A365.

În figura 6.49 sunt prezentate comparativ valorile absorbantei A254, A290 și A365, determinate în apele tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și cu doza optimă de PCBA. În figura 6.49.a este prezentată variația parametrului A254, determinată în apele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și doze optime de PCBA. Se observă că probele prelevate în perioada de vară, prezintă valori pentru A254 rezidual mai mici în probele tratate cu PCBA decât în probele tratate cu agent clasic. Eficiența speciilor prepolimerizate conduce la obținerea unor valori reziduale a acestui parametru în apa tratată cu 20-44% mai mici, dovedind faptul că speciile respective au capacitate mai mare de interacțiune cu speciile dizolvate MON.

În figura 6.49.b este prezentată comparativ variația parametrului A280 rezidual din probe tratate cu doze optime ale celor doi agenți de coagulare. Se observă că în 85% din cazuri, din probele tratate, utilizarea agentului de coagulare PCBA a determinat eficiențe mai mari de reducere a absorbanței A280 față de eficiențele de reducere în cazul probelor tratate cu sulfat de aluminiu. Absorbanța A280 la probele tratate cu PCBA se reduce cu 20-43% din probele prelevate vara, toamna și uneori și iarna iar în probele prelevate primăvara eficiența de reducere A280 este de 10-20%. În figura 6.49.c este prezentată comparativ variația A365 rezidual din probele de apă tratate cu cele două variante: sulfat de aluminiu și PCBA. În cazul utilizării variantei de coagulare cu PCBA se observă din figura 6.49.c că valoarea A365 este cu 25-30% mai mică în probele A8-A12 față de valoarea determinată în probele tratate cu sulfat de aluminiu.

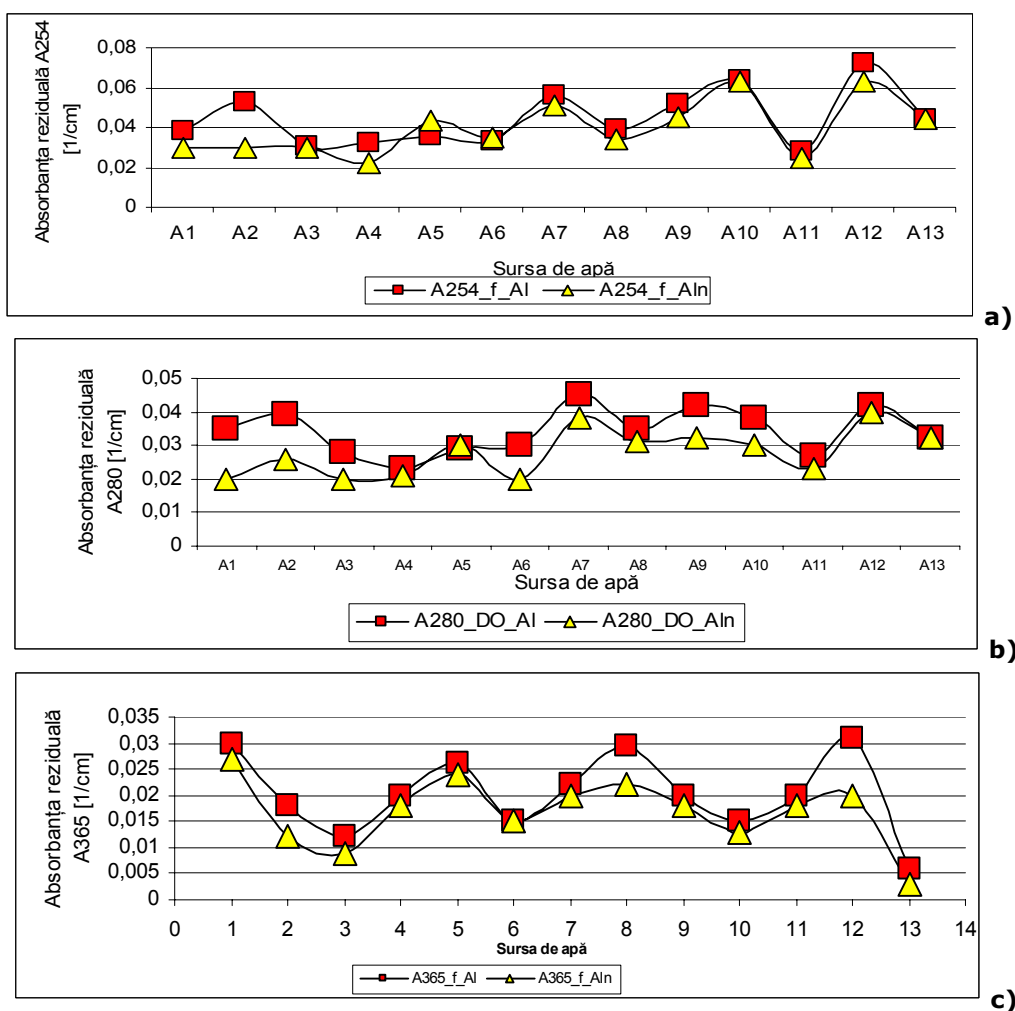


Figura 6.49. Variația parametrilor spectrofotometrici reziduali din probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** A254, **b)** A280, **c)** A365.

Acțiunea PCBA prezintă capacitate mai mare de a înlătura materia organică humică dizolvată. Se confirmă și în cazul fracțiunilor MON determinate prin parametrii spectrofotometrici A280 și A365 că speciile prepolimerizate au acțiune mai mare de preluare în flocculele formate a unor compuși care adsorb la lungimile de undă respective.

Eficiența de reducere a absorbantelor din probele tratate este o mărime ce se cere a fi analizată în context cu analiza unor factori care influențează valorile obținute precum și cu unii parametri dependenți de aceasta și anume:

1. intervalul de timp pentru care se face analiza, deoarece în funcție de caracteristicile climatice și nivelul de precipitații se modifică atât compoziția cât și concentrația MON din apele naturale;
2. corelarea eficiențelor obținute cu valorile reziduale ale parametrilor analizați din apa tratată. O eficiență redusă se corelează în general cu un nivel scăzut al concentrației fracțiunii analizate atât în apa inițială cât și în proba tratată.
3. corelarea eficiențelor de reducere obținute cu raportul fracțiunilor A254/A280 și A254/A365 pentru a estima, pe de o parte, ponderea compusilor reactivi din apa tratată, respectiv a celor înalt polimerizați A365.

Pentru înțelegerea variațiilor eficiențelor de reducere pentru valorile parametrilor spectrofotometrici se fac următoarele precizări:

- în perioada unei veri secetoase are loc un proces intens de humidificare a materiei, doar în zone cu umiditate mare. În zonele uscate viteza de transformare în materie humică este foarte mică. Precipitațiile abundente și de durată vor antrena cantități mari de materie humică în special de natură alotrofă.
- Perioadele umede de la sfârșitul verii și începutul toamnei intensifică transformările heterotrofe ale MON. Materia humică formată constituie sursa de alimentare din apele naturale până spre sfârșitul iernii.
- Transformările materiei sunt încetinite pe perioada rece de iarnă dar ploile de sezon și apa rezultată din topirea zăpezilor pot prelua din acumulările stocate alotrof și autotrof.
- Primăvara ciclul se va relua, materia vegetală și animală moartă acumulată va fi supusă humidificării cu viteze dependente de temperatura mediului înconjurător și susținute de precipitații.

În graficele din figura 6.50 sunt prezentate reducerile A254 obținute în probele tratate, grupate în patru categorii de ape, în funcție de intervalul de timp în care s-au prelevat probele. Figura 6.50.a prezintă comparativ grafice cu eficiențele de reducere obținute în probele tratate, provenite din prelevările din vară; figura 6.50.b prezintă grafice cu eficiențele de reducere obținute în probele tratate provenite din prelevările din toamnă, iar în graficele din figura 6.50.c și 6.50.d sunt prezentate grafice cu eficiențele de reducere obținute în probele provenite din prelevările din iarnă, respectiv primăvară.

Eficiențele de reducere ale absorbanței A254 se ridică în perioada verii până la 40%. În cazul în care probele de apă brută sunt prelevate după ploi torențiale și cantitatea de materie corespunzătoare A254 se mărește și eficiențele de reducere ale acestora cresc până la 60%.

Se observă o eficiență mai mare de reducere a A254 în cazul utilizării PCBA, decât eficiența de reducere a A254 în cazul utilizării sulfatului de aluminiu. Pentru unele probe tratate, ca de exemplu cele corespunzătoare sursei de apă A4, eficiența de reducere a A254 la utilizare PCBA crește cu 10% iar în probele tratate, corespunzătoare sursei de apă A2, cu 40% față de A254 din probele tratate cu doze

optime de sulfat de aluminiu. În cazul probelor tratate, corespunzătoare surselor de apă A3 și A6, reducerile materiei organice corespunzătoare A254 sunt pentru ambii agenți de coagulare de 50-60%.

Toamna, când încărcarea surselor de apă cu compuși A254 este de 2-3 ori mai mare decât cea corespunzătoare unei veri secetoase, eficiența de reducere a absorbției în probele tratate ajunge până la 68-78%. Iarna eficiența de reducere ajunge la 70%. Primăvara timpurie când acumulările de MON din natură se diminuează, eficiențele de reducere sunt mai mici doar de 30-40%. Odată cu încălzirea vremii și intensificarea procesului de humidificare crește concentrația compușilor A254 din sursele de apă așa precum se constată la sursa A13 și eficiențele de reducere a acestor compuși cresc și ele la 80%. În general se evidențiază în sursele de apă valori pentru A254 mai mici de $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

Eficiențele de reducere sunt de 40-50% iar în cazul în care sursele de apă prezintă valori mai mari pentru parametrul A254 cuprinse între $0,1-0,2 \text{ cm}^{-1}$, eficiențele de reducere au fost de 50-80%.

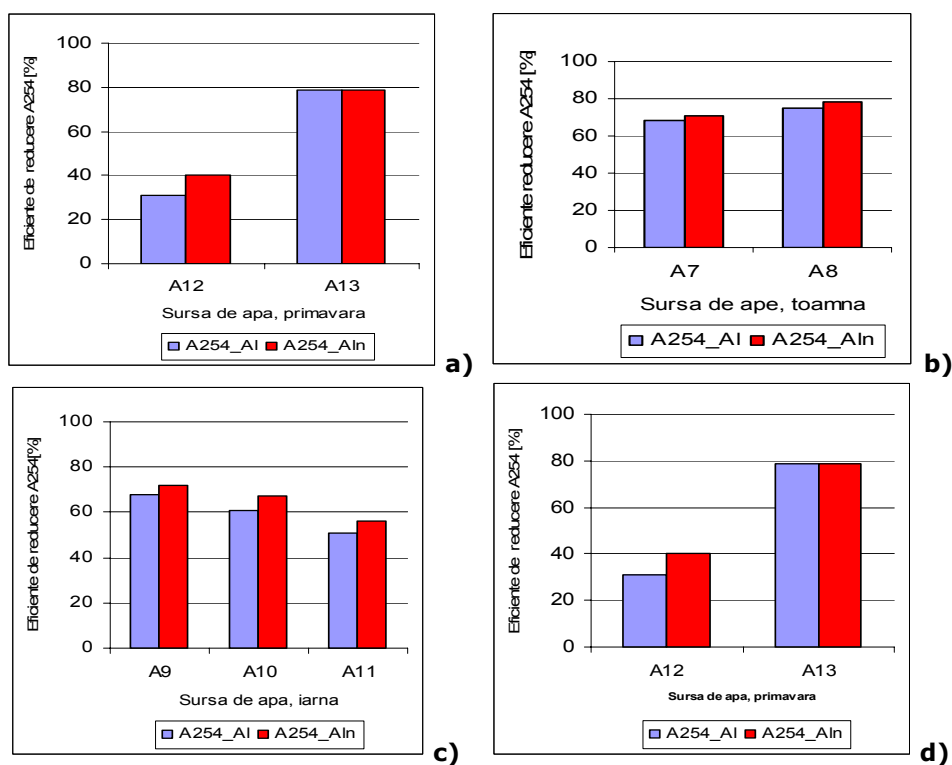


Figura 6.50. Eficiența de reducere A254 din probe tratate, cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** perioada de vară, **b)** perioada de toamnă, **c)** perioada de iarnă, **d)** perioada de primăvară.

În figura 6.51. sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere pentru parametrul A280, obținute la probele tratate cu cei doi agenți de coagulare. Eficiențele de reducere pentru compușii corespunzători A280 obținute în probele tratate cu doze optime sunt în general similare cu eficiențele de reducere obținute la probele tratate, pentru compuși A284. Deoarece eficiențele de reducere pentru

aceste fracțiuni ale MON sunt similare în probele tratate, ponderea se datorează materiei organice reactive A280, ea va fi prezentă în aceeași proporție ca în apele brute, reprezentând cca. 80% din A254.

Din analiza comparativă a eficiențelor de reducere a fracțiunii A280 în probele tratate, provenite din surse prelevate în perioada de vară, se observă că în cazul surselor A3 și A4 acestea se ridică până la 73% față de A280 inițial (vezi figura 6.51.a). În probele tratate, provenite din sursele prelevate în perioada de toamnă, eficiențele de reducere a fracțiunii A280 se situează în intervalul 65-73% față de A280 din apele brute (vezi figura 6.51.b). Eficiențele de reducere obținute în probele tratate, provenite din apele brute prelevate vara, sunt similare cu eficiențele de reducere ale probelor de vară tratate cu doze optime. Eficiențele de reducere a fracțiunii A280 cresc puțin în probele tratate, prelevate în perioada de iarnă la 60-80%, cum se observă din figura 6.51.c. Compoziția fracțiunii A280, caracteristică perioadei de primăvară timpurie, va afecta eficiențele de reducere a acesteia în probele tratate, corespunzătoare surselor de apă A11-A12. Eficiențele de reducere A280 se situează într-un domeniu mai scăzut de 50-60%. Încălzirea vremii va determina și modificarea compoziției MON, respectiv A280, pentru care se vor înregistra eficiențe de reducere, în probele tratate, până la 80% față de A280 din apele inițiale (vezi figura 6.51.d).

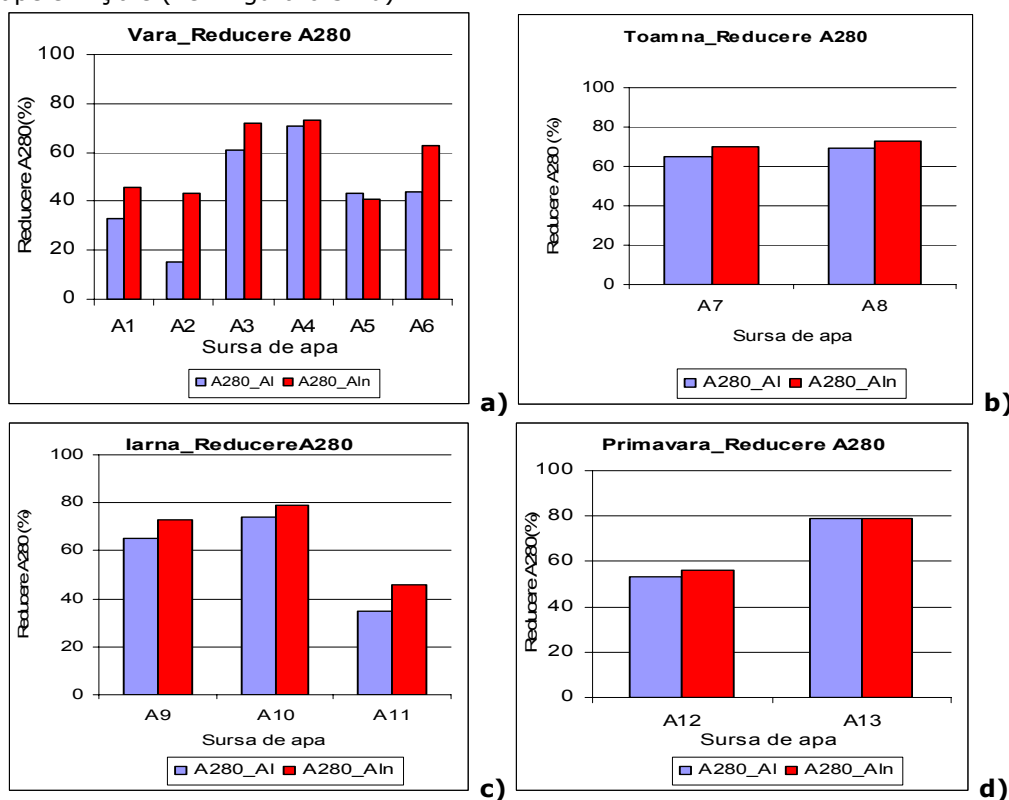


Figura 6.51. Eficiența de reducere A280 din probe tratate, cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** perioada de vară, **b)** perioada de toamnă, **c)** perioada de iarnă, **d)** perioada de primăvară.

În graficele din figura 6.52 sunt prezentate reducerile A365 obținute în probele tratate, grupate în patru categorii de ape, în funcție de intervalul de timp în care s-au prelevat probele: figura 6.52.a prezintă comparativ grafice cu eficiențele de reducere obținute în probele tratate, provenite din prelevările din vară; figura 6.52.b prezintă grafice cu eficiențele de reducere obținute în probele tratate, provenite din prelevările din toamnă, iar în graficele din figurile 6.52.c și 6.52.d sunt prezentate eficiențele de reducere obținute în probele provenite din prelevările din iarnă, respectiv primăvară.

În general, eficiența de reducere a compușilor din această fracțiune A365 este mai mare decât eficiența de reducere a fracțiunilor A254 și A280.

Se observă din figură că eficiența de reducere obținută în probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA, provenite din sursele de ape A3 și A4, prelevate în timpul verii, după ploi torențiale și care prezintă o încărcare mare în compuși A365, ajunge la 70-80% față de A365 inițial. Eficiența de reducere a fracțiunii A365 din probele tratate este mai mare decât eficiența de reducere care a fost obținută în probele tratate pentru compușii A254, respectiv A280.

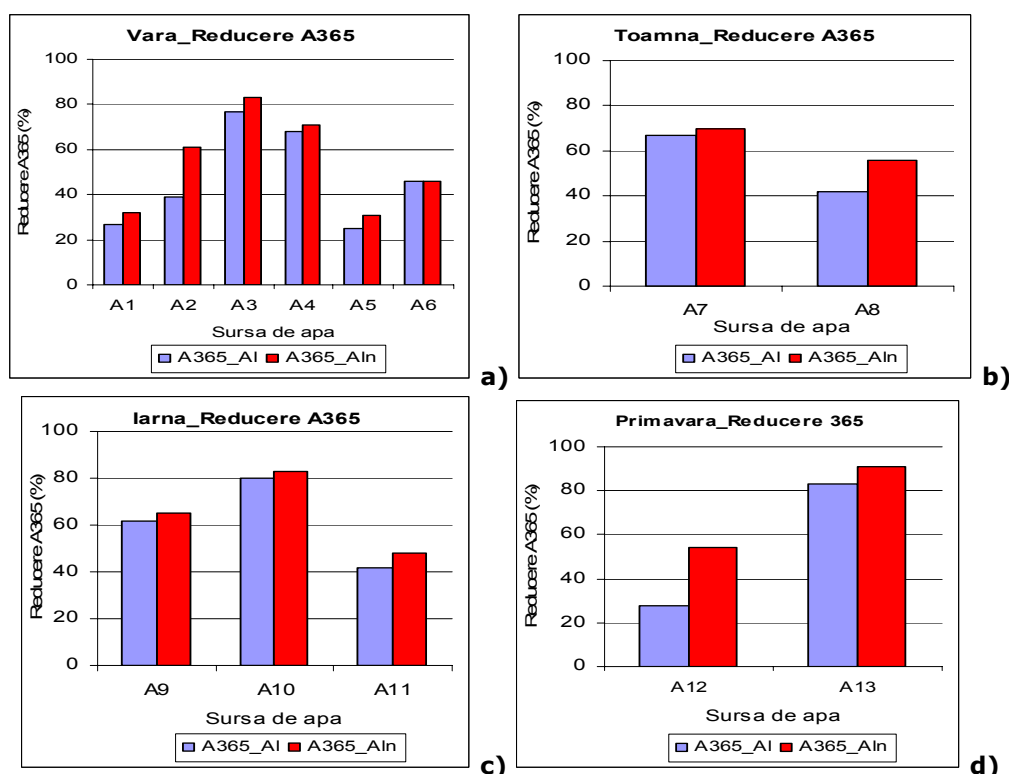


Figura 6.52 Eficiența de reducere A365 din probe tratate, cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** perioada de vară, **b)** perioada de toamnă, **c)** perioada de iarnă, **d)** perioada de primăvară

În cazul probelor tratate, provenite din sursele de apă A5 și A6, prelevate în timpul perioadei de secetă a verii, eficiența de reducere A365 este similară cu eficiența de reducere determinată pentru parametrul A254 din apele respective, față

de valorile din apa brută. Se observă, însă, că fracțiunea MON, respectiv A365, prezintă în apele de vară, prezintă eficiențe de reducere mai mari în probele tratate cu PCBA, de până la 20% față de eficiența de reducere obținută în probele tratate cu sulfat de aluminiu.

Fracțiunea A365 prezintă în apele prelevate toamna are un caracter mai accentuat hidrofili și, de aceea, eficiența reducerii este mai mică decât cea așteptată pentru această fracțiune. Eficiența de reducere se situează în probele tratate însă la nivelul eficienței de reducere a fracțiunilor A254 și A280 din sursa respectivă. O situație similară este înregistrată și în perioada de iarnă. Primăvara se remarcă faptul că sursele de apă au încărcare MON, respectiv A365, mare. Eficiența de reducere obținută în probele tratate, provenite din sursa de apă A13, se situează între 80-90% față de valoarea A365 din apa brută. Se observă din figura 6.52.c că limita superioară a intervalului menționat pentru eficiența de reducere A365, corespunde utilizării agentului de coagulare PCBA.

În concluzie, se poate spune că sursele de apă cu încărcare mare reprezentată prin fracțiunea A254, A280 și A365 vor prezenta în probele tratate eficiențe de reducere mai mari ale acestor fracțiuni decât eficiențele de reducere obținute în probele tratate, provenite din sursele de apă ce prezintă încărcări mai mici. Pentru parametrii spectrofotometrici, în cazul utilizării PCBA, se pot observa majorări ale eficiențelor de reducere pentru fracțiunea A254 cu până la 10% față de eficiențele de reducere obținute în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu. Pentru fracțiunea A280, mărirea eficienței de reducere în probele tratate cu PCBA a fost cu 10-20% VS eficiențele de reducere obținute în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu. În cazul fracțiunii A365, majorarea eficiențelor de reducere obținute în probele tratate cu doze optime PCBA, depinde de compoziția acestei fracțiuni și ea poate varia într-un domeniu larg de 15-25%, mai mare decât eficiențele de reducere obținute în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu.

Raportul absorbanțelor A254/A280 este prezentat în figurile 6.53.a-d.

Se observă că valoarea raportului A254/ A280 în probele tratate provenite din surse de apă prelevate pe perioada verii este apropiat de valoarea 1. Acest aspect este corelat cu prezenta în probele tratate a unei cantități mari preponderente de compuși care sunt considerați precursori ai THM. De asemenea se observă din figură că în cazul utilizării PCBA ca agent de coagulare în 50% din cazuri valoarea acestui raport crește apropiindu-se de valoarea 2. Acest aspect este legat de faptul că ponderea compușilor A280 în probele tratate scade față de ponderea din apele brute (vezi figura 6.53.a). Analiza raportului A254/ A280 din probe tratate provenite din surse de apă prelevate pe perioada de toamnă arată că valoarea acestuia este apropiată de 1 în toate cazurile. Eficiențele de reducere a fracțiunii A254 și A280 determinate în probe tratate sunt similare. Valoarea raportului A254/ A280 pentru surse de apă brută și probele tratate este cuprinsă în același interval. Analiza valorilor raportului A254/ A280 determinat în probe tratate provenite din surse de apă prelevate iarna demonstrează că acesta tinde de această dată spre valoare 2. În acest caz are loc o eliminare avansată a fracțiunii A280 față de A254.

Primăvara valoarea raportului A254/ A280 variază în funcție de încărcarea totală inițială a sursei de apă și de ponderea celor două fracțiuni A254 și A280, dar și cu tipul de agent de coagulare.

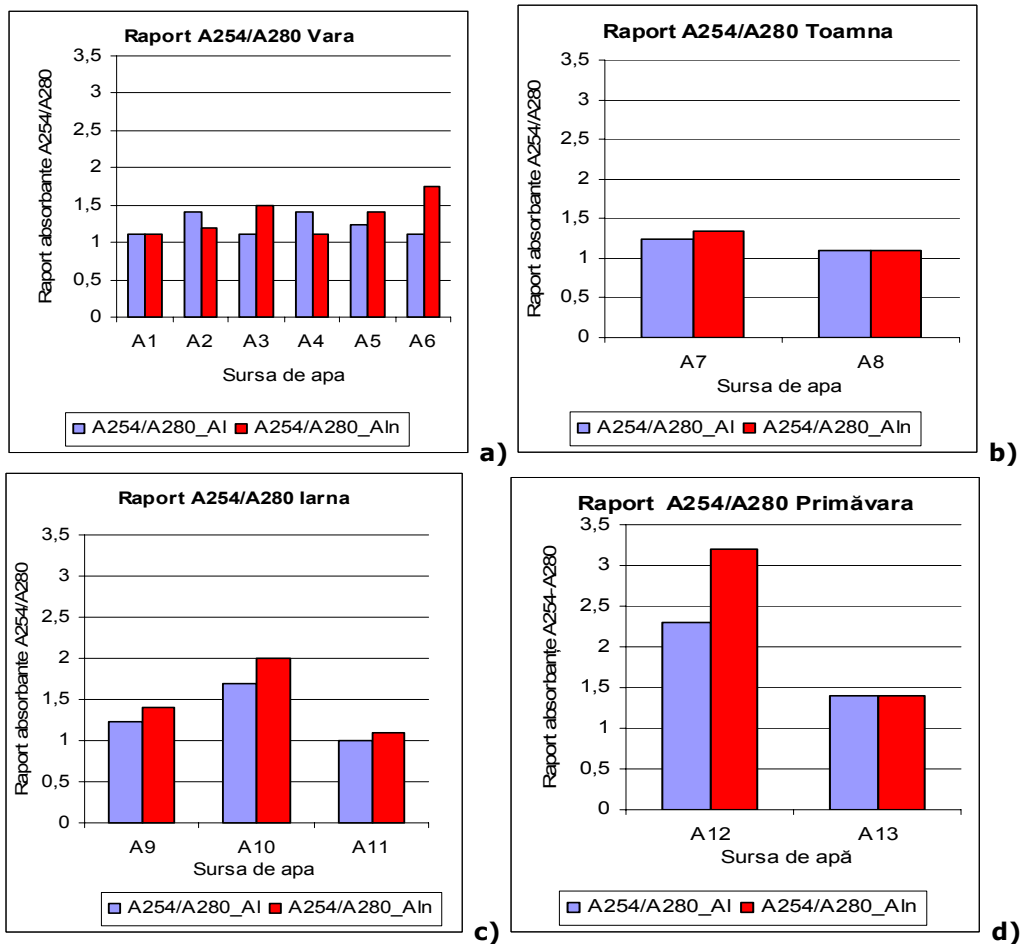


Figura 6.53. Variația raportului A254/A280 din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** perioada de vară, **b)** perioada de toamnă, **c)** perioada de iarnă, **d)** perioada de primăvară.

Raportul poate fi egal cu 3 la probele tratate cu doze optime de PCBA în cazul sursei de apă A12 sau poate fi apropiat de 1 așa cum se constată în cazul probele tratate, corespunzătoare sursei A13. Utilizarea PCBA a determinat în probele tratate, corespunzătoare sursei de apă A12 o eficiență de reducere mai mare a fracțiunii A280 decât a fracțiunii A254 (vezi figura 6.53.d).

În graficele din figura 6.54 sunt prezentate reducerile A365 obținute în probele tratate, grupate în patru categorii de ape în funcție de intervalul de timp în care s-au prelevat probele: figura 6.54 a prezintă comparativ grafice cu eficiențele de reducere obținute în probele tratate, provenite din prelevările din vară; figura 6.54.b prezintă grafice cu eficiențele de reducere obținute în probele tratate, provenite din prelevările din toamnă, iar în graficele din figurile 6.54.c și 6.54.d sunt prezentate grafice cu eficiențele de reducere obținute în probele provenite din prelevările din iarnă, respectiv primăvară.

Valoarea raportului A254/A365 crește pentru o apă, în general, de 2-3 ori față de valoarea raportului A254/A280. Ponderea fracțiunii A365 este mult mai

redușă din totalul MON, fracțiunea A254, față de ponderea fracțiunii A280 din total. Se observă din figura 6.54 că valoarea raportului A254/A365 variază pentru probele tratate. De exemplu, în probele tratate, provenite din unele surse de ape prelevate vara, iarna și primăvara, când eficiențele de reducere a fracțiunii A365 sunt mari, valoarea raportului crește, peste 80% (vezi figura 6.53). O eficiență de reducere mare a fracțiunii A365 care a fost obținută în probele tratate cu doza optimă de PCBA de până la 90%, a determinat ca raportul A254/A365 să crească foarte mult, atingând valoarea de 7,33 la utilizarea sulfatului de aluminiu și o valoare de 2 ori mai mare la utilizarea PCBA.

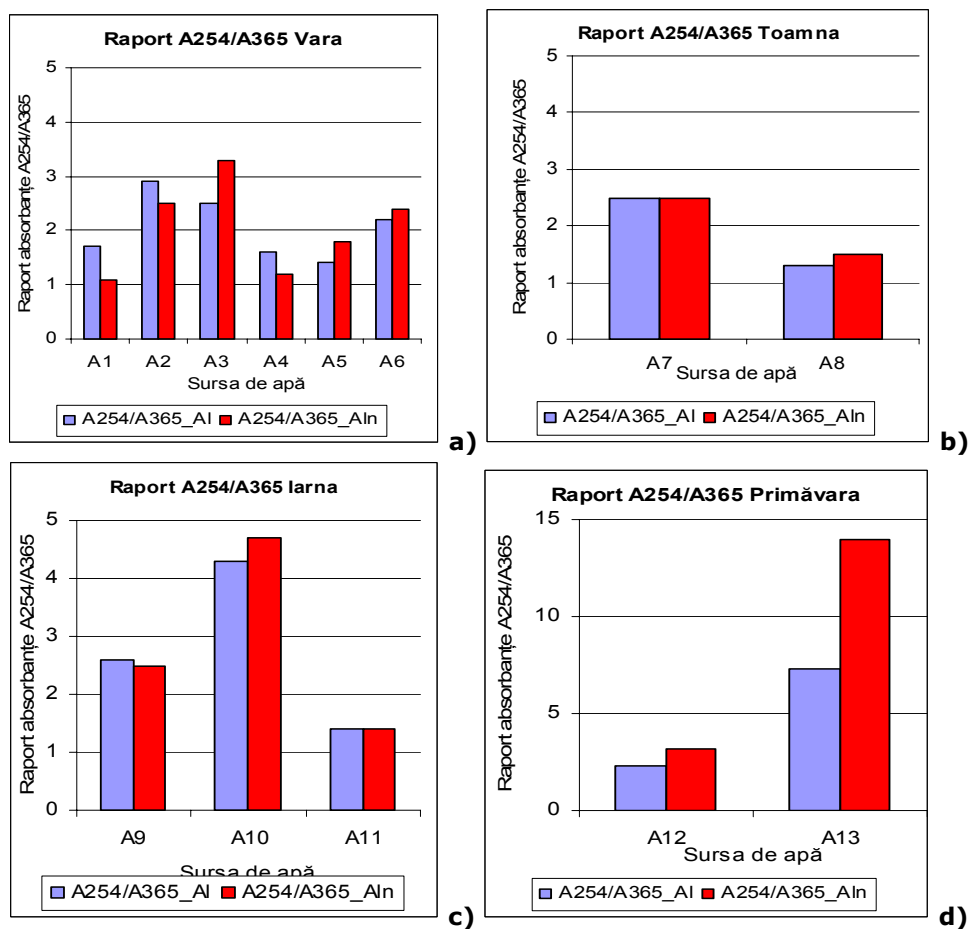


Figura 6.54 Variația raportului A254/A365 din probe tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** perioada de vară, **b)** perioada de toamnă, **c)** perioada de iarnă, **d)** perioada de primăvară.

Se menționează că, odată cu venirea toamnei, concentrațiile inițiale cresc pentru toți parametrii spectrofotometrici A254-A436, de 2-3 ori. Valorile rămân crescute și în perioada de iarnă și se datorează zestrei acumulate în perioada umedă și caldă de sfârșit de vară, început de toamnă. Primăvara devreme, când zestrea de materie MON se diminuează, parametrii de control spectrofotometric vor avea valori reduse iar în perioada de primăvară avansată ele vor crește.

Un parametru de control al eficienței de reducere a DOC este valoarea absorbantei specifice din apele tratate. Parametrul SUVA este utilizat și pentru estimarea performanței etapei de coagulare prin valoarea lui absolută. În literatură se indică pentru SUVA, la probele tratate cu doză optimă, valori ≤ 2 . În figura 6.55 sunt prezentate valorile SUVA din probele tratate.

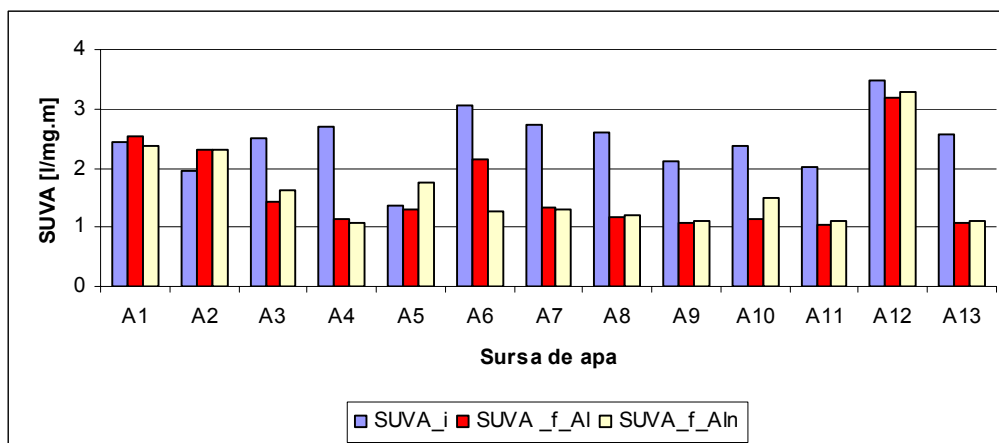


Figura 6.55. Variația absorbantei specifice SUVA în probe tratate cu doză optimă de sulfat de aluminiu și PCBA vs. SUVA inițial din surse de apă.

Se observă că valorile SUVA din probele tratate cu cei doi agenți de coagulare sunt cuprinse în domeniul 1,04 – 2,0 și se încadrează în estimările date de literatura de specialitate. În cazul probelor tratate, corespunzătoare sursei de apă A12, valoarea SUVA a probelor tratate cu doză optimă depășește valorile prescrise, dar pentru a aprecia corect eficiența coagulării nu este suficientă abordarea unui singur parametru, precum SUVA apă tratată. Trebuie consultate și tabelele care prezintă concentrațiile reziduale DOC și A254 care stau la baza calculului SUVA. Se amintește că SUVA inițial al sursei de apă A12 are valoarea 3,48. Eficiențele de reducere DOC și A254 în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu sunt apropiate: 35,3% DOC, respectiv 31,4%, iar în probele tratate cu doze optime de PCBA s-au obținut eficiențe de reducere DOC de 36,7% și A254 de 40,0%. Așadar, în acest caz, valoarea mare SUVA a apei tratate poate motiva și valorile mari reziduale în probele tratate corelate cu eficiențe de reducere DOC și A254.

6.3.6. Aluminiu rezidual

Materiile organice naturale pot forma complecși stabili cu aluminiul, dar efectul lor asupra aluminiului rezidual din apa tratată depinde de concentrația și compoziția acestora din apa brută și de eficiența de reducere a acestora în procesul de coagulare.

Concentrația aluminiului din probele tratate este variabilă reflectând diferențele dintre concentrația aluminiului din apa brută și metodele care se utilizează pentru îndepărtarea turbidității. Folosirea coagulanților clasici pe bază de

aluminii în tratarea apei poate duce la creșterea concentrației acestuia în apa tratată, afectând calitatea apei la consumator.

Concentrația aluminului din probele tratate cu agent de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA este diferită și poate fi atribuită cantității și concentrației speciilor active de aluminiu care acționează asupra MON și turbidității. O parte din ionii de aluminiu introduși sunt transformați în formă solidă (precipitat de hidroxid de aluminiu, specii polimere condensate cu rol principal în procesul de complexare, adsorbție, coprecipitare). Speciile polimerizate, componente principale ale PCBA, determină un proces mai intens de coprecipitare care antrenează atât aluminiu cât și compușii MON.

EPA recomandă un nivel maxim al aluminului în apa potabilă cuprins între 0,05 – 0,2 mg/l (Federal Register, 1991).

În graficul din figura 6.56 sunt prezentate cantitățile de aluminiu rezidual determinate în probele tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu și PCBA

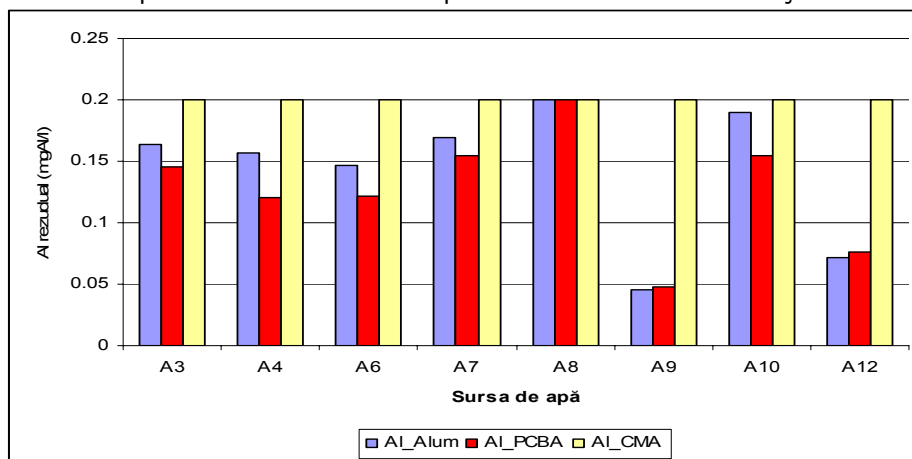


Figura 6.56. Cantitatea de aluminiu rezidual în probele tratate obținute prin aplicarea dozei optime de sulfat de aluminiu și PCBA vs. concentrația maximă admisă.

Concentrația de aluminiu rezidual în probele tratate, obținute prin aplicarea dozei optime de sulfat de aluminiu, poate fi egală cu concentrația de aluminiu rezidual în probele tratate, obținute prin aplicarea dozei optime PCBA, de exemplu, sursa de apă A8 poate fi mai redusă cu 5% decât la aplicarea dozei optime PCBA, așa precum se observă din figură pentru sursele de apă A9 și A12. Se constată în majoritatea cazurilor că în probele tratate, obținute prin aplicarea dozei optime PCBA, concentrația de aluminiu rezidual este cu până la 26% mai mică decât concentrația de aluminiu rezidual în probele tratate obținute prin aplicarea dozei optime de sulfat de aluminiu.

6.3.7. Concluzii parțiale

1. Sursele de apă studiate prezintă caracteristici variate, determinate de regimul climatic și de nivelul de precipitații. Apele prezintă sisteme de suspensii fine și coloidale diferite, cuprinse în domeniul 12,5-120 NTU și o cantitate variabilă de substanțe organice dizolvate, cuprinse în domeniul DOC=2,22-8,05 mgC/l, care

influențează puternic doza optimă de agent de coagulare. DOC este prezent în cantități mari, raportul DOC/TOC este cuprins în domeniul 0,7-0,9. Compușii care absorb la lungimea de undă 280nm, definiți prin A280 au pondere mare din totalul de compuși A254, așa cum arată raportul A254/A280 care este cuprins în intervalul relativ restrâns 1,1-1,4. Ponderele compușilor cu caracter aromatic pronunțat definiți prin parametrul A365 diferă în funcție de sursa de apă; raportul A254/A365 este cuprins într-un domeniu mult mai larg: 1,37-5,88;

2. Pentru sursele de apă brută A3-A13, s-au stabilit doze optime de agenți de coagulare prin metoda Jar-Test. Acestea au fost cuprinse în domeniul 0,5 – 6,0 mgAl/l pentru agentul de coagulare sulfat de aluminiu, iar dozele optime de agent de coagulare PCBA au fost cuprinse în domeniul 0,5 – 5,1 mgAl/l;

3. Dozele optime de agent de coagulare PCBA sunt egale cu doza optimă de sulfat de aluminiu pentru 30% din cazurile studiate și reduse cu 15-50% în celelalte surse de apă tratate.

4. Turbiditatea reziduală a probelor tratate cu dozele optime de PCBA și sulfat de aluminiu se află situate în limitele prescrise de normele în vigoare;

5. Culoarea reziduală, A436, în probele tratate cu sulfat de aluminiu, prezintă valori de două ori mai mari ale absorbției A436 decât valorile A436 rezidual din probele tratate cu doze optime de PCBA. Culoarea remanentă cea mai mare o au probele prelevate și tratate în sezonul rece. Probele tratate vor prezenta valori mai mari ale A436 rezidual când procesele de humidificare sunt intense, respectiv culoarea inițială a surselor de apă este intensă. Agentul de coagulare PCBA poate înlătura compușii colorați A436 cu o eficiență mai mare, de până la 50%, față de eficiențele obținute în cazul probelor tratate cu sulfat de aluminiu;

6. Agentul de coagulare PCBA determină în majoritatea probelor tratate cu doze optime o eficiență mai mare de reducere a substanțelor organice exprimate prin CCOMn, față de eficiențele de reducere obținute în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu. Cele mai mari eficiențe de reducere ale CCOMn au fost obținute pentru sursele de ape prelevate iarna și primăvara, perioade când apele brute au o mare încărcare de compuși, expresie a CCOMn.

7. Speciile prepolimerizate, componente ale agentului de coagulare PCBA au determinat obținerea unei eficiențe de reducere mai mare cu 10-13% a materiei organice exprimată prin TOC decât cea obținută în proba tratată cu sulfat de aluminiu în perioade dificile de iarnă. Pentru sursele de apă prelevate în perioada de vară, eficiența de reducere TOC este cu 26% mai mare decât cea obținută în proba tratată cu sulfat de aluminiu. Obținerea unei eficiențe mai mari la reducerea TOC din sursele de apă naturală când se utilizează specii prepolimerizate este evidentă și se datorează tipului și dimensiunii speciilor coagulante, cu acțiune mai largă asupra componentelor MON;

8. Din studiul spectrelor de absorbție obținute la variația dozei de agent de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, obținute pentru probele tratate, se stabilește că în unele cazuri doza optimă determinată pe baza valorilor prescrise prin parametrii convenționali este mai mare decât cea care corespunde unor valori minime ale încărcării cu MON, corespunzătoare parametrilor spectroscopici. Proba tratată, corespunzătoare acestei doze pentru care se trasează spectrele de absorbție, este filtrată, operație prin care din probă se elimină particulele fine și coloidale responsabile de turbiditatea reziduală din probă. Spectrele de absorbție din probele tratate demonstrează că utilizarea PCBA la doze optime mai mici decât dozele optime de sulfat aluminiu, au determinat obținerea unui supernatant cu caracteristici superioare celor obținute la utilizarea agentului clasic.

9. Compoziția MON din sursele de apă și eficiențele de reducere DOC se pot estima pe baza valorilor inițiale ale absorbantei specifice SUVA:

- $SUVA=2-4$ l/mg·m: MON se caracterizează prin compuși organici cu caracter hidrofil/hidrofob și, potrivit estimărilor, pot prezenta eficiențe de reducere DOC situate în domeniul 25-50%. Cu o singură excepție, eficiențele de reducere DOC în cazul utilizării sulfatului de aluminiu se situează în domeniul 25-50%. La utilizarea agentului de coagulare PCBA, la doza optimă, se obțin eficiențe în domeniul estimat în toate cazurile.

- $SUVA < 2$ l/mg·m: MON se caracterizează prin compuși organici cu caracter hidrofil și eficiențe de reducere $DOC < 25\%$. Eficiențele de reducere DOC în cazul utilizării sulfatului de aluminiu se situează la limite inferioare celor estimate, iar utilizarea de PCBA a determinat mărirea eficienței de reducere DOC, care depășește și maximum estimat chiar pentru ape caracterizate de $SUVA=2-4$ l/mg·m.

10. Valorile SUVA din probele tratate cu cei doi agenți de coagulare sunt cuprinse în domeniul 1,04-2,0 l/mg·m și se încadrează în estimările date de literatura de specialitate. În cazul în care valoarea SUVA a probelor tratate cu doza optimă depășește valorile prescrise, nu este suficientă abordarea unui singur parametru pentru a caracteriza performanțele procesului de coagulare. Rezultatele trebuie corelate cu valorile DOC și A254 rezidual care stau la baza calculului SUVA.

11. Eficiențele de reducere ale valorilor parametrilor spectrofotometrici sunt puternic influențate de compoziția și concentrația fracțiunilor MON datorate:

- intensității proceselor de humidificare a materiei,
- natura materiei ca intră în procesele de humidificare,
- regimul hidroclimatic al bazinului hidrografic și
- acumulările de materie humică în zone alotrofe și autotrofe.

Toamna, concentrațiile inițiale cresc pentru toți parametrii spectrofotometrici A254-A436 de 2-3 ori. Valorile rămân neduse și în perioada de iarnă și se datorează zestrei acumulate în perioada umedă și caldă de sfârșit de vară, început de toamnă. Primăvara devreme, când zestrea de materie MON se diminuează, parametrii de control spectrofotometric vor avea valori reduse, urmând ca apoi ciclul să se reia.

12. Sursele de apă cu încărcare organică mare reprezentată prin fracțiunile A254, A280 și A365 vor prezenta în probele tratate eficiențe de reducere mai mari ale acestor fracțiuni decât eficiențele de reducere obținute în probele tratate provenite din sursele de apă ce prezintă încărcări mai mici. În cazul utilizării PCBA, se pot observa creșteri ale eficienței de reducere pentru fracțiunea A254 cu până la 10% față de eficiențele de reducere obținute în probele tratate cu dozele optime de sulfat de aluminiu; pentru fracțiunea A280, mărirea eficienței de reducere în probele tratate cu PCBA a fost cu 10-20%, iar în cazul fracțiunii A365 creșterea eficiențelor de reducere obținute în probele tratate cu doze optime PCBA depinde de compoziția acestei fracțiuni și ea poate varia într-un domeniu larg de 15-25%.

13. Valoarea raportului A254/A280 în probele tratate cu sulfat de aluminiu este apropiată de 1, indicând prezența unei cantități mari, preponderente de compuși care sunt considerați precursori ai THM. Utilizarea PCBA ca agent de coagulare a determinat ca raportul parametrilor A254/A280 să tindă spre valoarea 2, în 50% din cazuri. Ponderea fracțiunii A365 în probele tratate este mult mai redusă din totalul MON ca expresie a A254. O eficiență de reducere mare a fracțiunii A365 care a fost obținută în probele tratate cu doza optimă PCBA de până la 90% a determinat ca raportul A254/A365 să crească foarte mult, atingând valoarea de 7,33 la utilizarea sulfatului de aluminiu și o valoare de două ori mai mare la utilizarea PCBA.

14. Odată cu mărirea lungimii de undă corespunzătoare parametrilor A254, A280 și A365 crește gradul de corelare a dozei optime de PCBA cu absorbanta. S-a stabilit o dependență direct proporțională între doza optimă de agent de coagulare PCBA și parametrul A365, care corespunde fracțiunii de compuși MON cu un grad de condensare mai avansat, mase moleculare mai mari și cu caracter preponderent hidrofob, caracterizată prin factorul de corelare $R^2=0,8522$.

15. În majoritatea cazurilor, în probele tratate, obținute prin aplicarea dozei optime de PCBA, concentrația de aluminiu rezidual este cu până la 26% mai mică decât concentrația de aluminiu rezidual în probele tratate obținute prin aplicarea dozei optime de sulfat de aluminiu.

6.4. Studii comparative privind aplicarea procesului de coagulare cu agenți de coagulare pe bază de fier pe surse de apă naturală

Studiile experimentale efectuate pe apele naturale cu utilizarea unor agenți de coagulare pe bază de fier pentru apele destinate consumului uman s-au efectuat pe două surse A2 și A6.

Caracteristicile apelor naturale sunt prezentate în capitolul 5.2.2. Apele inițiale au turbiditatea cuprinsă între 15-20 NTU. Oxidabilitatea exprimată prin CCOMn este cuprinsă în domeniul 3,09-3,52 mgO₂/l. Parametrul culoare A436 este cuprins în domeniul 0,0082-0,0127 cm⁻¹, TOC inițial pentru cele două ape este cuprins în domeniul 3,09-3,60 mgC/l. Se observă că valorile pentru parametrii indicatori CCOMn, TOC, din apele netratate, sunt mici. Apele studiate sunt prelevate în timpul verii după o perioadă mare de secetă, urmată de ploi de vară de scurtă durată. Încărcarea acestei ape este formată din suspensii fine, sisteme coloidale de natură organică și anorganică și din substanțe organice dizolvate. Cantitatea de compuși organici dizolvați este preponderentă, raportul DOC/TOC este cuprins în domeniul 0,72-0,8. Valorile acestui raport se corelează cu prezența unei cantități importante de materie aflată sub formă de sisteme coloidale și suspensii fine exprimate de turbiditate. Raportul este mai scăzut față de valorile obișnuite determinate pe parcursul anului care sunt cuprinse, în general, în domeniul 0,8-0,9.

Parametrul A254 are valoarea cuprinsă în intervalul 0,057-0,068 cm⁻¹. Fracțiunea de compuși organici mai reactivi, corespunzătoare parametrului A280, respectiv fracțiunea de compuși organici estimați ca precursori ai THM și HAA, este cuprinsă în intervalul 0,0296-0,035 cm⁻¹ care reprezintă în jur de 80% din A254, pentru ambele ape. Pondere mare a fracțiunii A280 este evaluată rapid prin raportul A254/A280 care în acest caz are valori cuprinse în domeniul de 1,24-1,26. Fracțiunea de compuși cu masă moleculară mai mare și caracter aromatic puternic, A365 este cuprinsă în intervalul 0,0296-0,035 cm⁻¹. Raportul A254/A365 are pentru cele două ape studiate valori în domeniul 1,92-1,94. Din valoarea acestui raport rezultă că materia organică cu funcțiuni, cu caracter aromatic, are o pondere mai mică din totalul A254 decât compușii estimați ca precursori ai THM și HAA.

6.4.1. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare

Stabilirea dozelor optime de agenți de coagulare se efectuează prin metoda Jar Test. Condițiile pentru selectarea dozei optime sunt reglementate de standardele în vigoare pentru turbiditate, CCOMn și culoare.

Agenți de coagulare pe bază de fier utilizați sunt: o sare prepolimerizată, PCBF, un agent mixt de coagulare compus din amestecul a două săruri prepolimerizate de fier și aluminiu PCBF (1parte) și PCBA (2parti), precum și agent mixt de coagulare cu adaos de tuf vulcanic indigen, modificat. Valorile parametrilor indicatori, caracteristici probelor tratate cu doze optime sunt prezentate în tabelul 6.25.a pentru apa A2 și tabelul 6.26.a pentru apa A6. În tabele sunt prezentate valorile parametrilor indicatori convenționali: turbiditate, pH, oxidabilitate (CCOMn), culoare (A436), TOC și cantitatea de metal rezidual, a parametrilor indicatori neconvenționali DOC, A254, A280, A365, absorbanta specifică SUVA, precum și a parametrilor indicatori auxiliari exprimați prin rapoartele DOC/TOC, A254/A280 și A254/A365.

Tabelul 6.25.a Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test, de determinare a dozei optime PCBF, agent mixt și agent mixt cu adaos de Tuf-Aln, pentru sursa de apă A2,

Nr. crt.	Parametri indicatori	Tipul de agent de coagulare		
		PCBF	PCBA +PCBF	PCBA +PCBF+Tuf-Aln
	Doza optimă [mg Me/l]	1,6 DO	1,6 DO	1,5 DO
Parametrii indicatori convenționali				
1	Turbiditatea [NTU]	2,0	2,0	1,8
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	2,56	2,4	2,0
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,011	0,009	0,002
4	TOC [mgC/l]	2,86	2,36	2,16
5	Al rezidual [mgAl/l]	-	-	-
6	Fe rezidual [mgFe/l]	0,120	0,096	0,085
Parametrii indicatori neconvenționali				
7	DOC [mgC/l]	2,78	2,28	2,09
8	A254 [cm ⁻¹]	0,05	0,050	0,04
9	A280 [cm ⁻¹]	0,04	0,04	0,03
10	A365 [cm ⁻¹]	0,023	0,023	0,013
11	SUVA [l/mg·m]	1,79	2,19	1,91
Parametrii indicatori auxiliari				
12	DOC/TOC	0,97	0,97	0,97
13	A254/A280	1,25	1,23	1,33
14	A254/A365	2,2	2,2	3,1

Tabelul 6.25.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității în probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier PCBF, agent mixt și agent mixt cu adaos de Tuf-Aln, pentru sursa de apă A2.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Tipul de agent de coagulare		
		PCBF _e	PCBA +PCBF	PCBA + PCBF+Tuf-Aln
	Doza optimă [mg Me/l]	1,6 DO	1,6 DO	1,5 DO
Parametrii indicatori convenționali				
1	Turbiditate	87,5	87,5	88,75
2	CCO Mn	26,8	31,8	43,2
3	A436	13,4	29,1	84,3
4	TOC	20,5	34,4	40,0
Parametrii indicatori neconvenționali				
5	DOC	5,4	22,4	28,9
6	A254	12,3	12,3	29,8
7	A280	13,0	13,0	34,7
8	A365	22,3	22,3	55,8

În tabelul 6.25.b sunt prezentate eficiențele de reducere ale încărcării organice obținute în apele tratate din sursa A2, prin utilizarea dozelor optime a celor 3 agenți de coagulare pe bază de fier pentru parametrii indicatori convenționali și neconvenționali. În tabelul 6.26.b sunt prezentate eficiențele de reducere pentru indicatorii menționați în probele tratate din sursa A6.

În figura 6.57. sunt prezentate comparativ dozele optime determinate pentru apele tratate cu cei trei agenți de coagulare pe bază de fier comparativ cu doza optimă determinată pentru agentul clasic sulfat de aluminiu: figura 6.57.a la probele tratate din apa A2, iar figura 6.57.b la probele tratate din apa A6.

Se observă din figura 6.57.a că, în cazul apei A2, doza optimă de agent de coagulare PCBF este egală cu doza optimă de agent de coagulare mixt și este mai mică decât cea de sulfat de aluminiu, cu 20%. Adaosul de tuf vulcanic modificat la doza optimă de agent mixt de coagulare a determinat o reducere suplimentară a dozei optime de metal cu până la 24% față de cea de sulfat de aluminiu. În cazul apei A6 se observă că dozele optime de PCBF și agent de coagulare mixt sunt egale cu cea de sulfat de aluminiu. Utilizarea de tuf vulcanic modificat ca adaos la agentul mixt de coagulare a determinat scăderea dozei optime cu 16% față de cele determinate pentru ceilalți agenți de coagulare prezentați în figura 6.57.b.

Cu toate că cele două ape studiate au caracteristici situate într-un domeniu foarte restrâns, dozele optime stabilite diferă, apa A6 necesită cantități de agent de coagulare de 10 ori mai mari. Acest aspect poate fi corelat mai puțin cu cantitatea de materie fină, turbiditatea, dar se pare că este motivat de natura MON dizolvată.

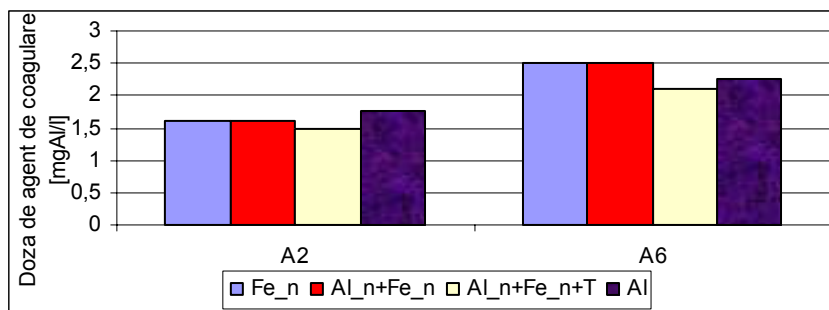


Figura 6.57. Variația dozilor optime de agenți de coagulare pe bază de Fe vs. doza optimă de sulfat de aluminiu

Tabelul 6.26.a Caracteristicile probelor tratate, obținute prin aplicarea metodei Jar Test, de determinare a dozei optime PCBF, agent mixt și agent mixt cu adaos de Tuf-Aln, pentru sursa de apă A6.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare		
		PCBF	PCBA +PCBF	PCBA + PCBF+Tuf-Aln
	Doza optimă [mg Me/l]	2,5	2,5	2,1
Parametrii indicatori convenționali				
1	Turbiditatea [NTU]	3,0	1,8	2,02
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	2,39	2,12	2,02
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,02	0,015	0,002
4	TOC [mgC/l]	2,85	2,3	2,01
5	Al rezidual [mgAl/l]	-	0,075	0,022
6	Fe rezidual [mgFe/l]	0,149	0,114	0,045
Parametrii indicatori neconvenționali				
7	DOC [mgC/l]	1,9	1,8	1,5
8	A254 [cm ⁻¹]	0,036	0,033	0,015
9	A280 [cm ⁻¹]	0,021	0,020	0,012
10	A365 [cm ⁻¹]	0,019	0,020	0,009
11	SUVA [l/mg·m]	1,89	1,33	1,0
Parametrii indicatori auxiliari				
12	DOC/TOC	0,66	0,78	0,75
13	A 254/A280	1,71	1,55	1,15
14	A 254/A365	1,89	1,55	1,67

Tabelul 6.26.b. Eficiențe de reducere a încărcării MON și a turbidității în probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier PCBF, agent mixt și agent mixt + Tuf-Aln, pentru sursa de apă A6

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Tipul de agent de coagulare		
		PCBF	PCBA +PCBF	PCBA + PCBF+Tuf-Aln
	Doza optimă [mg Me/l]	2,5	2,5	2,1
Parametrii indicatori convenționali				
1	Turbiditate	87,5	87,5	89,5
2	CCOMn	9,8	20,0	23,7
3	A436	75,0	81,7	97,5
4	TOC	7,8	25,5	35,3
Parametrii indicatori neconvenționali				
5	DOC	14,4	18,9	32,4
6	A254	47,1	51,4	79,4
7	A280	61,1	62,0	77,7
8	A365	31,6	27,9	67,6

6.4.2. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probele tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier

În figura 6.58.a sunt prezentate comparativ valorile absorbanțelor A436 (culoarea) din probele tratate cu cele trei tipuri de agenți de coagulare pe bază de fier față absorbanta obținută în proba optimă tratată cu sulfat de aluminiu: pentru apa A2 și pentru apa A6. Se observă din figură că valoarea absorbantei A436 crește la coagularea cu PCBF și cu agent mixt față de cea din proba tratată cu sulfat de aluminiu. Colorația acestor probe se poate constata și din analiza vizuală. Adaosul de tuf vulcanic modificat la agentul de coagulare mixt a determinat reduceri ale culorii față de toate variantele din experimentele realizate pentru sursa de apă A2 și pentru sursa de apă A6. Se constată că eficiențele de reducere pentru valorile parametrului A436 în probele tratate cu agent mixt și adaos de tuf vulcanic modificat față de apa tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu sunt cuprinse în domeniul 60-67% pentru cele două probe tratate. Utilizarea agenților de coagulare pe bază de fier, PCBF, și agentul mixt, determină în probele tratate o colorație galbenă care are diferite intensități datorate formării în etapa de coagulare a unor complecși colorați acizi humici-fier.

În figura 6.58.b sunt prezentate valorile oxidabilității reziduale, CCOMn determinată în probele optime, tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier comparativ cu valoarea oxidabilității reziduale determinată în proba tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu. Se observă că oxidabilitatea nu prezintă o eficiență de reducere mai mare în apele tratate cu doze optime de PCBF și de coagulant mixt, față de cea caracteristică apei tratate cu sulfat de aluminiu, așa după cum este de așteptat în cazul utilizării agenților de coagulare pe bază de fier.

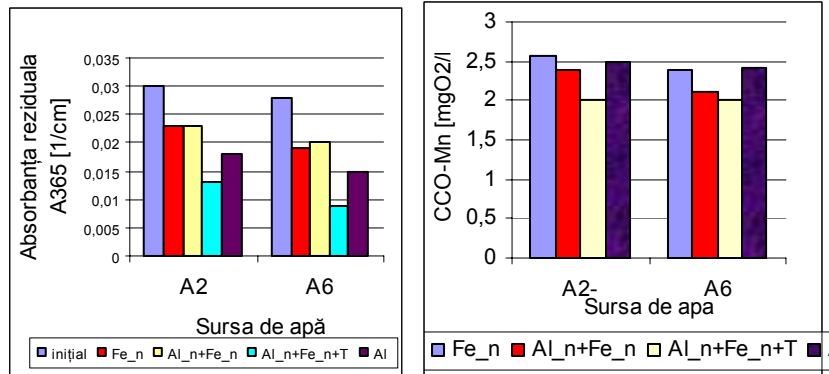


Figura 6.58. Variația parametrilor indicatori convenționali din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. doza optimă de sulfat de aluminiu, pentru sursele de apă A2, A6: **a)** A365, **b)** CCOMn

Adaosul de tuf vulcanic indigen modificat la agentul mixt de coagulare poate determina o reducere a oxidabilității reziduale din probele A2 și A6 tratate cu dozele optime din acest tip de coagulant față de oxidabilitatea reziduală din proba tratată cu sulfat de aluminiu cu 20-25%.

6.4.3. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier

În figura 6.59.a sunt prezentate comparativ valorile parametrului TOC din probele tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier față de cele obținute în cazul utilizării dozei optime de sulfat de aluminiu. Se observă din figură că agentul de coagulare PCBF și agentul mixt nu au determinat eficiențe mai bune de înlăturare a TOC din probele tratate, față de cele obținute la utilizarea sulfatului de aluminiu așa cum era de așteptat în cazul utilizării agenților de coagulare pe bază de fier. Se constată că la utilizarea PCBF, în probele tratate, cantitatea reziduală TOC este chiar mult mai mare decât cea din apă tratată cu sulfat de aluminiu.

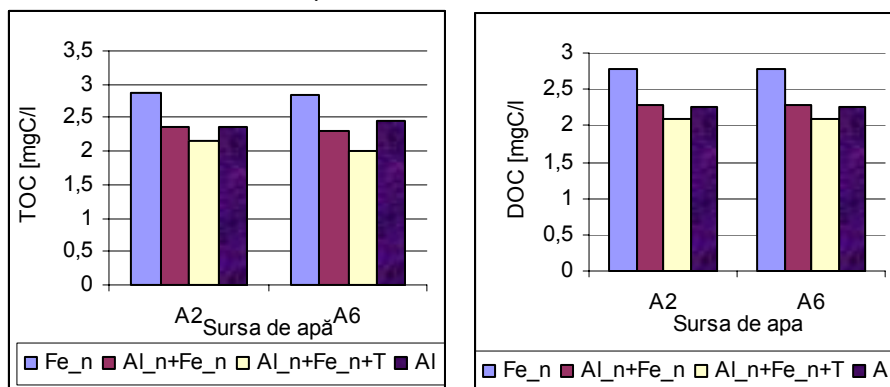


Figura 6.59. Variația încărcării organice din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. doza optimă de sulfat de aluminiu, pentru sursele de apă A2, A6: **a)** TOC, **b)** DOC

În figura 6.59.b sunt prezentate comparativ valorile parametrului DOC din probele tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier față de cele obținute în cazul utilizării dozei optime de sulfat de aluminiu. Se observă din figură că agentul de coagulare PCBF și agentul mixt nu au determinat eficiențe mai bune de înlăturare DOC din probele tratate față de cele obținute la utilizarea sulfatului de aluminiu, așa cum era de așteptat în cazul utilizării agenților de coagulare pe bază de fier. Se constată că la utilizarea PCBF, în probele tratate, cantitatea reziduală DOC este chiar mult mai mare decât cea din apa tratată cu sulfat de aluminiu. Adaosul de vulcanic indigen modificat la coagularea cu doza optimă de agent mixt de coagulare a determinat însă în probele tratate cu doza optimă, obținerea de cantități reziduale DOC similare sau puțin mai reduse decât valorile reziduale din probele tratate cu sulfat de aluminiu pentru ambele surse de apă A2 și A6.

În figura 6.60 este prezentată ponderea materiei organice dizolvate din carbonul organic total TOC exprimată prin raportul DOC/TOC. Graficul prezintă comparativ rapoartele DOC/TOC din apele tratate cu săruri de fier comparativ cu raportul caracteristic apei tratate cu sulfat de aluminiu. Comparațiile se efectuează și cu valorile raportului DOC/TOC determinat în apa netratată pentru a evalua cantitățile MON de compuși dizolvați și în stare solidă care se elimină prin procesul de coagulare. În figura 6.60.a este prezentată analiza rapoartelor pentru sursa A2 și în figura 6.60.b pentru sursa A6. Se observă din figura 6.60.a că prin utilizarea celor trei agenți de coagulare pe bază de fier se înlătură încărcarea organică MON în mod similar cu cea obținută la utilizarea sulfatului de aluminiu. Valoarea raportului a crescut de la 0,8, corespunzător apei inițiale la valori mai mari cuprinse în intervalul $\text{DOC/TOC} = 0,97$. Rezultă faptul că în apa tratată rămâne o încărcare cu materie organică aflată preponderent sub formă dizolvată. În cazul apei A6, raportul DOC/TOC din apa netratată este de 0,72. Sistemul coloidal se pare că este greu de înlăturat prin utilizarea agentului clasic sulfatul de aluminiu, deoarece în apa tratată rămâne o cantitate mai mare de materie fină, solidă. Acest sistem coloidal este mai ușor de destabilizat și înlăturat prin acțiunea agentului mixt cu și fără adaos de Tuf-Aln. Majorarea raportului DOC/TOC dovedește că în apa tratată s-a redus materia fină și coloidală mai mult decât în probele cu care se compară. Se remarcă însă faptul că valoarea raportului nu crește atât de mult ca raportul ce caracterizează apele tratate A2. Deoarece turbiditățile reziduale din cele două ape tratate sunt similare, se poate aprecia faptul că materia organică dizolvată a fost înlăturată mai eficient și aceasta motivează și un consum mai mare de agent de coagulare necesar obținerii probei tratate din sursa A6. Se confirmă astfel faptul că pentru sursa A6, natura materiei organice dizolvate este cea care controlează procesul de coagulare.

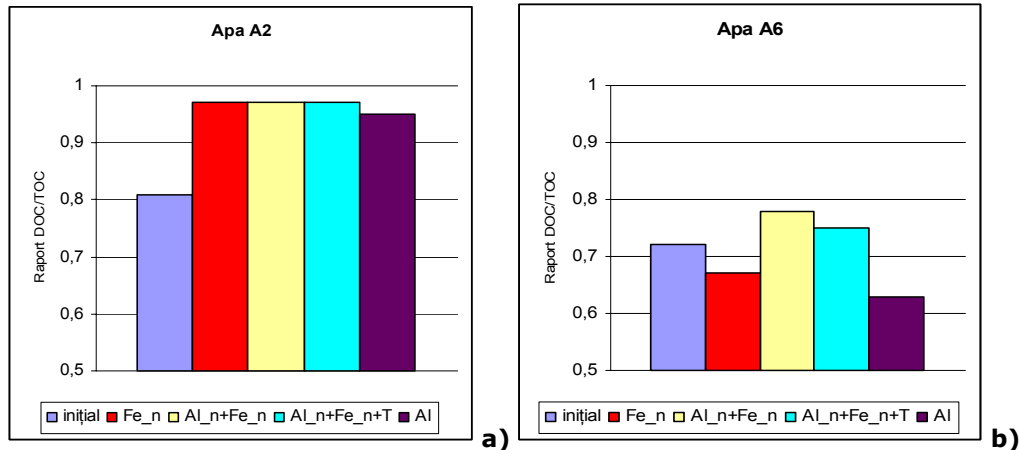


Figura 6.60. Variația raportului DOC/TOC din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. doza optimă de sulfat de aluminiu: **a)** sursa de apă A2 și **b)** sursa de apă A6.

6.4.4. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier

Prin analiza comparativă a valorilor parametrilor TOC, DOC determinate în probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare se evidențiază doar cantitatea globală a încărcării organice reziduale din probele tratate, fapt pentru care în continuare se analizează eficiența de reducere MON și prin parametrii spectrofotometrici corespunzători unor fracțiuni importante ale materiei.

În figura 6.61 sunt redată valorile parametrilor spectrofotometrici determinate prin analize UV din probele tratate A2 și A6 cu agenții de coagulare pe bază de fier vs. valorile A254, A280 și A365 reziduale din probele tratate cu agent clasic de aluminiu. Se remarcă în primul rând faptul că în probele tratate corespunzătoare sursei de apă A6 valorile A254 și A280 rezidual sunt cu 50-55% mai mici decât cele din probele netratate.

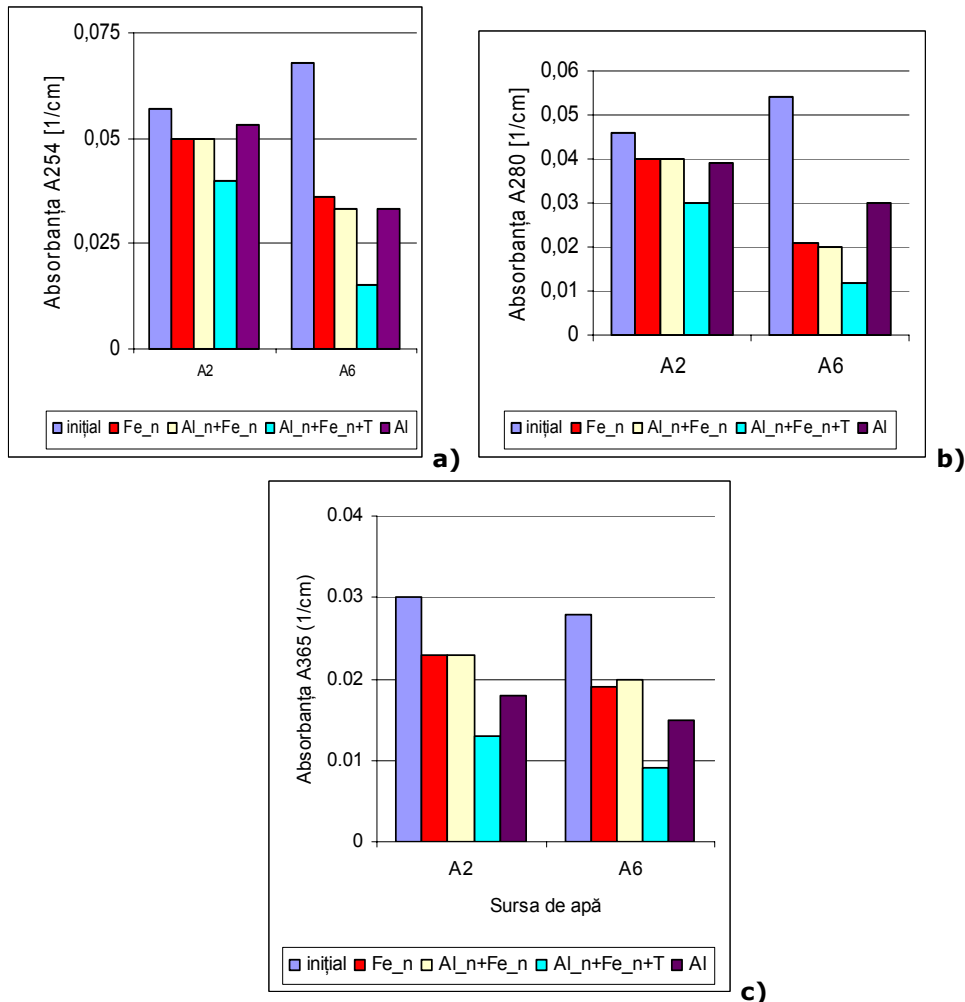


Figura 6.61. Variația parametrilor spectrofotometrici din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. doza optimă de sulfat de aluminiu: **a)** A254, **b)** A280 și **c)** A365.

Se observă din figura 6.61a-c că valorile A254 rezidual din proba tratată cu PCBF și agent mixt de coagulare fără adaos de Tuf-Aln și proba optimă tratată cu sulfat de aluminiu sunt similare pentru ambele ape. Adaosul de tuf Tuf-Aln a determinat o reducere a absorbantei A254. Valorile absorbantei A254 sunt cu 25% mai mici decât valorile reziduale A254 obținute în probele tratate cu sulfat de aluminiu și cu celelalte săruri de fier pentru ambele surse de apă. Din studiul comparativ se observă că fracțiunea A365 rezidual prezintă valori cuprinse în domeniul 0,015-0,023 cm^{-1} în probe tratate cu PCBF, agent mixt de coagulare și agent clasic. Adaosul de Tuf-Aln determină o înlăturare avansată a componentelor A365. Valoarea A365 rezidual scade la 0,009-0,013 cm^{-1} .

Un alt parametru care dă informații despre compoziția și concentrația MON din ape și prin care se poate estima eficiența procesului de coagulare este absorbanta specifică SUVA. Valorile parametrului SUVA determinate pentru apele

inițiale dau referire despre ponderea compușilor hidrofilii și hidrofobi din compoziția DOC și în același timp despre gradul de reducere al DOC în etapa de coagulare cu săruri de fier și aluminiu. Sursa de apă A2 prezintă pentru absorbanta specifică valori $SUVA < 2$ l/mg·m. Se estimează că MON din sursa A2 are un conținut de materie organică preponderent hidrofilă, care poate fi eliminată cu săruri de aluminiu până la 25% și cu eficiențe ușor mai ridicate pentru săruri de fier. În figura 6.62.a este prezentată reducerea DOC în funcție de SUVA pentru sursa A2.

Utilizarea agentului de coagulare PCBF a determinat o eficiență de reducere DOC la această apă doar de 5,4%. Eficiența de reducere DOC din probele tratate arată faptul că agentul de coagulare mixt și agentul clasic, sulfatul de aluminiu au determinat eficiențe de reducere DOC care se situează la limita superioară în domeniul estimat. De remarcat este însă faptul că agentul mixt cu adaos de Tuf-Aln a determinat eficiențe mai mari de reducere DOC situate peste intervalul estimat de 28,9%.

În figura 6.62.b sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere DOC obținute pentru sursa A6 tratată cu diferiți agenți de coagulare.

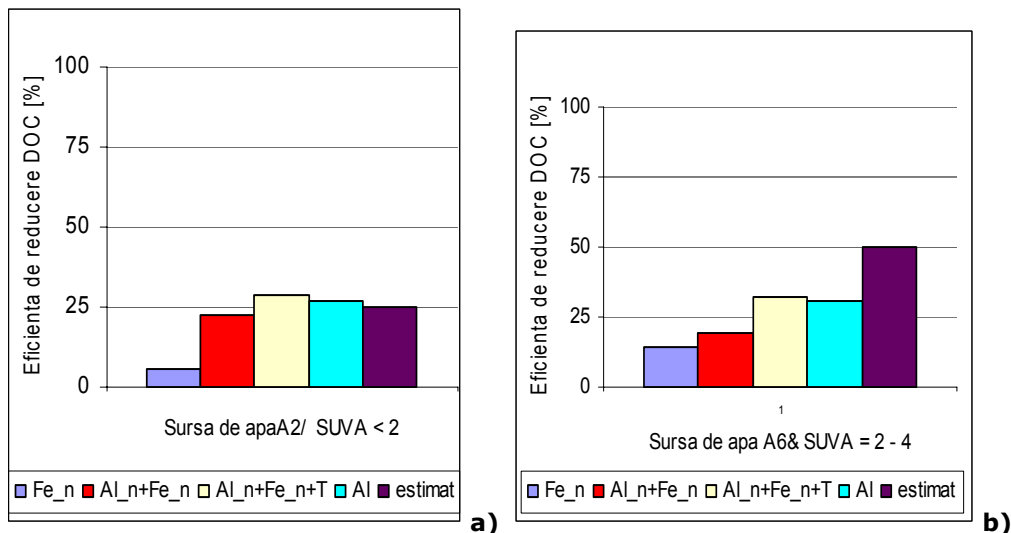


Figura 6.62. Eficiența de reducere DOC din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. eficiența de reducere DOC din probe tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu: **a)** sursa de apă A2 și **b)** sursa de apă A6.

Valoarea $SUVA = 3,06$ l/mg·m, care caracterizează sursa de apă A6 dă informații cu privire la compoziția MON. Astfel MON este formată din compuși hidrofilii/hidrofobi care pot fi înlăturați conform estimărilor eficiențelor de reducere DOC în domeniul 25-50%, pentru agenții de coagulare pe bază de aluminiu și ușor mai mari pentru agenții de coagulare pe bază de fier. Din graficul prezentat în figura 6.62 se observă că utilizarea de agenți de coagulare pe bază de fier, așa precum PCBF și agentul mixt a determinat o reducere DOC de 14,4-18,9% situată în domeniul inferior celui estimat. Eficiențele de reducere DOC obținute în acest caz sunt inferioare și celor obținute la utilizarea sulfatului de aluminiu. Din grafic se observă că utilizarea sării simple de aluminiu a determinat eficiențe de reducere pentru DOC care se situează la limita inferioară a intervalului estimat. Adaosul de

Tuf-Aln la agentul mixt de coagulare a determinat, de asemenea, eficiențele de reducere DOC care se încadrează în domeniul estimat, dar la limita inferioară.

Așa după cum indică literatura de specialitate absorbanta specifică SUVA pentru apele tratate este <2. În figura 6.63 sunt prezentate absorbantele specifice SUVA caracteristice probelor tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier comparativ cu cele obținute în probele tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu.

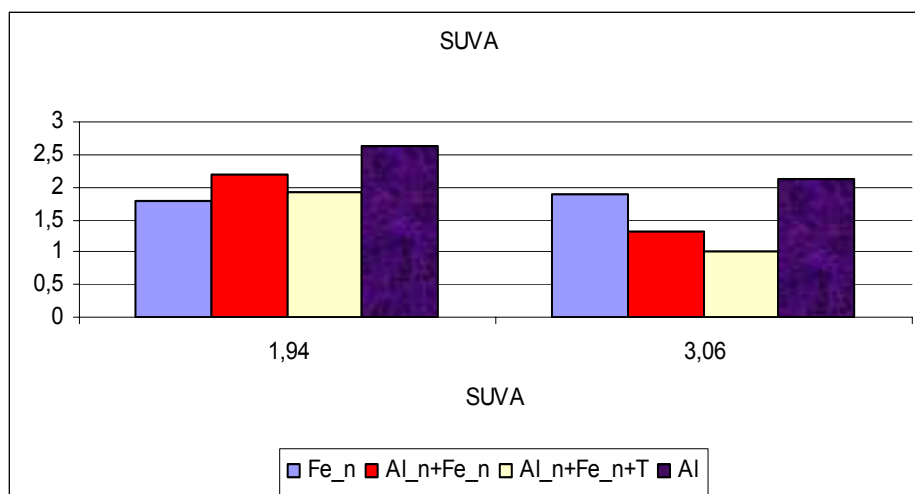


Figura 6.63. Variația SUVA în probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. SUVA din probele tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu, pentru sursele de apă A2, A6

Parametrul absorbanta specifică SUVA prezintă în general pentru apele tratate valori mai mici decât 2 l/mg·m.

6.4.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier

Studiul parametrilor spectrofotometrici A254, A280, A365 și A436 este efectuat atât prin analiza valorii absolute a lor din apele tratate cât și prin eficiența de reducere. Acești parametri permit evaluarea rapidă a eficienței etapei de coagulare în înlăturarea fracțiunilor MON cu importanță deosebită așa precum A280 asociată cu prezența precursorilor THM și HAA.

Reduceri absorbantelor selectate corespunzătoare fracțiunilor MON ce sunt urmărite în acest studiu, A254, A280, A365 și A436 sunt prezentate comparativ în figura 6.64.a pentru apa A2 și în figura 6.64.b pentru apa A6.

Eficiența de reducere al absorbantelor din probele tratate este dependentă de tipul de agent de coagulare utilizat la tratare și de compoziția MON din apa inițială. În cazul sursei de apă A2 fracțiunile A254-A365 sunt reduse cu eficiențe care cresc proporțional cu mărirea lungimii de undă. Astfel, reducerile fracțiunilor

MON, A254 și A280 sunt mai mici. Ele se situează sub 20% în probele tratate cu PCBF și agent mixt de coagulare și sunt comparabile cu eficiențele de reducere A254 și A280 obținute la tratarea apei cu sulfat de aluminiu. Se obține însă o majorare a eficienței de reducere a acestor fracțiuni cu până la 30-35% la utilizarea agentului mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln. Dacă se compară valoarea A365 obținută în probele tratate cu agent mixt de coagulare și Tuf-Aln cu valoarea A436 din apa netratată se raportează o eficiență de reducere de 84,4%.

Situația este diferită la utilizarea agenților de coagulare pe bază de fier pentru sursa A6. Eficiențele de reducere a fracțiunilor A254, A280 și A436 din apa A6 sunt mult mai mari la utilizarea agenților de coagulare pe bază de Fe și Al decât cele obținute în cazul apei A2.

Eficiența de reducere a absorbantelor crește proporțional cu mărirea lungimii de undă.

În cazul apei A6 fracțiunile A254, A280 și A436 sunt înlăturate din probele tratate cu eficiențe care cresc proporțional cu mărirea lungimii de undă. Excepție face fracțiunea A365 care nu se încadrează în această regulă.

Eficiențele de reducere a fracțiunii A254 cu agenții de coagulare PCBF și agent mixt de coagulare sunt cuprinse în intervalul 40-45% și sunt comparabile cu cele obținute în probele tratate cu sulfat de aluminiu.

Eficiența de reducere a compușilor corespunzători absorbantei și A280 în probele tratate cu PCBF și agent mixt de coagulare a fost 60-61% iar în probele tratate cu sulfat de aluminiu de numai 44%. De remarcat că eficiențele de reducere A280 din probele tratate cu sulfat de aluminiu sunt mai mici cu 23% față de cele obținute în probele tratate cu PCBF și agent mixt de coagulare. Se observă din figură că eficiența cea mai mare de înlăturare a compușilor corespunzători absorbantelor A254, A280 s-a obținut în cazul utilizării agentului de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln de 77,7-97,5%.

Fracțiunea A365 din sursa de apă A6 se reduce cu cele mai mici eficiențe de până la 25% la utilizarea PCBF și agent mixt de coagulare. Adaosul de Tuf-Aln la tratarea cu agentul mixt de coagulare va tripla eficiența de reducere a acestei fracțiuni, în probele tratate.

Un alt parametru analizat a fost raportul prin care se arată ponderea în care se află compușii potențial precursori ai THM și HAA față de totalul de compuși A254, respectiv raportul A243/A280. Acest raport, în cazul în care se apropie de 1, arată că în componența MON se află o pondere mare de compuși reactivi A280, precursori ai THM și HAA. În figura 6.65.a sunt prezentate comparativ valorile acestui raport determinat în probele tratate cu agenții de coagulare pe bază de fier, comparativ cu valorile obținute în probele tratate cu sulfat de aluminiu pentru sursa de apă A2.

În sursa de apă valoarea acestui raport este de 1,24 și arată o pondere de 80% de compuși corespunzători A280. Raportul absorbantelor A254/A280 prezintă pentru probele tratate valori cuprinse în intervalul 1,25-1,33, ceea ce arată că în toate probele tratate ponderea compușilor A280 rămâne în continuare foarte mare, similară cu cea din apa inițială. Menținerea raportului absorbantelor A254/A280 în probele tratate la nivel similar cu cel din apa netratată arată că de fapt reducerea celor două fracțiuni în etapa de coagulare este similară. În apa tratată se află prezenți preponderent compuși cu potențial de formare THM și HAA.

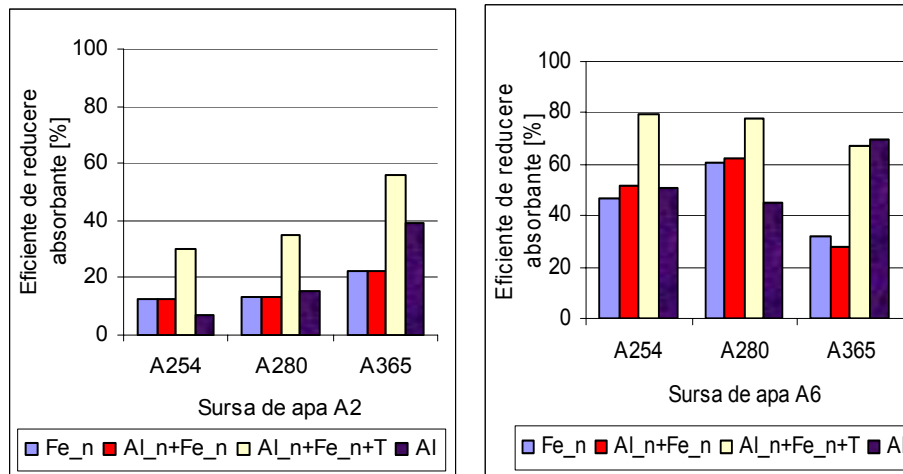


Figura 6.64. Eficiențe de reducere ale absorbantelor din probe tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. eficiențe de reducere în probe tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu, **a)** sursa de apă A2 și **b)** sursa de apă A6

Raportul A254/A365 are pentru apa inițială valori apropiate de 2, arătând astfel că din totalul de compuși A254 ponderea fracțiunii A365 este mai mică decât a fracțiunii A280. În probele tratate, valoarea acestui raport crește până la de trei ori față de raportul A254/A280 inițial. Valorile mari pentru acest raport subliniază faptul că fracțiunea MON cu caracter mai hidrofob este înlăturată mai eficient prin coagulare.

În figura 6.65.b sunt prezentate comparativ valorile raportului A254/A280 determinat în probele tratate cu agenții de coagulare pe bază de fier, comparativ cu valorile obținute pentru probele tratate cu sulfat de aluminiu pentru sursa de apă A6. În apa inițială, valoarea acestui raport este de 1,26 și arată o pondere de aproximativ 80% de compuși corespunzători fracțiunii A280. Raportul rămâne mic și în probele tratate.

Pentru acest caz reamintim că eficiențele de reducere a celor două fracțiuni A254 și A280 au fost mari, de până la 77,7-97,5% la tratarea cu agentul mixt de coagulare cu adaos Tuf-Aln. Eficiențele de reducere similare, corespunzătoare fracțiunilor A254 și A280 determină menținerea unui raport mic al absorbantelor și în probele tratate și arată în același timp că în compoziția MON reziduală predomină compușii considerați precursori THM și HAA. O altă concluzie importantă care rezultă este faptul că, pentru evaluarea corectă a eficienței procesului de coagulare, trebuie analizați mai mulți indicatori de calitate.

Se remarcă din figura 6.65.b că și raportul A254/A365 pentru probele tratate are valori apropiate de 1. Această situație confirmă de fapt că eficiențele de reducere ale fracțiunii A365 au fost mai mici comparate cu cele ale fracțiunii A254. Compoziția MON rezidual din probele tratate conține și o cantitate relativ mai mare decât în cazul altor probe tratate, de compuși cu masă moleculară mai mare, cu caracter mai hidrofob.

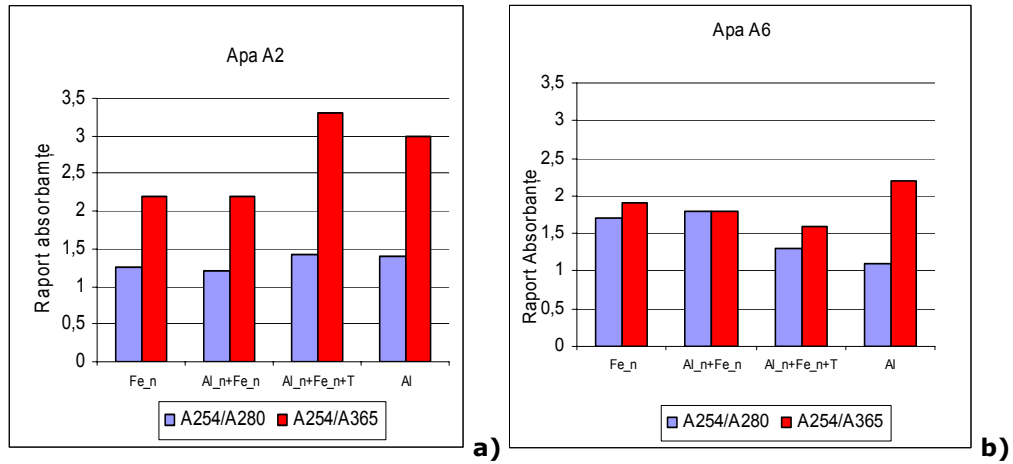


Figura 6.65. Raportul absorbanțelor din probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier vs. raportul în probele tratate cu doza optimă de sulfat de aluminiu: **a)** sursa de apă A2 și **b)** sursa de apă A6.

6.4.6. Conținutul de metal rezidual

În figura 6.66.a este prezentat comparativ conținutul de fier rezidual din probele tratate corespunzătoare surselor de apă A2 și A6, iar în figura 6.66.b este prezentat comparativ conținutul de aluminiu rezidual din probele tratate corespunzătoare sursei de apă A6.

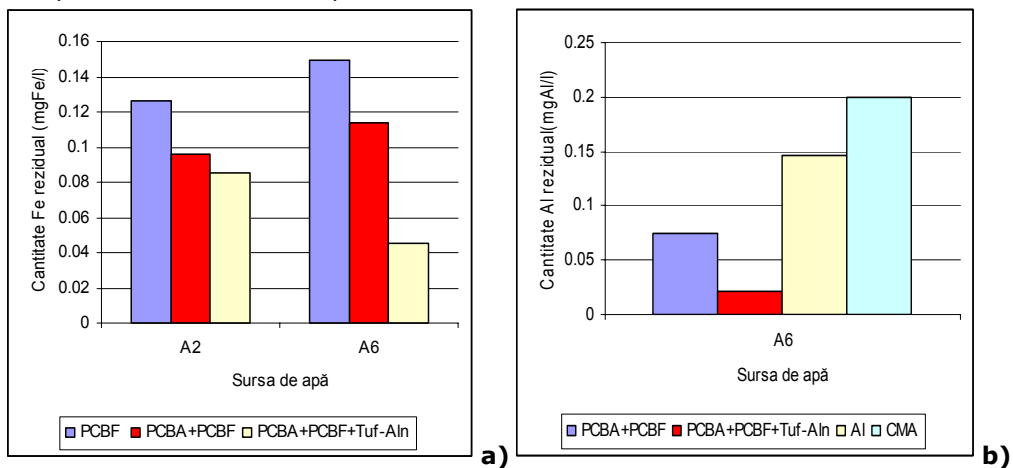


Figura 6.66. Variația conținutului de metal rezidual din probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare: **a)** pe bază de fier, **b)** pe bază de aluminiu.

Se observă din figura 6.66 că utilizarea unui amestec de agenți de coagulare PCBA și PCBF determină, în probele tratate, reducerea cantității de fier, respectiv de aluminiu, pentru cele două surse de apă.

În cazul utilizării agentului de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln, se determină cele mai mici cantități de metal rezidual atât pentru fier cât și pentru aluminiu.

6.4.7. Concluzii parțiale

Din studiul comparativ al surselor de apă tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier se poate concluziona că:

1. Apele naturale care prezintă încărcări similare pentru parametrii globali TOC, DOC, CCOMn, necesită doze optime diferite care pot reprezenta cantități de până la de 10 ori mai mari pentru o apă față de alta.

2. Utilizarea sărurilor de fier la tratarea apelor are consecințe nedorite asupra calității apei potabilă datorită faptului că probele tratate prezintă o culoare gălbuie remanentă, datorată unor complecși solubili ai materiei humice cu fier. Intensitatea culorii în apele tratate este în funcție de compoziția inițială a apei și de cantitatea de agent de coagulare necesară destabilizării sistemelor coloidale. Sursa de apă pentru care este necesară o doză optimă mai mare, are o culoare remanentă de două ori mai intensă în probele tratate.

3. Utilizarea unui adaos de tuf vulcanic indigen modificat la un agent de coagulare mixt poate determina o eficiență foarte bună de reducere a culorii în probele tratate de până la 97,5% și concentrații reziduale A436 care să nu aducă nici un prejudiciu calității apei potabilă.

4. Sărurile de fier prepolimerizate ca atare sau în amestec cu săruri prepolimerizate de aluminiu nu au determinat eficiențe de reducere superioare ale MON din probele tratate cu doze optime, celor obținute la utilizarea dozei optime de sulfat de aluminiu, așa cum era de așteptat conform rezultatelor cercetărilor raportate în acest domeniu.

5. Utilizarea unui adaos de tuf vulcanic indigen modificat la un agent de coagulare mixt format din săruri prepolimerizate de AL și Fe poate determina o eficiență foarte bună de reducere a MON în probele tratate concomitent cu o încărcare reziduală mult mai redusă comparativ cu cea obținută la utilizarea altor agenți de coagulare, ca de exemplu PCBF, sulfatul de aluminiu sau agent mixt. Rezultatele obținute evidențiază obținerea unei ape potabile cu calitate superioară prin valorile parametrilor:

- oxidabilitate reziduală de 2 mg O/l
- TOC rezidual de 2–2,16 mgC/l
- DOC rezidual de 1,5-2 mgC/l.

6. Compoziția MON din sursele de apă și ponderea anumitor fracțiuni exprimată prin parametrii neconvenționali, spectrofotometrici se poate caracteriza prin absorbanta specifică SUVA. Prin intermediul acestui parametru se estimează eficiențele de reducere DOC obținute în etapa de coagulare cu dozele optime de agenți de coagulare. Caracterul mai puternic hidrofil al MON acvatic a determinat eficiențe mai reduse de până la 25% ale DOC în etapa de coagulare, iar un caracter hidrofil/hidrofob al MON determină reduceri DOC în intervalul 25-50%. Agentul de coagulare PCBF a determinat eficiențele cele mai reduse DOC. Amestecul a doi agenți prepolimerizați de Fe și Al îmbunătățește eficiențele de reducere DOC, dar nu le ridică la nivelul celor obținute la tratarea apelor cu sulfat de aluminiu. Utilizarea ca adaos de coagulare a adjuvantului Tuf-Aln la agentul mixt a determinat îmbunătățirea eficiențelor de reducere DOC.

7. Studiul comparativ al reducerii unor fracțiuni din MON exprimate prin parametrii spectrofotometrici A254, A280, A365 și A436 evidențiază, pe de o parte, gradul de înlăturare a componentelor humice ca atare și pe de altă parte gradul de reducere al unei fracțiuni față de alta. În general, eficiențele de reducere ale fracțiunilor de compuși A254, A280, A365 și A436 cresc proporțional cu mărirea lungimii de undă. Sărurile de fier prepolimerizate ca atare sau în amestec cu săruri prepolimerizare de aluminiu nu au determinat eficiențe de reducere mai mari pentru componentele humice ale A254, din probele tratate cu doze optime, din contră, ele au fost egale cu cele obținute la utilizarea dozei optime de sulfat de aluminiu. Pentru unele tipuri de ape naturale acești agenți de coagulare pot determina majorarea eficienței de reducere a fracțiunii A280.

8. Utilizarea unui adaos de Tuf-Aln la un agent de coagulare mixt poate determina o eficiență foarte bună de reducere a fracțiunilor A254, A280, A365 și A436. Majorarea eficienței de reducere depinde de compoziția inițială a apei și ea poate fi de la 25% la 60% față de încărcarea corespunzătoare inițială.

9. Ponderea cu care rămân unele componente ale materiei humice din apă este dată de valoarea raportului A254/A280 pentru compușii A280 precursori ai THM și HAA și de valoarea raportului A254/A365 pentru compușii A365 cu caracter aromatic mai pronunțat și masă moleculară mai mare. Valorile apropiate de unitate, care caracterizează apele tratate, demonstrează că, din totalul de compuși ce rămân în probe, componentele MON mai active A280, sunt în cantitate preponderentă. Valoarea raportului A254/A365 crește în probele tratate față de cea din probele netratate; în general, are valori mai mari decât raportul A254/A280, și confirmă faptul că fracțiunea A265 cu masă moleculară mai mare poate fi mai ușor înlăturată la coagulare. Excepție face cazul în care din apa tratată sunt înlăturate cu eficiențe mari componente ale fracțiunii A254, caz în care raportul are valori apropiate de unitate.

10. Utilizarea agentului de coagulare mixt determină reducerea cantității de fier rezidual, dar nu în măsura în care culoarea reziduală să nu prejudicieze calitatea apei potabilă. În prezența adjuvantului, Tuf-Aln, se obțin reduceri semnificative ale cantităților de metal rezidual ceea ce conduce la ape potabile conforme calității cerută de consumator.

6.5. Studii privind aplicarea și evaluarea comparativă a performanțelor procesului coagulare avansată pentru eliminarea materiei organice naturale din surse de apă

În condițiile experimentale efectuate pentru determinarea dozei optime pentru diferite surse de apă naturală se remarcă faptul că două dintre apele naturale studiate, apa A1 și A2, prezintă o încărcare organică inițială mică și au un comportament deosebit în procesul de coagulare, față de celelalte ape studiate. Aceste ape sunt prelevate în perioada verii 2009, după o perioadă lungă de secetă. Apele au o turbiditate inițială cuprinsă între 15 – 16 °NTU, o încărcare organică exprimată prin oxidabilitate CCOMn, cuprinsă între 2,94 – 3,52 mgO₂/l, TOC cuprins în domeniul 3,03-3,60 mgC/l din care DOC reprezintă 81-85%. Apele sunt practic incolore, parametrul A436 corespunzător compușilor colorați este cuprins între 0,0107–0,0127 cm⁻¹. Încărcarea organică MON exprimată prin parametrii spectrofotometrici, A254 este cuprinsă în domeniul 0,057-0,063 cm⁻¹ din care compușii cu potențial ridicat de formare THM și HAA au o pondere ridicată de 80-82%. Materia organică dizolvată cu grad ridicat de condensare și cu caracter aromatic pronunțat, corespunzătoare parametrului A365, are o pondere mai mică din totalul A254 de până la 50%.

Studiile experimentale privind eficiența de reducere a MON din sursele de apă A1 și A2 se împart în două etape:

1. Etapa de studiu privind eficiențele de reducere a MON în probele tratate obținute la utilizarea ca agenți de coagulare a două săruri de aluminiu: sulfat de aluminiu și PCBA, realizate pe apele A1 și A2;
2. Etapa de studiu privind eficiența de reducere a MON în probele obținute la utilizarea sărurilor de fier prepolimerizate, ca atare și în amestec, cu săruri de aluminiu prepolimerizate cu și fără adaos de tuf vulcanic indigen modificat Tuf-Aln, realizate pe apa A2.

6.5.1. Studii privind aplicarea și evaluarea comparativă a performanțelor procesului coagulare avansată cu agenți de coagulare pe bază de aluminiu pe surse de apă naturală

În tabelul 6.27.a sunt prezentate caracteristicile parametrilor indicatori convenționali, neconvenționali și auxiliari obținute prin analiza probelor tratate din apa A1 la utilizarea ca agent de coagulare a sulfatului de aluminiu iar în tabelul 6.28.a sunt prezentate rezultatele obținute privind caracteristicile probelor tratate în condițiile impuse de Jar Test la utilizarea agentului de coagulare PCBA. În tabelul 6.27.b și 6.28.b sunt prezentate eficiențele de reducere ale încărcării organice pentru indicatorii convenționali și neconvenționali, obținute în probele tratate cu agenți de coagulare sulfat de aluminiu, respectiv PCBA, pentru apa A1.

Tabelul 6.27.a. Stabilirea dozelor optime de agent de coagulare, sulfat de aluminiu, prin metoda Jar Test, DO1=0,125 mgAl/l, DO2=0,25 mgAl/l. pentru sursa de apă A1

Nr. crt.	Parametri	Probe tratate							
		Doza [mgAl/l]	0,050	0,100	0,125 DO1	0,150	0,175	0,220	0,250 DO2
Parametrii indicatori convenționali									
1	Turbiditatea [NTU]	12,0	5,0	3,0	6,0	10,0	6,0	2,2	5,6
2	CCO Mn [mgO ₂ /l]	2,94	2,94	2,70	2,90	2,67	2,40	2,01	2,10
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,007	0,008	0,006	0,005	0,009	0,006	0,004	0,002
4	TOC [mgC/l]	3,0	2,9	2,6	2,7	2,67	2,15	1,78	2,78
5	Al rezidual [mgAl/l]	-	-	-	-	-	-	0,035	-
Parametrii indicatori neconvenționali									
6	DOC [mgC/l]	2,94	2,50	2,30	2,12	2,59	2,09	1,50	1,65
7	A254 [cm ⁻¹]	0,063	0,053	0,050	0,052	0,053	0,040	0,038	0,056
8	A280 [cm ⁻¹]	0,051	0,045	0,041	0,041	0,041	0,038	0,035	0,045
9	A365 [cm ⁻¹]	0,041	0,039	0,036	0,036 5	0,037	0,038	0,030	0,037
10	SUVA [l/mg·m]	2,14	2,12	2,17	2,04	2,11	1,90	2,53	3,39
Parametrii indicatori auxiliari									
11	DOC/TOC	0,83	0,83	0,91	0,71	0,70	0,97	0,78	0,77
12	A254/A280	1,23	1,17	1,21	1,27	1,25	1,05	1,08	1,24
13	A254/A365	1,53	1,34	1,39	1,42	1,43	1,05	1,30	1,50

Tabelul 6.27.b. Eficiențele de reducere a încărcării MON și a turbidității din probele tratate prin Jar Test de determinare a dozelor optime de sulfat de aluminiu din sursa de apă A1.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Probe tratate							
		Doza [mgAl/l]	0,050	0,100	0,125 DO1	0,150	0,175	0,220	0,250 DO2
Parametrii indicatori convenționali									
1	Turbiditate	20,0	66,6	81,2	50,0	33,3	50,0	86,3	55,0
2	CCO Mn	-	-	8,1	-	9,1	18,4	32,0	26,9
3	A436	36,6	31,1	45,5	54,5	18,0	45,5	63,6	81,8
4	TOC	-	5,2	14,1	23,0	24,5	29,0	32,4	15,8
Parametrii indicatori neconvenționali									
5	DOC	-	5,4	7,0	32,7	17,7	6,5	36,5	20,6
6	A254	-	15,9	20,6	17,4	15,9	36,5	39,6	11,1
7	A280	-	13,5	21,1	21,2	21,1	26,9	32,7	13,5
8	A365	2,3	7,4	14,3	12,0	11,9	9,5	27,2	11,9

Tabelul 6.28.a. Stabilirea dozelor optime de agent de coagulare, PCBA, prin metoda Jar Test, DO1=0,10 mgAl/l, DO2=0,175 mgAl/l. pentru sursa de apă A1

Nr. crt.	Parametri	Probe tratate							
		Doza [mgAl/l]	0,050	0,100 DO1	0,125	0,150	0,175 DO1	0,220	0,250
Parametrii indicatori convenționali									
1	Turbiditatea [NTU]	6,5	3,0	4,5	5,5	2,3	1,2	3,7	8,0
2	CCO Mn [mgO ₂ /l]	2,9	2,3	2,3	2,6	1,6	1,6	1,9	-
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,007	0,004	0,006	0,009	0,002	0,006	0,006	0,005
4	TOC [mgC/l]	2,90	2,37	2,30	1,80	1,50	1,60	1,68	1,98
Parametrii indicatori neconvenționali									
5	DOC [mgC/l]	2,93	2,27	2,51	2,20	1,27	1,50	1,37	2,09
6	A254 [cm ⁻¹]	0,063	0,050	0,050	0,052	0,030	0,032	0,037	0,040
7	A280 [cm ⁻¹]	-	0,046	-	-	0,028	-	-	-
8	A365 [cm ⁻¹]	0,041	0,029	0,030	0,031	0,027	0,030	0,031	0,034
9	SUVA [l/mg·m]	2,15	2,20	1,99	2,36	2,36	2,13	2,70	1,90
Parametrii indicatori auxiliari									
10	DOC/TOC	0,84	0,84	0,90	0,83	0,68	0,94	0,63	0,70
11	A254/A280	-	1,16	-	-	1,07	-	-	-
12	A254/A365	1,53	1,72	1,66	1,70	1,10	1,06	1,20	1,17

Tabelul 6.28.b. Eficiențele de reducere a încărcării MON și a turbidității din probele tratate prin Jar Test de determinare a dozelor optime de PCBA din sursa de apă A1.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Probe tratate							
		Doza [mgAl/l]	0,050	0,100 DO1	0,125	0,150	0,175 DO2	0,220	0,250
Parametrii indicatori convenționali									
1	Turbiditate	45,3	81,25	62,5	54,2	85,6	90,0	69,1	30,0
2	CCOMn	-	21,7	16,9	16,8	46,2	46,2	31,9	-
3	A436	36,4	63,4	45,5	18,0	81,8	45,5	45,5	54,5
4	TOC	-	21,0	23,3	40,0	50,4	46,2	43,3	33,0
Parametrii indicatorii neconvenționali									
5	DOC	7,0	27,0	20,6	33,0	58,7	52,8	39,7	32,0
6	A254	-	20,6	10,5	15,6	49,2	49,2	41,3	36,5
7	A 280	-	11,5	-	-	46,0	-	-	-
8	A365	2,3	31,6	28,5	28,0	32,3	28,6	28,0	16,6

În tabelul 6.29.a sunt prezentate caracteristicile probelor tratate cu doze optime DO1 și DO2 de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA, pentru apa A2 și în tabelul 6.29.b sunt prezentate eficiențele de reducere ale încărcării organice pentru indicatorii convenționali și neconvenționali, obținute în probele tratate cu dozele optime DO1 și DO2 ale agenților de coagulare menționați.

Tabelul 6.29.a. Caracterizarea probelor tratate cu dozele optime DO1 și DO2 de agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA, din sursa de apă A2.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare			
		Sulfat de aluminiu		PCBA	
		1,75 DO1	2,75 DO2	1,5 DO1	2,5 DO2
Doza optimă [mgAl/l]					
Parametrii indicatori convenționali					
1	Turbiditatea [NTU]	1,5	1,5	1,6	1,6
2	CCO Mn [mgO ₂ /l]	3,14	2,50	2,30	2,00
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,006	0,006	0,0071	0,005
4	TOC [mgC/l]	2,93	2,37	2,27	1,59
Parametrii indicatori neconvenționali					
5	DOC [mgC/l]	2,70	2,27	2,20	1,30
6	A254 [cm ⁻¹]	0,053	0,053	0,050	0,030
7	A280 [cm ⁻¹]	0,046	0,039	0,040	0,026
8	A365 [cm ⁻¹]	0,022	0,018	0,02	0,012
9	SUVA [l/mg·m]	1,96	2,33	2,28	2,30
Parametrii indicatori auxiliari					
10	DOC/TOC	0,92	0,95	0,96	0,82
11	A 254/A280	1,13	1,40	1,25	1,15
12	A 254/A365	2,40	2,96	2,50	2,50

Tabelul 6.29.b. Eficiențele de reducere a încărcării MON și a turbidității din probele tratate prin Jar Test pentru determinarea dozelor optime DO1 și DO2 de sulfat de aluminiu și PCBA, sursa de apă A2.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Tipul de agent de coagulare			
		Sulfat de aluminiu		PCBA	
		1,75 DO1	2,75 DO2	1,5 DO1	2,5 DO2
Doza optimă [mgAl/l]					
Parametrii indicatori convenționali					
1	Turbiditate	91,0	91,0	90,0	90,0
2	CCOMn	10,9	31,8	34,5	43,1
3	A436	52,7	52,7	46,9	63,9
4	TOC	3,3	21,8	25,1	47,5
Parametrii indicatori neconvenționali					
5	DOC	8,1	22,7	23,8	55,7
6	A254	10,1	7,1	14,7	47,3
7	A280	-	15,2	13,0	43,4
8	A365	25,6	39,1	31,2	61,0

6.5.1.1. Stabilirea dozei optime de agent de coagulare pe bază de aluminiu

Stabilirea dozei optime se efectuează în acord cu parametrii de calitate prescriși de normele în vigoare prin parametrii indicatori convenționali: turbiditate, culoare și CCOMn.

În figura 6.67.a este prezentată grafic variația turbidității reziduale din probele tratate cu doze diferite de agent de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA, pentru sursa de apă A1. În figura 6.67.b este prezentată grafic variația încărcării CCOMn reziduale din probele tratate cu doze diferite de agent de coagulare. Se observă din figura 6.67.a că, la variația dozei de agent de coagulare, apar pentru două doze diferite de agent de coagulare două domenii de reducere a turbidității până la valorile impuse de normele în vigoare:

- doza optimă DO1, denumită *doză optimă aparentă*. La această doză sistemul coloidal se destabilizează complet și flocculele formate se aglomerează și sedimentează. Apele sursă prezintă oxidabilitate mai mică decât limita maximă impusă de normele în vigoare. La utilizarea dozei optime DO1 în probele tratate se obțin eficiențe de reducere a oxidabilității CCOMn de numai 8%. Iar pentru DOC, de 7%. Frațiunea de compuși A280, care formează THM și HAA în procesul de dezinfecție, este mare. Depășirea dozei optime DO1 de agent de coagulare determină refacerea sistemului coloidal.

- doza optimă DO2, denumită *doză optimă reală*, este o doză mărită de agent de coagulare. La această doză, sistemul coloidal restabilit flocculează din nou și sedimentează în probele tratate. Eficiențele de reducere CCOMn sunt de 32% iar DOC de 37%. În acest caz se obține un supernatant caracterizat printr-un conținut rezidual mult mai redus de compuși ai MON exprimați prin oxidabilitate CCOMn, respectiv DOC.

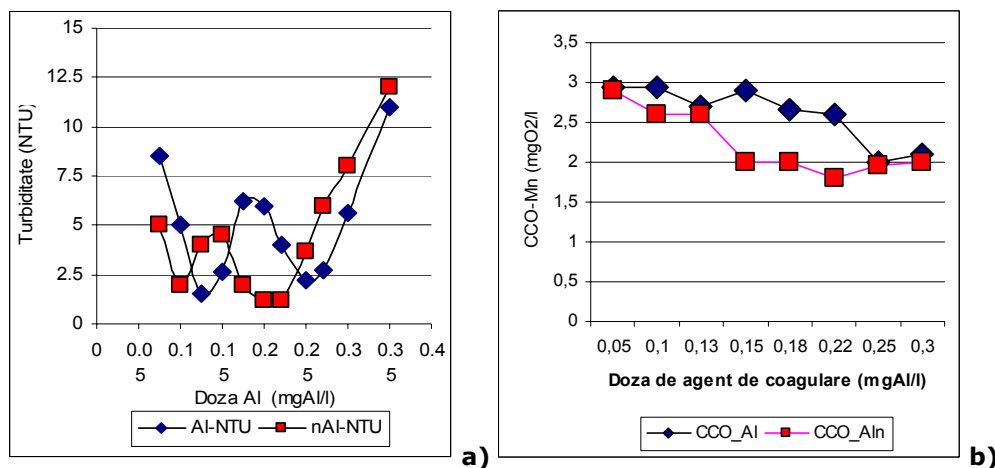


Figura 6.67. Determinarea dozei optime de agent de coagulare pentru apa A1 cu, sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** vs. turbiditatea reziduală, **b)** vs. încărcarea organică CCOMn rezidual.

De remarcat din figurile 6.67.a și 6.67.b că, în cazul utilizării ca agent de coagulare a PCBA, valorile turbidității și oxidabilității reziduale sunt mai mici decât

cele obținute la utilizarea dozelor optime de sulfat de aluminiu ca agent de coagulare. Speciile prepolimerizate de aluminiu din PCBA prezintă în acest caz o capacitate mărită de a prelua din apă o cantitate mai mare de compuși în timpul procesului de coagulare, floculare și sedimentare decât speciile formate *in situ* de sulfatul de aluminiu.

La utilizarea dozei DO1 de agent de coagulare PCBA, eficiențele de reducere CCOMn în probele tratate sunt mult mai mari decât cele obținute în probele tratate cu agent clasic, cu 21,7%. La utilizarea celei de a doua doze optime, DO2, în probele tratate cu PCBA, eficiența de reducere a oxidabilității CCOMn este de 46,3% față de cea inițială.

Pentru sursa de apă A2 se determină, în mod similar sursei de apă A1, două doze optime. Eficiențele de reducere CCOMn obținute la probele tratate cu doza DO1 de sulfat de aluminiu sunt de 10,9% iar pentru doza DO2 se obțin eficiențe de reducere pentru CCOMn de 31,8%.

La utilizarea dozei DO1 de agent de coagulare PCBA, eficiențele de reducere CCOMn în probele tratate sunt de numai 34,5%. La utilizarea celei de a doua doze optime DO2, în probele tratate PCBA, eficiența de reducere a oxidabilității CCOMn este de 43,1% față de cea inițială.

Sursele de apă A1 și A2 și probele tratate sunt practic incolore.

În figura 6.68. sunt prezentate comparativ dozele optime determinate prin metoda Jar Test pentru cei doi agenți de coagulare sulfat de aluminiu și PCBA, utilizate pentru apa A1. Apele prezintă sisteme coloidale ce necesită o cantitate mică de agent de coagulare. Dozele optime sunt foarte mici. Se observă că, în cazul utilizării drept agent de coagulare a sulfatului de aluminiu, doza DO2 este cu 50% mai mare ca DO1. În cazul utilizării PCBA, dozele optime DO1 și DO2, sunt mai mici decât cele corespunzătoare sulfatului de aluminiu, cu câte 20%.

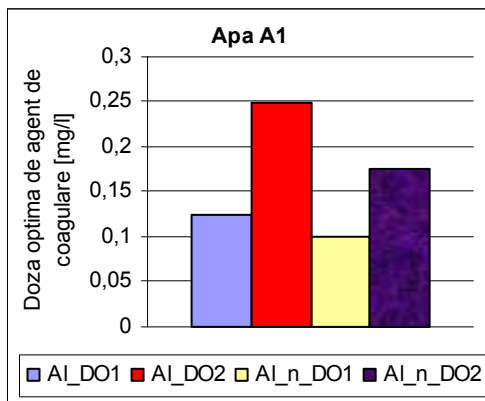


Figura 6.68. Prezentare comparativă a dozelor optime DO1 și DO2 de sulfat de aluminiu și PCBA, stabilite prin metoda Jar Test pentru sursa de apă A1

6.5.1.2. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probe tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

În figurile 6.69.a și 6.69.b sunt prezentate variații ale parametrilor TOC, respectiv DOC, în sursa de apă A2 tratată cu cele două doze optime DO1 și DO2 de sulfat de aluminiu și PCBA. Se observă din figură că valorile corespunzătoare parametrilor globali reprezentativi pentru încărcarea organică, TOC și DOC, în apele tratate cu doza DO1 se reduc, dar nesemnificativ, la utilizarea sulfatului de aluminiu. Aplicarea celei de a doua doze de agenți de coagulare DO2, a determinat o scădere accentuată a încărcării organice pentru parametrii TOC și DOC în probele tratate. Este evidentă din figurile 6.69.a și 6.69.b eficiența utilizării unei doze mărite DO2 de agenți de coagulare care determină mărirea eficienței de reducere TOC cu 30-34% iar pentru DOC cu 36-44%. De menționat că la utilizarea agentului de coagulare PCBA se obțin în probele tratate cantități reziduale mai reduse atât la TOC cât și la DOC, decât cele obținute în probele tratate cu DO1, respectiv DO2, de sulfat de aluminiu.

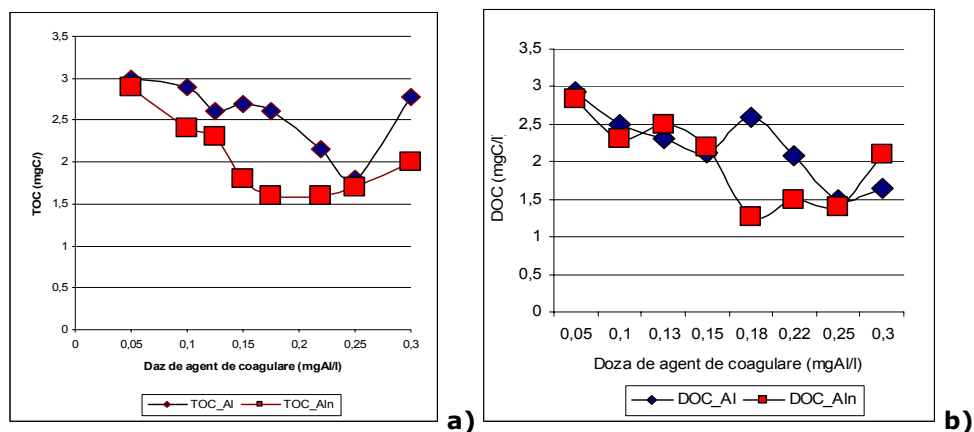


Figura 6.69. Variația încărcării organice în probe tratate din Jar Test pentru stabilirea dozei optime de agent de coagulare pentru apa A1, cu o sare simplă de sulfat de aluminiu și cu PCBA: **a)** TOC rezidual, **b)** DOC rezidual.

Eficiența de reducere MON se referă în practica uzuală nu doar la eficiența de reducere a oxidabilității ci și la eficiența de reducere TOC, respectiv DOC. Dacă eliminarea materiei aflată sub formă solidă nu pune atât de multe probleme privind înlăturarea ei, în schimb, eliminarea DOC este un proces foarte complex realizat doar parțial. Ponderea materiei organice DOC față de TOC prin expresia DOC/TOC din probele tratate dă primele informații despre calitatea apei tratate. În cazul de față, raportul DOC/TOC dă referințe despre ponderea de compuși organici dizolvați în probele tratate cu cele două doze DO1 și DO2 de agenți de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA. Pentru evaluarea completă a MON din probele tratate, este necesar ca raportul DOC/TOC să fie analizat în paralel cu cantitatea reziduală DOC și TOC. În figura 6.70.a este prezentat raportul DOC/TOC determinat în cazul probelor tratate corespunzătoare sursei de apă A1. Se observă din figură că raportul determinat în proba tratată cu doza DO1 de sulfat de aluminiu $DOC/TOC=0,91$, corespunde unei cantități reziduale mai mari DOC de 2,3 mgC/l. Raportul DOC/TOC

În probele tratate cu DO2 scade la 0,8 și corespunde unei cantități reziduale mici de 1,5 mgC/l. Prin doza mărită de agent de coagulare se elimină în proporție mai mare și materia solubilă. Un raport mai mic DOC/TOC poate caracteriza o apă tratată drept corespunzătoare din punct de vedere calitativ atât prin eficiența de reducere mare a materiei dizolvate cât și prin cantitatea reziduală mică. Utilizarea PCBA ca agent de coagulare a determinat un comportament similar privind ponderea înlăturării materiei solide și dizolvate când a fost utilizat cu doza DO2. Se menționează însă că prin utilizarea dozei DO1 de agent de coagulare PCBA se obțin rezultate similare celor obținute la utilizarea DO2 cu sulfat de aluminiu în probele tratate. Agentul de coagulare PCBA interacționează eficient atât cu materia dizolvată prezentă în sursa de apă cât și cu materia organică prezentă în apă sub formă de sisteme coloidale, în cazul utilizării celor două doze, DO1 și DO2. Acest comportament este confirmat de raportul DOC/TOC cuprins în domeniul 0,68-0,84.

În figura 6.70.b este prezentat raportul DOC/TOC determinat în cazul probelor tratate, provenite din surse de apă A2. Se observă din figură că în cazul aplicării DO1, raportul DOC/TOC în apele tratate crește față de valoarea inițială. Eficiența de reducere DOC este mică. La mărirea dozei de agenți de coagulare, doar la utilizarea agentului de coagulare PCBA are loc îndepărtarea mare de materie dizolvată în probele tratate, care ajunge la 55,78%.

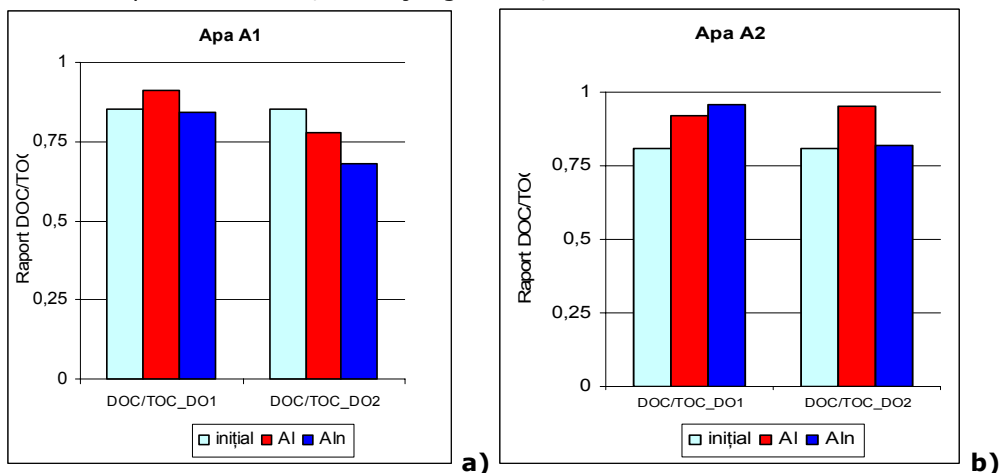


Figura 6.70. Prezentare comparativă a raportului DOC/TOC în probele tratate cu doze optime de sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** sursa de apă A1 și **b)** sursa de apă A2.

6.5.1.3. Reducerea DOC estimată de SUVA

În figura 6.71 sunt prezentate reducerile DOC obținute la utilizarea celor doi agenți de coagulare, clasic și prepolimerizat atât la utilizarea dozei DO1 cât și la utilizarea dozei DO2, pentru sursele de apă A1 și A2

Analiza parametrului inițial SUVA pentru apa A1 arată că SUVA=2,44. Pentru acest tip de ape, MON corespunde conform estimărilor din literatura de specialitate unui amestec de compuși hidrofili/hidrofobi care prin coagulare cu săruri de aluminiu pot fi reduse în domeniul 25-50% raportat la parametrul DOC. Se observă din figură 6.71.a că la doza DO1 de sulfat de aluminiu eficiența de reducere este de numai 7% ceea ce demonstrează că această doză nu este suficientă pentru

a înlătura o cantitate așteptată de materie organică DOC. Utilizarea celei de a doua doze, DO2, determină mărirea eficienței de reducere DOC la 27% ceea ce permite încadrarea rezultatelor obținute în intervalul estimat prin valoarea SUVA inițial. La utilizarea însă a agentului de coagulare PCBA, la doza DO1 are loc o eficiență de reducere a materiei organice DOC de 39,6%, Acest rezultat se încadrează în intervalul estimat. La utilizarea dozei DO2, de agent de coagulare prepolimerizat PCBA eficiența de reducere DOC din proba tratată apa A2, se majorează până la 52,8% valoare de depășește intervalul estimat (vezi figura 6.71.a.).

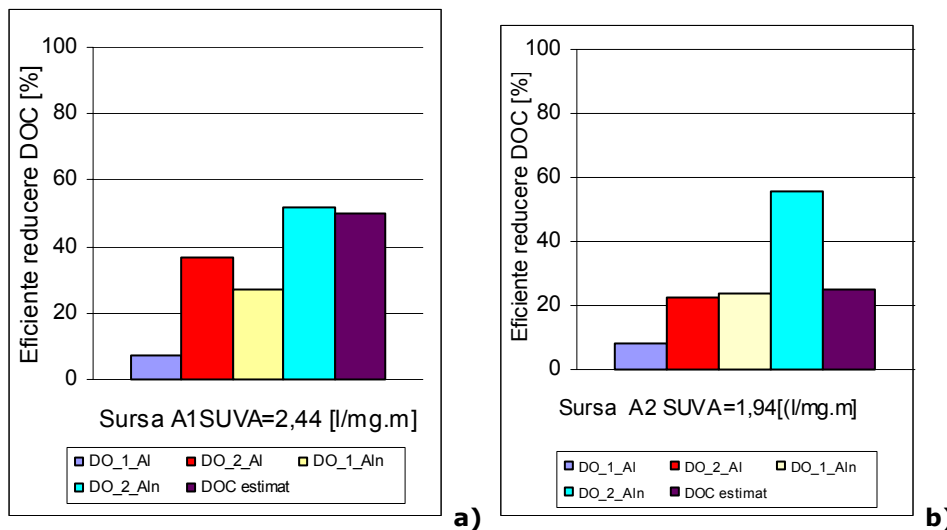


Figura 6.71. Eficiențe de reducere DOC din probe tratate cu doze optime de agent de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA vs. DOC estimat prin SUVA: **a)** A1, **b)** A2.

Speciile prepolimerizate de PCBA au o incidență mai ridicată în înlăturarea DOC prin volumul mare și prin sarcina electrică mai mare a speciilor active care acționează prin fenomene de adsorbție pe lângă cele de neutralizare.

Apa A2 se caracterizează prin SUVA inițial < 2. Conform estimărilor, compoziția apei este formată preponderent din compuși hidrofili. În aceste condiții eficiențele de reducere DOC sunt estimate la maxim 25%. Utilizarea dozei DO1 de sulfat de aluminiu a determinat o reducere a DOC din apa A2 situată la limita inferioară a intervalului estimat adică 8%. Utilizarea unei doze mărite de sulfat de aluminiu, respectiv doza DO2, determină ca eficiența de reducere DOC să se majoreze ajungând până la limita superioară a intervalului, adică 22,7%. Utilizarea sării prepolimerizate PCBA ca agent de coagulare a determinat chiar și în cazul dozei DO1 o reducere DOC mult mai mare decât cea obținută pentru sulfat de aluminiu utilizat ca agent de coagulare. Eficiența de reducere în proba tratată, în acest caz este de 23,8% DOC și se situează la limita superioară a intervalului estimat. Mărirea dozei de agent de coagulare PCBA la doza DO2 a determinat o eficiență de reducere DOC de două ori mai mare decât cea obținută în cazul utilizării DO1 și anume de 55,78%. Această valoare depășește și limitele de reducere propuse pentru apele cu SUVA=2-4, ape cu compuși mai ușor de tratat cu agenții de coagulare adecvați, așa cum se dovedește a fi PCBA (vezi figura 6.71.b).

Raportul SUVA în probele de apă tratate au, în general, valori < 2. În cazul probelor A1 și A2, tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de

aluminiiu, se observă din figura 6.72 că valorile SUVA sunt cuprinse în domeniul 2-2,5. Prin aceste valori se confirmă preponderența materiei organice cu caracter hidrofil greu de înlăturat prin procesul de coagulare, dar și a unei fracțiuni mai grele, cu caracter similar celor hidrofobe. Prin etapa de coagulare au fost înlăturate doar parțial fracțiuni hidrofil/hidrofobe.

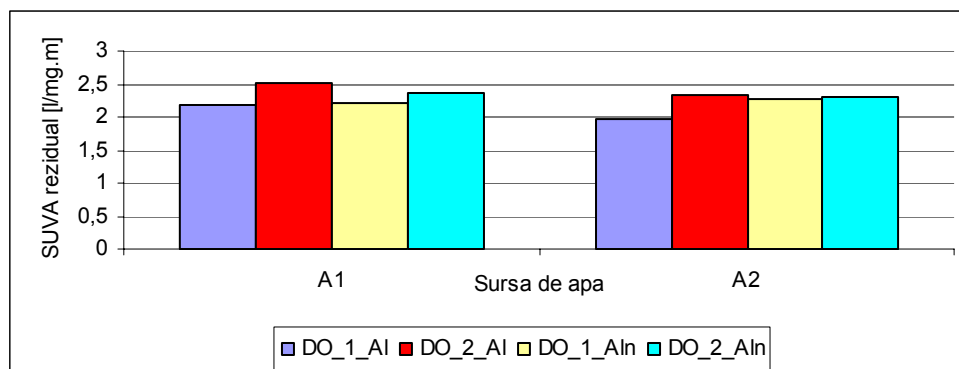


Figura 6.72. SUVA rezidual din probe tratate cu doze optime de agent de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA.

6.5.1.4. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu sulfat de aluminiu și PCBA

În figurile 6.73.a-c sunt prezentate valorile parametrilor spectrofotometrici A254, A280 și A365 reziduali, în probele tratate vs. cantitatea de agent de coagulare utilizată în Jar Test. Se observă o variație similară a valorilor parametrilor spectrofotometrici A254, A280 și A365 cu variația parametrilor convenționali CCOMn și TOC, respectiv cu variația parametrului neconvențional DOC, vs. variația dozei de sulfat de aluminiu și PCBA, în probele tratate.

Se observă din figura 6.73.a că, în cazul aplicării dozei DO1, atât de sulfat de aluminiu cât și PCBA, valorile A254 nu se reduc conform așteptărilor în probele tratate. Eficiența de reducere este doar de 5-10%. Aplicarea celei de a doua doze DO2 a determinat ca în proba tratată parametrul A254 să scadă cu 40% față de valoarea inițială la utilizarea sulfatului de aluminiu și cu 50% în cazul utilizării agentului de coagulare PCBA.

Valorile absorbanței A280 scad cu 20% în apa tratată cu doza DO1 de sulfat de aluminiu și PCBA. La utilizarea dozei DO2 se obțin în probele tratate eficiențe de reducere între 30-46% la utilizarea sulfatului de aluminiu respectiv PCBA (vezi figura 6.73.b).

În figura 6.73.c sunt prezentate valorile parametrului A365 în probele tratate cu diferite doze de sulfat de aluminiu și PCBA. Se observă că la aplicarea dozei DO1, de sulfat de aluminiu în proba tratată are loc o scădere a concentrației compușilor corespunzători parametrului A365 de numai 10%. În schimb, la utilizarea dozei DO1 de agent de coagulare PCBA se obține o eficiență de reducere pentru A365 de 3 ori mai mare. La utilizarea dozei DO2 de agent de coagulare se obțin în probele tratate eficiențe de reducere pentru A365 de până la 30% la utilizarea sulfatului de aluminiu și 35% la utilizarea PCBA față de valoarea A365 din apa inițială.

Eficiența de reducere a MON din apele brute se analizează atât prin eficiențele de reducere TOC, DOC, pentru cazul în care materia organică din apă este expresia unor parametri globali, cât și ca eficiențe de reducere a unor fracțiuni MON precum absorbanțele selectate la anumite lungimi de undă A254, A280 și A365.

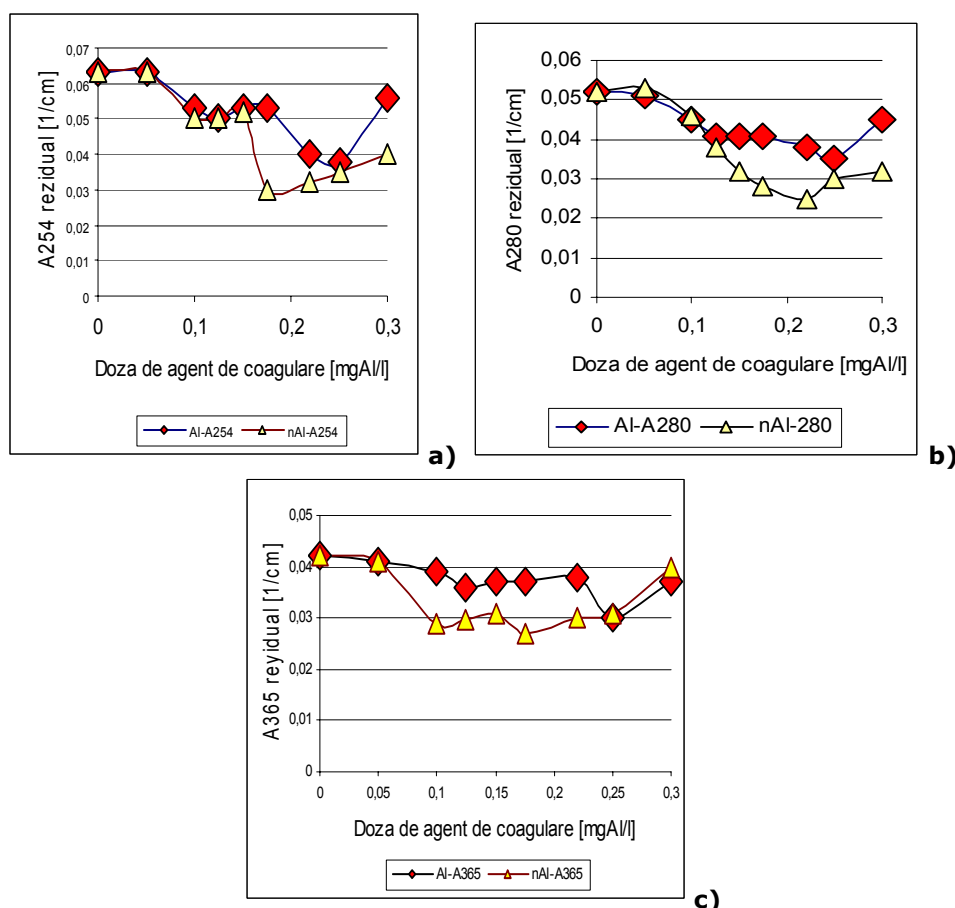


Figura 6.73. Variația parametrilor spectrofotometrici din probe tratate cu sulfat de aluminiu și cu PCBA: **a)** A254, **b)** A280 I, **c)** A365.

Analiza parametrilor spectrofotometrici dă informații rapide privind ponderea anumitor fracțiuni din totalul MON atât în apele naturale cât și în probele tratate. În figura 6.74 sunt prezentate comparativ reducerile obținute pentru A254, A280, A365 și A436 în probele tratate, rezultate la utilizarea celor două doze optime, doza DO1 și doza DO2, de sulfat de aluminiu și PCBA.

În figura 6.74.a sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere ale absorbanțelor în probele tratate din apa A1. Se observă din figură că eficiențele de reducere a fracțiunilor A254 și A280 în probele tratate sunt scăzute. Ele ajung doar de 20% la utilizarea DO1 atât a sulfatului de aluminiu cât și la utilizarea PCBA. Mărirea dozei va determina și majorarea eficiențelor de reducere ca de exemplu dublarea eficiențelor de reducere pentru A254. Se remarcă, însă, că utilizarea

agentului de coagulare PCBA la doza DO2 a determinat eficiențe de reducere mai mari în probele tratate pentru A254 și A280 decât eficiențele de reducere obținute pentru aceiași parametri în probele tratate cu doza DO2 de sulfat de aluminiu.

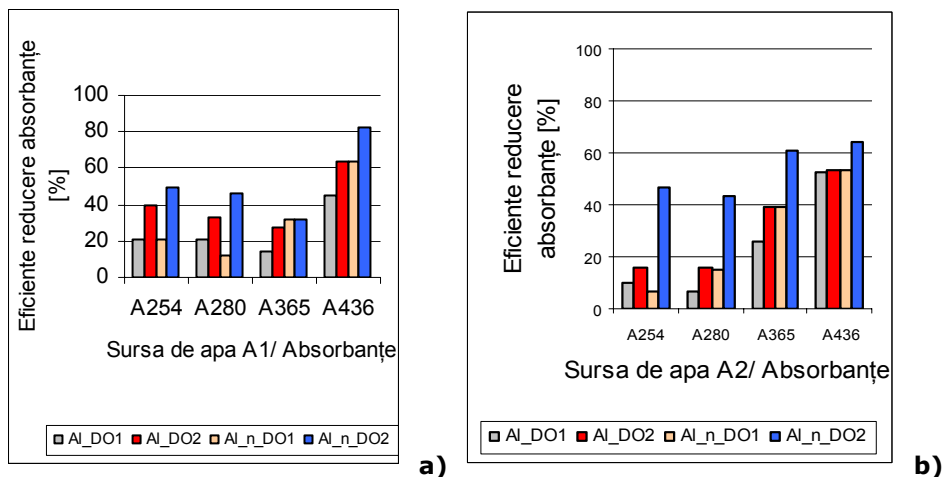


Figura 6.74. Eficiențe de reducere a absorbanțelor în probele tratate cu doze optime de agent de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** sursa de apa A1, **b)** sursa de apa A2.

Fracțiunea A365 este înlăturată cu eficiențe mici în probele tratate, de numai 10% la utilizarea DO1 sulfat de aluminiu. Eficiența de înlăturare se dublează la utilizarea celei de a doua doză DO2 a acestui agent de coagulare. Utilizarea agentului de coagulare PCBA determină deja de la prima doză DO1 eficiențe de reducere a parametrului A 365 de 30%. În ceea ce privește eficiența de înlăturare a compușilor colorați se observă și în acest caz că o doză DO2 de agent de coagulare PCBA determinat cele mai ridicate eficiențe de reducere a compușilor A436 de până la 82%

În cazul apei A2 se observă din figura 6.74.b că, la utilizarea de sulfat de aluminiu și PCBA, se obțin în probele tratate cu DO1 eficiențe de reducere a absorbantelor A254 și A280 foarte mici, situate între 7-15%. Utilizarea dozei DO2 de sulfat de aluminiu nu a determinat o mărire semnificativă a eficiențelor de reducere A254 și A280 în probele tratate. Eficiențele de reducere se situează în continuare pentru A254 și A280 sub 20%. În schimb, utilizarea dozei DO2 de PCBA conduce la eficiențe de reducere în probele tratate pentru fracțiunile A254 și A280 de peste 40%. Eficiența de reducere din probele tratate cu doza DO1 crește pentru fracțiunea A365 la 25-31% pentru ambii agenți de coagulare iar eficiența de reducere obținută pentru fracțiunea A436 ajunge la peste 50%. Utilizarea dozei DO2 a determinat în probele tratate eficiențe de reducere pentru fracțiunea A365 de 40-60% și pentru fracțiunea A436 de 53-64% pentru cei doi agenți de coagulare. Eficiențele de reducere cele mai mari se obțin la utilizarea dozei DO2 de PCBA pentru toți parametrii urmăriți. Eficiențele de reducere obținute pentru parametrul global DOC se bazează pe un cumul al eficiențelor de reducere a fracțiunilor analizate spectrofotometric.

6.5.1.5. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază aluminiu

În final se face o analiză și a rapoartelor A254/A280 și A254/A365 pentru a stabili ponderea unor fracțiuni, respectiv A280 și A365 reziduale, în apa tratată, din totalul de compuși solubili A254.

În figurile 6.75.a și 6.75.b sunt prezentate comparativ rapoartele absorbantelor pentru apa A1, respectiv apa A2. Se observă din figura 6.75.a că raportul A254/A280 prezintă în apa inițială valori apropiate de 1. Valoarea raportului A254/A280 continuă să rămână apropiată de 1, în probele tratate cu doza DO1 și DO2 de sulfat de aluminiu și PCBA, fapt ce conduce la concluzia că ambele fracțiuni au fost înlăturate în proporție egală atât la utilizarea DO1 cât și la utilizarea DO2.

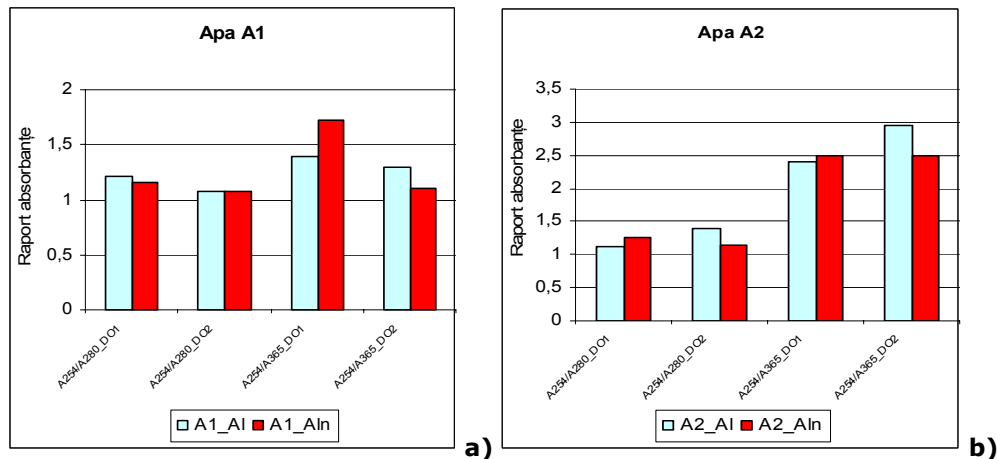


Figura 6.75. Raportul absorbantelor A254/A280, 254/A365 în probele tratate cu doze optime de agent de coagulare, sulfat de aluminiu și PCBA: **a)** sursa de apă A1, **b)** sursa de apă A2.

Analiza raportului A 254/A365 arată o scădere a lui în apele tratate față de apele inițiale. Explicația constă în faptul că în apele tratate rămân totuși cantități importante de compuși corespunzători fracțiunii A365. Eficiențele de reducere a fracțiunii sunt mai mici (vezi figura 6.75.a).

Din studiul variației rapoartelor A254/A280 și A254/A365 din probele tratate din apa A2 se observă că, la tratarea cu doza DO1 și DO2 de sulfat de aluminiu și PCBA, în apă rămân preponderent compuși A280. Valoarea raportului A254/A280 este apropiată de 1, așa precum se prezintă și în apele inițiale. În cazul probelor tratate cu doze DO1 și DO2 de sulfat de aluminiu și de policlorură de aluminiu raportul A254/A365 prezintă valori mai mari de 2. Aceste valori cu care se prezintă raportul A254/A365 arată că, în procesul de coagulare, fracțiunea A365 se reduce de așa manieră încât, în probele tratate, ponderea A365 rezidual este mai mică de 50%.

6.5.2. Studii privind aplicarea și evaluarea comparativă a performanțelor procesului coagulare avansată cu agenți de coagulare pe bază de fier pe surse de apă naturală

În a doua parte a studiului eficienței de reducere a încărcării organice din sursele de apă, s-au efectuat teste de coagulare cu săruri de fier, pentru A2. Se cunoaște că sărurile de fier determină eficiențe mai mari decât sărurile de aluminiu în reducerea încărcării organice din apele naturale destinate consumului public.

Determinarea dozei optime de agent de coagulare pe bază de fier pentru sursa de apă A2 are în vedere reducerea turbidității conform limitelor impuse de normele în vigoare. În aplicarea metodei Jar Test de determinare a dozei optime de agent de coagulare s-a observat un comportament similar cu cel determinat la variația dozei de agent de coagulare pe bază de aluminiu pe ape cu încărcare organică mică. Se obțin astfel și pentru agenții de coagulare pe bază de fier câte două domenii de turbiditate redusă sub limitele prescrise care corespund la diferite cantități de agent de coagulare, doza optimă aparentă DO1 și doza optimă reală DO2.

În tabelul 6.30.a sunt prezentate rezultatele analizelor probelor tratate, obținute la utilizarea unei doze DO1 și DO2 de agenți de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent mixt de coagulare cu adaos Tuf-Aln. În tabelul 6.30.b sunt prezentate eficiențele de reducere a valorilor parametrilor indicatori convenționali și neconvenționali urmăriți în acest studiu.

Tabelul 6.30.a. Caracterizarea probelor tratate cu doze optime de agent de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln pentru sursa de apă A2.

Nr. crt.	Parametri	Tipul de agent de coagulare					
		PCBF		PCBA + PCBF		PCBA+PCBF+Tuf-Aln	
		DO1	DO2	DO1	DO2	DO1	DO2
	Doza optimă [mg Me/l]	0,5	1,60	0,5	1,60	0,5	1,5
Parametrii indicatori convenționali							
1	Turbiditatea [NTU]	1,8	2,0	2,0	2,0	1,8	1,8
2	CCOMn [mgO ₂ /l]	2,48	2,56	3,02	2,40	2,03	2,00
3	Culoare A436 [cm ⁻¹]	0,010	0,011	0,008	0,009	0,005	0,002
4	TOC [mgC/l]	2,93	2,86	2,27	2,36	2,27	2,16
Parametrii indicatori neconvenționali							
5	DOC [mgC/l]	2,70	2,78	2,20	2,28	2,20	2,09
6	A254 [cm ⁻¹]	0,052	0,050	0,052	0,050	0,042	0,040
7	A280 [cm ⁻¹]	0,046	0,04	0,046	0,04	0,040	0,03
8	A365 [cm ⁻¹]	0,030	0,023	0,030	0,023	0,023	0,013
9	SUVA [l/mg·m]	1,92	1,79	2,30	2,19	1,91	1,91
Parametrii indicatori auxiliari							
10	DOC/TOC	0,92	0,97	0,96	0,97	0,97	0,97
11	A254/A280	1,13	1,25	1,13	1,23	1,05	1,33
12	A254/A365	1,73	2,20	1,73	2,2	1,74	3,10

Tabelul 6.30.b. Eficiențele de reducere a încărcării MON și a turbidității din probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln pentru sursa de apă A2.

Nr. crt.	Eficiențe [%]	Tipul de agent de coagulare					
		PCBF _e		PCBA +PCBF _e		PCBA +PCBF _e +T	
		DO1	DO2	DO1	DO2	DO1	DO2
	Doza optimă [mg Me/l]	0,5	1,60	0,5	1,60	0,5	1,5
Parametrii indicatori convenționali							
1	Turbiditate	88,75	87,5	87,5	87,5	88,7	88,7
2	CCO/Mn	29,5	26,8	19,2	31,8	42,3	43,2
3	Culoare A436	27,0	13,4	39,1	29,1	60,6	84,3
4	TOC	3,3	20,5	25,1	34,4	25,1	40,0
Parametrii indicatori neconvenționali							
5	DOC	8,1	5,4	23,8	22,4	32,6	28,9
6	A254	8,8	12,3	8,8	12,3	36,2	29,8
7	A280	-	13,0	-	13,0	25,8	34,7
8	A365	-	22,3	-	22,3	22,7	55,8

6.5.2.1. Stabilirea dozei optime de agenți de coagulare pe bază de fier

Se observă că dozele DO1 de PCBF și agent mixt de coagulare în absența/prezența adjuvantului de coagulare Tuf-Aln sunt de 0,5 mg Me/l, în toate cazurile. Aceste doze optime sunt mai mici decât dozele DO1 corespunzătoare agentului de coagulare sulfat de aluminiu. Dozele DO2 pentru agenții de coagulare PCBF și agent mixt sunt cuprinse în domeniul 1,5-1,6 mg Me/l. Doza optimă DO2 determinată pentru agentul de coagulare PCBF este egală cu doza optimă de agent de coagulare mixt și este mai mică decât DO2 de sulfat de aluminiu cu 20%. Adaosul de tuf vulcanic modificat la doza optimă de agent de coagulare mixt a determinat o reducere suplimentară a dozei optime DO2 de agent mixt de coagulare vs. DO2 de sulfat de aluminiu cu 28%.

6.5.2.2. Evaluarea eficienței de reducere a culorii și oxidabilității în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier

La utilizarea drept agenți de coagulare a sărurilor prepolimerizate de fier ca atare sau în amestec cu săruri prepolimerizate de aluminiu sunt așteptate rezultate mai bune privind calitatea apei obținute prin procesul de coagulare. Se menționează că probele tratate rămân colorate cu diferite nuanțe de galben. Intensificarea nuanței are loc odată cu mărirea dozei de agent de coagulare pe bază de fier. Intensitatea culorii scade, însă, în probele tratate când se utilizează agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln. La utilizarea unei doze DO1 de agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln culoarea A436 este de 0,005 cm⁻¹. Acest fapt se datorează tufului vulcanic modificat care poate reduce acești compuși sau poate împiedica formarea acestora.

Din analiza cantităților reziduale pentru parametrii convenționali și neconvenționali din probele tratate se observă că la utilizarea DO1 se reduce turbiditatea, cu eficiențe mari, de 88-89%. Încărcarea organică CCOMn reziduală în probele tratate cu PCBF și agent mixt de coagulare este similară cu încărcarea organică reziduală CCOMn din probele tratate cu DO1 sulfat de Al (vezi figura 6.76.a). Din figura 6.76.b se observă că la utilizarea agentului de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln se obține în proba tratată o încărcare reziduală CCOMn similară cu cea obținută în probele tratate cu DO2, agent de coagulare PCBA. În cazul utilizării agenților de coagulare PCBF și agentului mixt, încărcarea reziduală CCOMn este similară cu cea obținută în probele tratate cu doza DO2 de sulfat de Al.

Se poate spune că agentul mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln determină în probele tratate obținerea de eficiențe similare cu cele obținute la tratarea apei cu doze DO2 de PCBA.

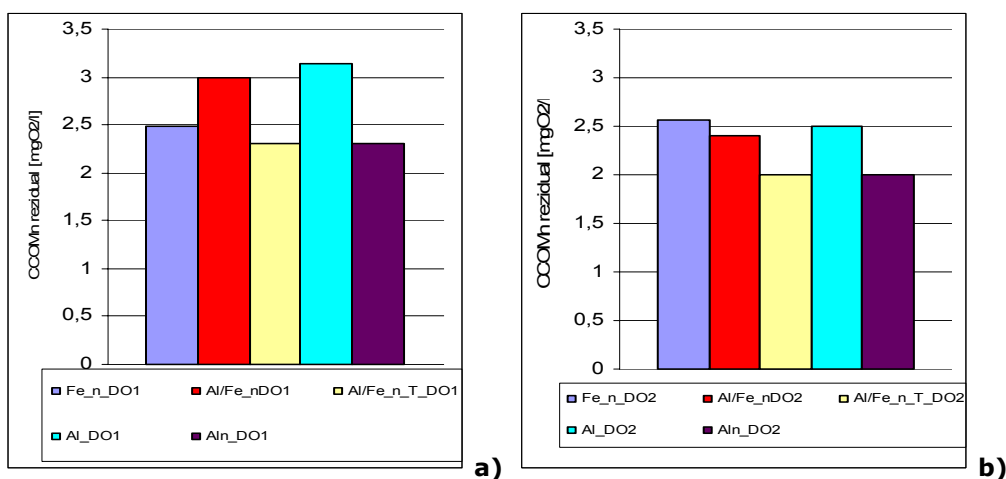


Figura 6.76. CCOMn rezidual din probele tratate cu: PCBF, agent mixt de coagulare și agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln, pentru sursa de apă A2: **a)** doza optimă aparentă DO1, **b)** doza optimă reală DO2.

6.5.2.3. Evaluarea eficienței de reducere TOC și DOC în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier

Din figura 6.77.a se observă că la utilizarea agentului de coagulare mixt, cu și fără adaos de Tuf-Aln, se obține în proba tratată o încărcare reziduală TOC similară cu cea obținută în probele tratate cu DO1 agent de coagulare PCBA.

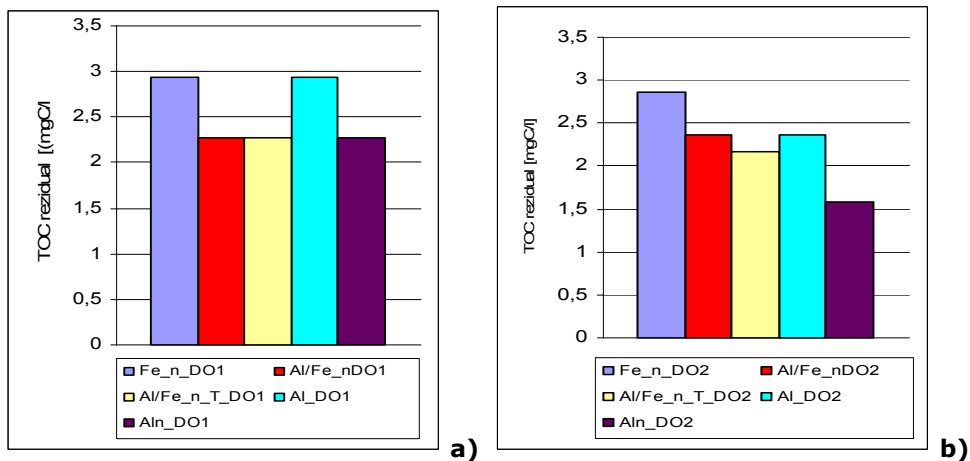


Figura 6.77. TOC rezidual din probele tratate cu doze optime de agenți de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln, stabilite prin metoda Jar Test pentru sursa de apă A2: **a)** doza optimă aparentă DO1, **b)** doza optimă reală DO2.

În cazul utilizării agenților de coagulare PCBF și a agentului mixt, încărcarea reziduală TOC este similară cu cea obținută în probele tratate cu doza DO1 de sulfat de aluminiu.

Mărirea dozei de agent de coagulare la doza DO2 determină în probele tratate cu agentul mixt, cu și fără adaos de Tuf-Aln, o încărcare reziduală TOC similară cu cea obținută în probele tratate cu doza DO2 de sulfat de Al. Din figura 6.77.b se mai observă că probele tratate cu PCBA la doza DO2, prezintă cea mai mică încărcare reziduală TOC.

Evaluarea ponderii reducerii încărcării organice dizolvate s-a efectuat din analiza comparativă a raportului DOC/TOC din probele tratate.

Raportul DOC/TOC trebuie să se analizeze în paralel cu cantitatea reziduală DOC și TOC din probele tratate. În figura 6.78 este prezentat raportul DOC/TOC determinat în cazul apei inițiale (DOC/TOC=0,81) și cel al probelor tratate cu diferiți agenți de coagulare. Se observă din figură că raportul determinat în proba tratată cu doza DO1 de săruri de fier este mai mare de 0,9 și corespunde unei cantități reziduale mai mari DOC de până la 2,8 mgCl/l. Materia organică solubilă nu a fost eliminată din probele tratate la nivelul obținut prin utilizarea sărurilor de aluminiu.

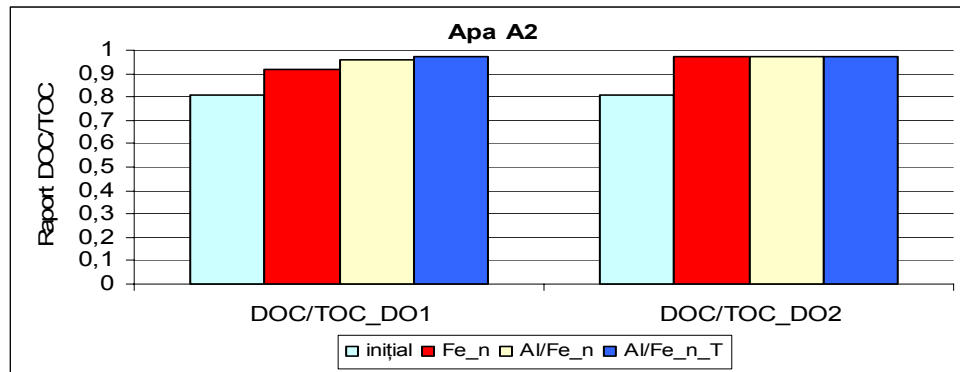


Figura 6.78. Prezentare comparativă a raportului DOC/TOC în probele tratate cu doze optime de agent de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln pentru sursa de apă A2.

Evaluarea eficienței de reducere a materiei organice solubile se face și prin parametrul operațional absorbanta specifică SUVA. Valoarea SUVA pentru sursa de apă A2, $SUVA=1,94$, iar eficiențele de reducere DOC se estimează ca fiind mai mici decât 25/% - pentru săruri de aluminiu și puțin mai mari pentru agenții de coagulare pe bază de fier.

În figura 6.79 sunt prezentate comparativ eficiențele de reducere DOC la utilizarea celor trei agenți de coagulare pe bază de fier la cele două doze, DO1 și DO2. Se observă că utilizarea agentului de coagulare PCBF a determinat eficiențe care se situează la limita inferioară a intervalul estimat, acestea fiind de 5-8% pentru ambele doze. Utilizarea agentului mixt de coagulare a determinat mărirea eficienței de reducere DOC la 22-24%. Aceste rezultate se încadrează în intervalul estimat fiind situate la limita superioară a intervalului. Adaosul de Tuf-Aln la agentul de coagulare mixt a determinat o majorare a eficienței de reducere DOC, care depășește valoarea maximă estimată, ajungând la 30%.

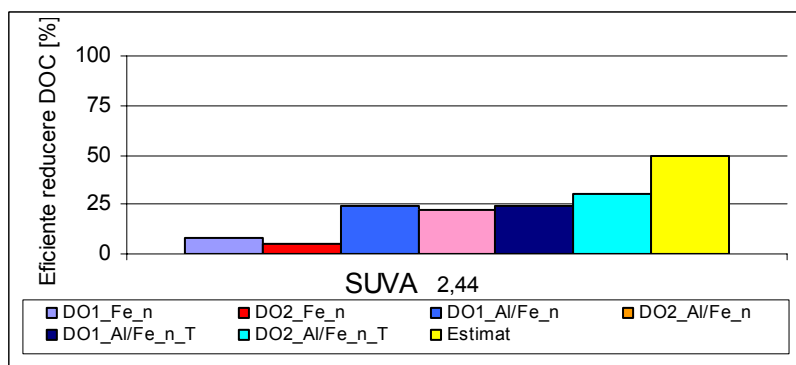


Figura 6.79. Eficiențe de reducere DOC din probele tratate cu doze optime de agent de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln.

S-a determinat că eficiența de reducere DOC în cazul utilizării agenților de coagulare pe bază de fier este mai mică decât în cazul utilizării agenților de coagulare pe bază de aluminiu pentru sursa de apă A2.

În figura 6.80 sunt prezentate comparativ valorile reziduale SUVA pentru probele tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier pentru dozele DO1 și DO2.

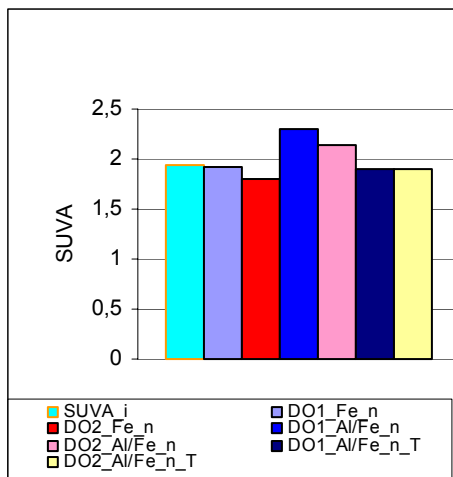


Figura 6.80 SUVA în probele tratate cu doze optime de agent de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln vs. SUVA inițial din sursa de apă A2.

Raportul SUVA în probele de apă tratate au în general valori < 2. Prin aceste valori se confirmă preponderența materiei organice cu caracter hidrofil greu de înlăturat prin procesul de coagulare. Pe de altă parte, acest parametru este o măsură a eficienței de înlăturare a materiei cu masă moleculară mai mare și caracter preponderent hidrofob. SUVA apei inițiale are valoare de 1,94. Din figura 6.80 se observă că SUVA în apele tratate are valoarea în jur de 2. Prin etapa de coagulare au fost înlăturate fracțiuni hidrofил/hidrofobe, în proporții similare. Compoziția MON în apele tratate este bazată pe compuși cu caracter puternic hidrofil.

6.5.3.4. Evaluarea eficienței de reducere a valorilor parametrilor spectrofotometrici în probe tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier

În continuarea studiului de evaluare a eficiențelor de reducere MON din apele naturale prin stilizarea dozelor reale DO2, se analizează eficiențele de reducere a componentelor DOC, corespunzătoare parametrilor spectrofotometrici A254, A280, A365 și A436, din probele de apă tratate cu diferiți agenți de coagulare. Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 6.81. Se observă din figură că la doza DO2 a agentului de coagulare PCBF, eficiențele de reducere a compușilor A254 și A280 sunt mici, de până la 12%, justificând și din acest punct de vedere utilizarea unor doze mărite de agenți de coagulare. Eficiențele de reducere a fracțiunilor A254, A280, A365 și A436 cresc odată cu creșterea lungimii de undă corespunzătoare în cazul utilizării ca agent de coagulare, agentul mixt cu adaos de

Tuf-Aln. Comparând aceste eficiențe de reducere cu cele obținute în probele tratate cu sulfat de aluminiu, se constată că sunt mai mari chiar și față de utilizarea dozei optime reale DO2 de agent clasic. Această situație duce la concluzia că amestecul celor doi agenți de coagulare cu adjuvantul Tuf-Aln determină eficiențe de reducere mari ale fracțiunilor caracterizate prin parametrii spectrofotometrici.

Se constată că agentul mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln determină în mod special eficiențe de reducere mai mari ale fracțiunilor solubile A254 și A280 față de agentul clasic.

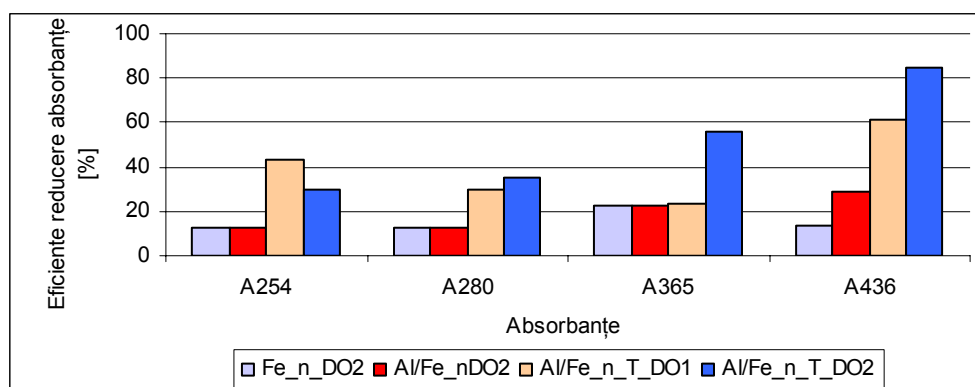


Figura 6.81. Eficiențe de reducere a absorbantelor din probele tratate cu doze optime de agent de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare și agent de coagulare mixt cu adaos de Tuf-Aln, sursa de apă A2.

Se menționează faptul că se obține o reducere mare a culorii doar în cazul utilizării de Tuf-Aln ca adjuvant în procesul de coagulare.

Un alt parametru analizat, care permite evaluarea ponderii cu care o fracțiune este eliminată față de o alta, este raportul absorbantelor.

În figura 6.82 este prezentat raportul A254/A280 și A254/A365 calculat din valorile absolute ale absorbantelor determinate în probele tratate cu agenți de coagulare pe bază de fier la doze DO1 și DO2. Raportul A254/A280 din apa inițială este 1,24, arătând ponderea mare a fracțiunii A280 din totalul A254. Raportul A254/A280 în probele tratate cu doza DO1 și DO2 a agenților de coagulare pe bază de fier este cuprins în toate cazurile în domeniul 1-1,33. Frațiunea A254 și fracțiunea A280 sunt îndepărtate din apa brută cu eficiențe similare. În apa tratată rămâne o cantitate reziduală A254 cuprinsă în domeniul 0,040-0,052 cm^{-1} și o cantitate reziduală A280 cuprinsă în domeniul 0,03-0,046 cm^{-1} .

Raportul A254/A365 din apa inițială are valoare de 1,92, arătând o pondere mai mică a fracțiunii A365 din totalul A254. Raportul A254/A365 în probele tratate cu doza optimă aparentă DO1 de agenți de coagulare pe bază de fier este constant și are valoarea 1,73. În probele tratate cu doza optimă reală DO2, raportul crește, fiind cuprins între 2,2-3,1.

Fracțiunea A365 rămâne ca parte componentă în apele tratate cu agenți de coagulare PCBA și agent mixt, situație confirmată și prin rezultatele obținute la analiza comparativă a reducerilor acestor fracțiuni când pentru fracțiunea A365 au fost obținute eficiențe mici de reducere. Probabil că această fracțiune rămâne aderentă la sistemul coloidal fin remanent din probele tratate. Raportul A254/A365 determinat în probele tratate cu agent mixt și adaos de Tuf-Aln la doze DO2 are o

valoare mai mare de 3, estimând faptul că în apa tratată cantitatea reziduală este mică. Într-adevăr, din figura 6.81 se observă că eficiența de reducere a fracțiunii A365 din proba tratată cu agent mixt de coagulare și adaos de agenți de coagulare pe bază de fier, la doze DO1 și DO2, a fost de 55,8%, mai mare decât eficiența de reducere a fracțiunilor A254 și A280, iar cantitatea reziduală este foarte mică a compușilor pe care-i reprezintă, de 0,013 cm⁻¹.

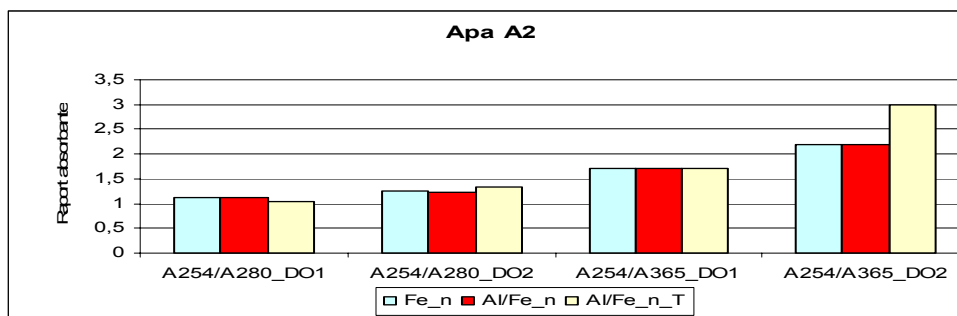


Figura 6.82. Raportului i absorbanțelor A254/A280 și A254/A365 în probele tratate cu doze optime de agent de coagulare pe bază de fier: PCBF, agent mixt de coagulare, agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln, sursa de apă A2.

6.5.3. Concluzii parțiale

1. Apele studiate prezintă o turbiditate inițială cuprinsă între 15–16 NTU, o încărcare organică exprimată prin oxidabilitate CCOMn cuprinsă între 2,94–3,52 mgO₂/l, TOC cuprins în domeniul 3,03–3,60 mgC/l, din care DOC reprezentat prin raportul DOC/TOC de 0,81–0,85 din TOC. Aceste ape sunt prelevate în perioada verii 2009, după o perioadă lungă de secetă în care MON rezultată din etapa de descompunerea heterotrofă este caracterizată prin cantitate preponderentă de compuși solubili cu caracter hidrofil.

2. Apele au un comportament deosebit față de comportamentul obișnuit al apelor naturale în procesul de coagulare, deoarece prezintă două domenii de turbiditate reziduală minimă pentru două doze optime diferite de agent de coagulare, o doză aparentă și o doză reală.

3. Utilizarea dozei aparente DO1, mai scăzute de agent de coagulare clasic nu a permis obținerea de eficiențe de reduceri așteptate ale materiei organice dizolvate exprimate prin parametri globali CCOMn, TOC, DOC sau cea corespunzătoare unor fracțiuni exprimate prin parametri spectrofotometrici, A254, A280 și A365. Eficiențele de reducere a fracțiunilor corespunzătoare parametrilor spectrofotometrici au fost de maxim 20% în probele tratate. Utilizarea unei doze optime reale DO2 a determinat majorarea eficiențelor de reducere MON exprimată prin parametrii CCOMn, TOC, DOC, A254, A280 și A365, de până la 40%.

4. Utilizarea agentului de coagulare PCBA a determinat în probele tratate eficiențe de reducere ale componentelor MON mai mari decât cele obținute în probele tratate cu sulfat de aluminiu

5. Valorile raportului DOC/TOC, care caracterizează apele tratate, confirmă gradul de reducere a componentelor DOC vs. gradul de reducere a materiei aflată sub formă coloidală sau suspensii fine. Utilizarea dozei aparente DO1 de agent de coagulare determină eficiențe de reducere mai mici DOC, pe când utilizarea dozei

reale DO₂, un surplus de specii cu acțiune coagulantă, înlătură eficient din mediul de coagulare o serie de compuși, printre care și compușii solubili.

6. Valorile raportului DOC/TOC, apropiate de unitate, confirmă preponderența materiei organice cu caracter hidrofil greu de înlăturat prin procesul de coagulare. Pe de altă parte, acest parametru este o măsură a eficienței de înlăturare a materiei cu masă moleculară mai mare și caracter preponderent hidrofob. Raportul DOC/TOC se corelează cu parametrul operațional SUVA atât în apele inițiale cât și cele tratate.

7. Din valorile absorbanței specifice SUVA, caracteristice surselor de apă se pot face estimări privind compoziția MON, din apele naturale, și, în mod logic, se pot estima eficiențele de reducere DOC. Utilizarea dozelor aparente DO₁ a determinat în probele tratate cu agenți de coagulare clasici obținerea de eficiențe de reducere mici, care fie nu s-au încadrat în intervalul prescris, fie se situează la limita inferioară a intervalului. Adaosul unei supradoze sau al dozei optime reale, DO₂, permite ca speciile de aluminiu cu acțiune coagulantă, prezente în cantitate sporită, să măture straturile de apă și să colecteze o cantitate mai mare de MON dizolvată, astfel încât reducerea DOC să se încadreze în domeniul estimat.

8. Utilizarea sărurilor prepolimerizate de aluminiu ca agent de coagulare pentru fracțiunile MON din sursele de ape naturale a condus chiar și la doza aparentă DO₁ la o înlăturare avansată a materiei organice dizolvată, cu eficiențe de reducere DOC care se situează în domeniul estimat. Utilizarea unor supradoze, DO₂, de agent de coagulare PCBA determină obținerea de eficiențe de reducere care vor depăși domeniile estimate prin SUVA.

9. Eficiențele de reducere a componentelor DOC corespunzătoare parametrilor spectrofotometrici A₂₅₄, A₂₈₀, A₃₆₅ și A₄₃₆, din probele de apă tratate cu diferiți agenți de coagulare, cresc direct proporțional cu mărimea lungimii de undă. Utilizarea dozei DO₂ de agenți de coagulare pe bază de aluminiu a determinat în probele tratate eficiențe de reducere de 2-3 ori mai mari pentru fracțiunile corespunzătoare parametrilor spectrofotometrici vs. eficiențele de reducere obținute la utilizarea dozei aparente. Eficiențele de reducere cele mai mari se obțin la utilizarea dozei DO₂ de PCBA, când în apa de tratat se introduce o cantitate suficientă de specii coagulante care participă prin procese de neutralizare, adsorbție, complexare și măturare, la eliminarea unor componente MON din apa de tratat.

10. Rapoartele A₂₅₄/A₂₈₀ determinate în probele tratate demonstrează prin valorile apropiate de 1 că fracțiunea A₂₈₀ rămâne ca fracțiune preponderentă din totalul determinat ca A₂₅₄. Se pot însă obține eficiențe de reducere mari pentru A₂₈₀ când apa se tratează cu o doză reală DO₂ de PCBA. Raportul A₂₅₄/A₃₆₅ este în general de două ori mai mare decât raportul A₂₅₄/A₂₈₀ și arată că ponderea compușilor ce absorb la 365 nm în probele tratate este mai mică decât ponderea fracțiunii A₂₈₀. Fracțiunea A₃₆₅ este corelată cu prezența compușilor cu masă moleculară mai mare, policondensare, care interacționează mai eficient cu agenții de coagulare în special când cantitatea acestora în apă este mare, precum este cazul agentului de coagulare PCBA.

11. Sărurile de fier utilizate ca agenți de coagulare în apele cu încărcare MON mică sunt agreate pentru eficiențe de reducere comparabile sau mai mari în eliminarea MON din apele naturale vs. sărurile de aluminiu. Un neajuns al utilizării agenților de coagulare pe bază de fier este culoarea reziduală cu diferite nuanțe de galben, datorată formării unor complecși colorați ai acizilor humici, foarte solubili. Intensificarea nuanței are loc odată cu mărirea dozei de agent de coagulare.

12. Utilizarea sărurilor prepolimerizate de fier în amestec cu săruri prepolimerizate de aluminiu la doza optimă aparentă DO1 și doza optimă reală DO2 a determinat obținerea de eficiențe de reducere a MON similare cu cele obținute la utilizarea agentului clasic de coagulare pe bază de aluminiu cu menținerea prejudiciului datorat culorii remanente.

13. Adaosul de adjuvant de coagulare Tuf-Aln la agentul mixt de coagulare a determinat o majorare a eficienței de reducere a materiei organice din apele tratate la valori similare în majoritatea cazurilor cu cele obținute la utilizarea PCBA. Adaosul de Tuf-Aln la agentul mixt de coagulare a determinat reducerea dozelor optime și a culorii până în domeniul care nu deranjează consumatorii.

7. STUDII IR PRIVIND CARACTERISTICILE NĂMOLURILOR DE COAGULARE

Datele obținute din studiul probelor de apă netratată și tratată cu doza optimă de agent de coagulare permit evaluarea cantității totale MON transferate din faza lichidă în faza solidă ca nămol de coagulare. Prin studiile comparative ale spectrelor UV-VIS se determină și ponderea unor fracțiuni precum A254, A280, A365 și A436 din MON total care sunt transferate din probele netratate în faza solidă. Așadar, în faza solidă se vor regăsi componentele MON care reacționează cu agenții de coagulare, formează flocculele și sedimentează formând nămolul de coagulare. Datele obținute din analizele spectrale IR ale fazei solide nu pot constitui un termen în cazul unui bilanț masic MON dar sunt în măsură să confirme pe de o parte compoziția MON din probele netratate și tratate, precum și eficiențele de reducere obținute cu diferiți agenți de coagulare.

7.1. Spectre IR privind caracteristicile nămolurilor de coagulare a apelor sintetice pe bază de acizi humici HA

În figura 7.1. sunt prezentate spectre IR pentru o probă de acizi humici (martor) de proveniență Fluka - Elveția și nămolul sedimentat obținut din etapa de coagulare a apei sintetice H1 preparată cu un conținut de 7 mg HA/l și tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu, respectiv PCBA.

Analizând benzile de absorbție din spectrele IR se constată că proba de acizi humici tip Fluka prezintă un semnal puternic la 3432 cm^{-1} , 1707 cm^{-1} , 1643 cm^{-1} și 1285 cm^{-1} corespunzătoare unor compuși carboxilici, componente ale materiei humice acvatică. De asemenea, proba conține compuși alifatici, alchil, alchene, evidențiate printr-un semnal la $2917\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$. Acizii humici sintetici conțin carbohidrați, evidențiați cu semnal la 1388 cm^{-1} , și 1029 cm^{-1} , compuși cu caracter puternic aromatic semnalati prin semnal la $600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ și diferite resturi de proteine, lipide și glucide.

Prin coagulare cu sulfat de aluminiu se obțin nămoluri de coagulare care conțin, așa cum era de așteptat, clase de compuși determinate în proba de acizi humici ca atare. Se observă din figură că, în spectrul obținut pentru nămolul de coagulare, rezultat din proba tratată cu doza optimă de sulfat de aluminiu, lipsește semnalul de la 1285 cm^{-1} și 1707 cm^{-1} corespunzător unor compuși carboxilici și carbonilici. Compușii respectivi se prezintă probabil în soluție apoasă sub forme foarte solubile greu de îndepărtat prin coagulare. Utilizarea PCBA a determinat ca o parte din acești compuși foarte solubili să fie totuși eliminați. Se observă din figură că în proba de nămol de coagulare rezultat din procesul de coagulare cu PCBA se regăsesc compuși care adsorb la lungimea de undă corespunzătoare acestor compuși 1285 cm^{-1} și în domeniul $2360\text{-}2334\text{ cm}^{-1}$.

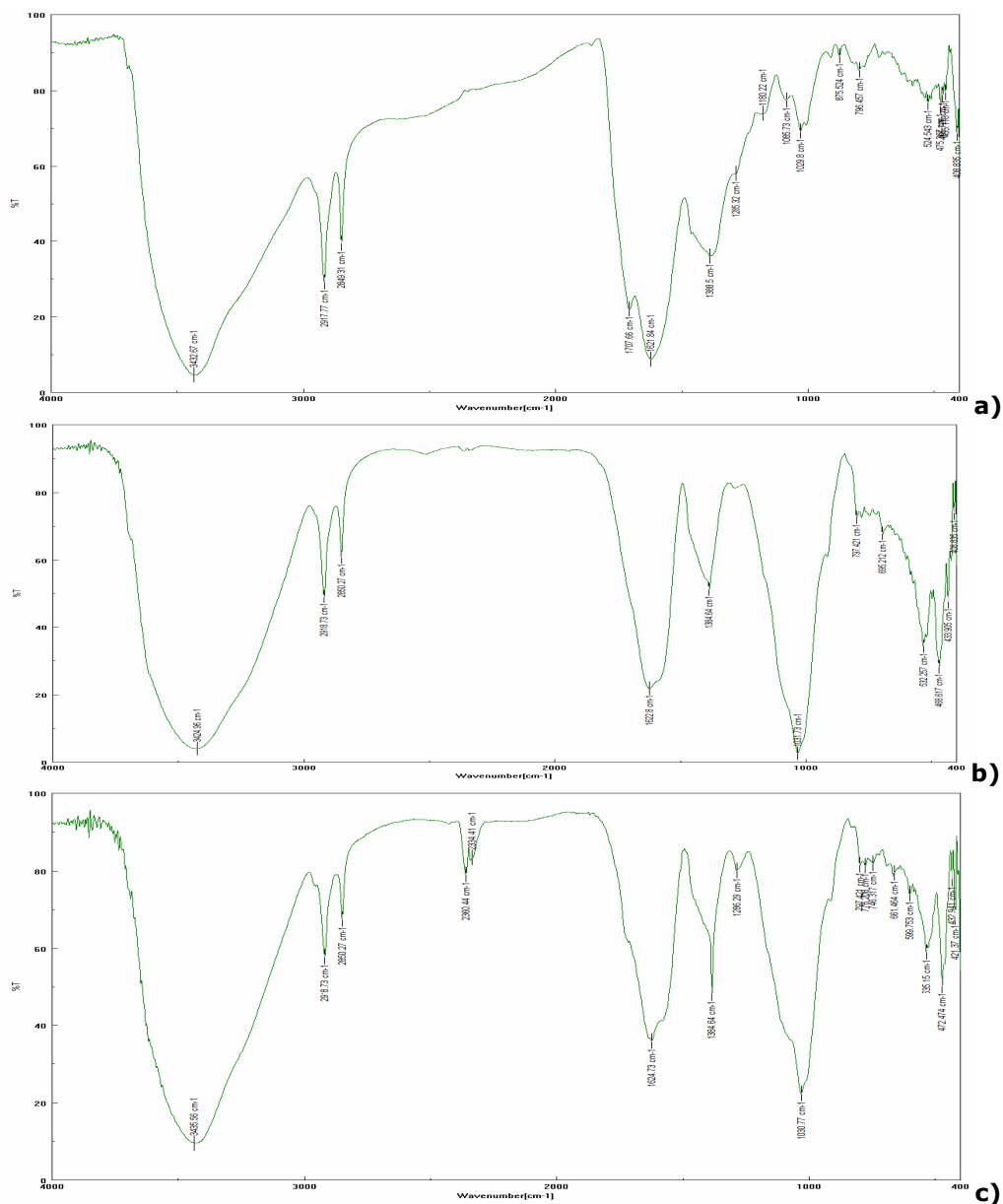


Figura 7.1. Spectre IR : **a)** HA Fluka, Elveția, **b)** nămol de coagulare sursa de apă H1 tratată cu sulfat de aluminiu la doza optimă , **c)** nămol de coagulare sursa H1 tratată cu PCBA la doza optimă.

În tabelul 7.1. sunt prezentate comparativ picurile importante, selectate din spectrele determinate pentru probele de acizi humici ca atare și probele de nămoluri de coagulare a apei sintetice H1 obținute la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă, respectiv cu PCBA la doza optimă. În tabel se prezintă și clasele de compuși vs. lungimea de undă aferentă.

Tabelul 7.1. Prezentare comparativă a semnalelor IR obținute pentru probe HA, nămoluri de coagulare a sursei de apă H1 rezultate la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă, respectiv cu PCBA, cu indicarea claselor de compuși componente principale ale MON acvatice și din soluri

Nr. crt.	Tipul de sedimente			Clase de compuși
	Acizi humici HA [cm ⁻¹]	Nămol coagulare apa H1 cu sulfat Al [cm ⁻¹]	Nămol coagulare apa H1 cu PCBA [cm ⁻¹]	
1	3432	3424	3435	funcțiuni carboxilice -O-H celuloză, proteine
2	2917 2848	2918 2850	2918 2850	C-H compuși alifatici, alchil, alchene, alcani
3	-	-	2360 2334	funcțiuni -O-H compuși carboxilici
4	1707	-	-	funcțiuni =C=O compuși carbonilici și carboxilici
5	1621	1622	1624	Legături -C=C- aromatice, funcțiuni C=O amide I, esteri aromatici I
6	1388	1384	1384	>CH ₂ , -CH ₃ -COO-, -OH, C-H din polizaharide
7	1285	-	1286	O-H din COOH, compuși indicator principal de substanțe humice acvatice, C-O-C
8	1029	1031	1030	C-H, polizaharide, fenoli/alcooli, materie celulozică
9	875 796	797 695	797 776 746 661	Alchine, compuși cu caracter puternic aromatic, substanțe anorganice

7.2. Spectre IR privind caracteristicile nămolurilor de coagulare obținute la tratarea apelor naturale cu agenți de coagulare pe bază de aluminiu

Sedimentele rezultate din sursa de apă naturală A8 netratată, prezintă un spectru diferit de cel obținut pentru acizii humici Fluka. Apa A8 este prelevată toamna târziu. Spectrul este prezentat în figura 7.2. Materia sedimentabilă din apa brută conține cantități mici de acizi carboxilici din categoria acizilor fulvici. Aceste ape conțin carbohidrați în cantități foarte mari comparabil cu acizii humici Fluka.

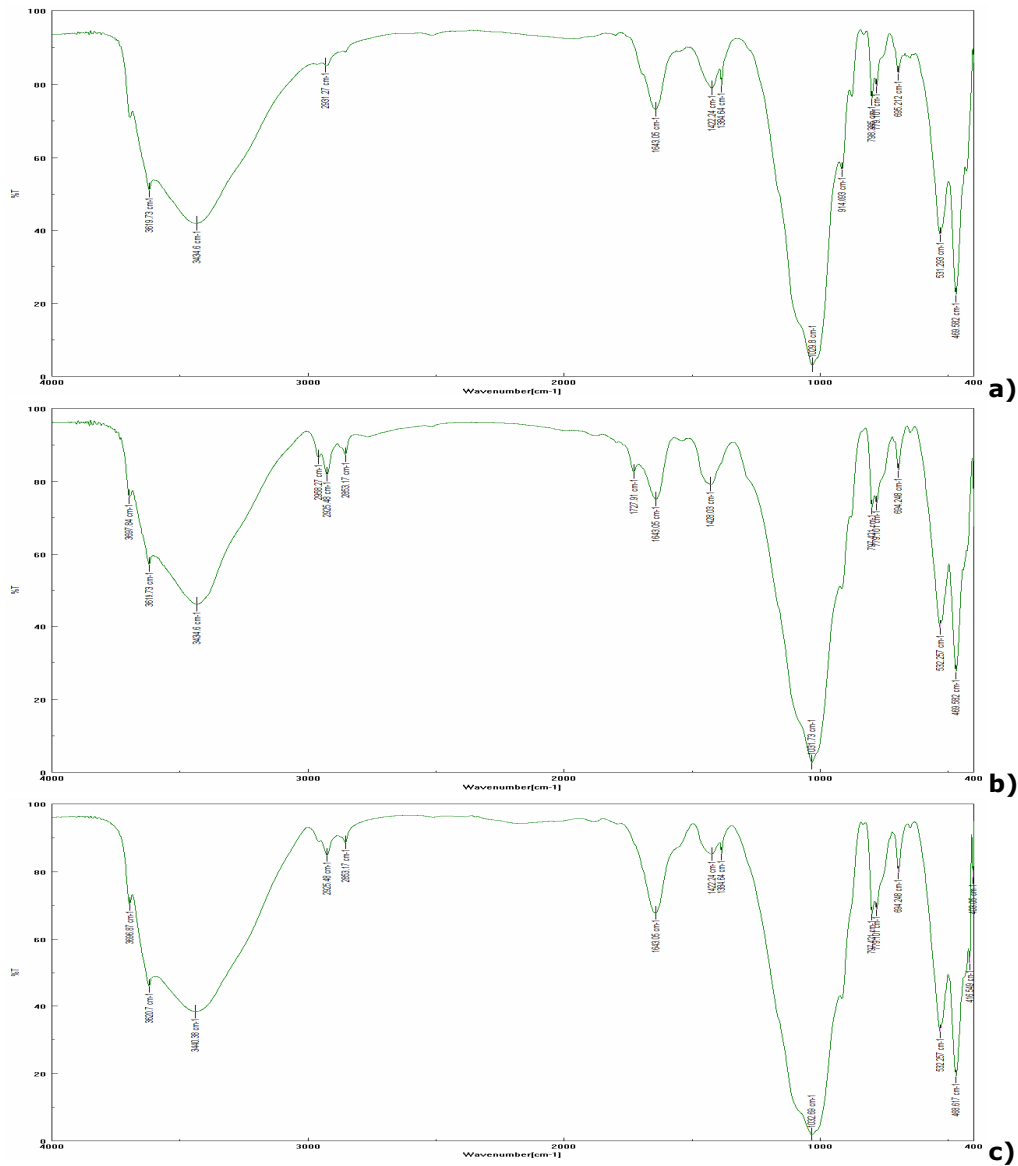


Figura 7.2. Spectre IR: **a)** sedimente sursa de apă A8, **b)** nămol de coagulare sursa de apă A8 tratată cu sulfat de aluminiu la doza optimă, **c)** nămol de coagulare sursa de apă A8 tratată cu PCBA la doza optimă.

Se observă din figura 7.2. că materia sedimentabilă din apa brută prezintă următoarele caracteristici:

- un conținut mai scăzut de compuși carboxilici decât în acizi humici de tip Fluka, cu semnal la 3434 cm^{-1} ;
- cantități mai mici de materie brută de tip celulozic și proteic decât în acizii humici Fluka, ceea ce demonstrează un proces de humidificare aflat în curs de desfășurare;

- cantități mici de compuși cu caracter alifatic, caracteristicile domeniului 2850-2950 cm^{-1} ;
- un conținut scăzut de compuși aromatici, respectiv acizi fulvici, evidențiat prin semnal slab la 1621 cm^{-1} ;
- un conținut foarte scăzut de compuși legături cu C-C, C-O-C și O-H specific pentru fenol/alcooli și acizi fulvici evidențiat prin semnal slab 1422 cm^{-1} ;
- un conținut foarte ridicat de polizaharide ca produse intermediare ale procesului de humidificare cu semnal la 1385 și 1029 cm^{-1} ;
- un semnal mult mai puternic decât cel obținut pentru proba de acizi humici Fluka în domeniul 600-900 cm^{-1} dar acest semnal se poate datora unui conținut ridicat de materie anorganică din apele naturale care se suprapune peste semnalul datorat compușilor cu caracter aromatic.

În tabelul 7.2. sunt prezentate comparativ picurile importante selectate din spectrele determinate pentru probele de materie sedimentabilă și probele de nămoluri de coagulare a apei naturale A8 obținute la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă, respectiv cu PCBA la doza optimă. Se prezintă în tabel și prezența unor clase de compuși vs. lungimea de undă aferentă.

Tabelul 7.2. Prezentare comparativă a spectrelor IR obținute materie sedimentabilă din sursa de apă A8 și probele de nămoluri de coagulare rezultate la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă, respectiv cu PCBA, cu indicarea claselor de compuși, componente principale ale MON acvatice și din soluri.

Nr. crt.	Tipul de sedimente			Clase de compuși
	Sedimente sursa A8 [cm^{-1}]	Nămol coagulare A8 cu sulfat de Al [cm^{-1}]	Nămol coagulare A8 cu PCBA [cm^{-1}]	
1	3432	3434	3435	funcțiuni -O-H celuloză, proteine
2	2931	2958 2925 2853	2925 2853	C-H compuși alifatici, alchil, alchene
3	1707	-	-	funcțiuni =C=O carbonil și carboxil
4	1643	1643	1643	Legături -C=C- aromatice, funcțiuni C=O amide I
5	1422	1428	1422	legături C-C, C-O-C, O-H fenol/alcool
6	1384		1384	C-H polizaharide
7	1285	-	1285	O-H din COOH, indicator principal de substanțe humice acvatice, C-O-C
8	1029	1031	1032	C-H polizaharide
9	798 779 695	797 776 694	797 776 694	Alchine, caracter puternic aromatic

Prin coagulare se obțin nămoluri de coagulare care conțin clase de substanțe prezente și în sedimentele separate din apa brută. Se observă însă din spectrele IR prezentate în figura 7.2. că:

- sunt diferențe privind componentele separate prin coagulare, din punct de vedere cantitativ, care se datorează eficienței tipului agentului de coagulare utilizat;
- sunt diferențe privind componentele separate prin coagulare, din punct de vedere calitativ, care se datorează capacității agentului de coagulare utilizat de a prelua din apa brută unele substanțe dizolvate care nu sunt prezente în sedimente, sau sunt prezente în cantități foarte mici nedetectabile.

Apele tratate cu cei doi coagulanți prezintă produși evidențiați la lungimi de undă la care în proba de sedimente nu este semnalată prezența lor. Se constată că sedimentul obținut la coagularea apei brute cu PCBA conține o cantitate mai mare de acizi carboxilici decât în cazul utilizării sulfatului de aluminiu. Această afirmație este susținută de semnalul din spectrul IR în care se evidențiază un semnal la 1643 cm^{-1} caracteristică acizilor carboxilici. Ambii agenți de coagulare determină obținerea de nămoluri de coagulare care dau semnal la lungimea de undă 2853 cm^{-1} considerată a fi banda caracteristică legăturilor C-H de natură alifatică. Acest comportament arată că agenții de coagulare prezintă capacitatea de a îngloba/precipita sau adsorbi unii compuși alifatici solubili caracterizați în spectrele IR prin semnale la lungimi de undă de 2853 cm^{-1} . Din figura 7.2.c se observă că nămolul obținut la coagulare prezintă un semnal mult mai puternic la 1029 cm^{-1} , semnal caracteristic polizaharidelor și confirmat și de semnalul de la 1384 cm^{-1} .

PCBA determină obținerea de nămoluri de coagulare care dau semnal mult mai mare decât cel obținut pentru sedimente apa brută la lungimea de undă 1621 cm^{-1} demonstrând prin aceasta capacitatea sa de a prelua compușii solubili din categoria acizi fulvici care sunt evidențiați în această zonă.

Din analiza spectrelor IR coroborate cu rezultatele analizei spectrofotometrice rezultă că o multitudine de substanțe din compoziția apelor brute ajung în nămolul de coagulare în cantități mai mari în cazul coagulării cu PCBA față de nămolul rezultat la coagularea cu sulfat de aluminiu.

7.3. Spectre IR privind caracteristici ale nămolurilor de coagulare obținute la tratarea cu agenți de coagulare pe bază de fier

În tabelul 7.3. și 7.4. sunt prezentate comparativ picurile importante selectate din spectrele determinate pentru MON sedimentabilă ca atare și MON din nămoluri de coagulare rezultate din sursele de apă A12 și A13. În figura 7.3. și 7.4. sunt prezentate spectrele IR determinate pentru MON sedimentabil ca atare și MON din nămoluri de coagulare rezultate din sursele de apă A12 și A13. Se utilizează ca agent de coagulare un agent mixt pe bază de policlorură bazică de fier și aluminiu. Se realizează studii comparative cu nămoluri rezultate din coagulare cu săruri de aluminiu, sulfat de aluminiu și PCBA. Din tabelele 7.3. și 7.4 se observă că cele două surse de ape A12 și A13 prezintă sedimente cu caracteristici similare.

Sedimentele rezultate din sursele de apă A12 și A13 conțin compuși cu funcțiuni -O-H, compuși carbonilici și carboxilici, compuși alifatici, alchil, alchene resturi de celuloză și proteine evidențiați prin semnal la 3438 cm^{-1} , 2931 cm^{-1} și 2500 cm^{-1} . În nămoluri se găsesc, în cantități mici, alcoolii/fenoli la 1422 cm^{-1} și cantități foarte mari de polizaharide evidențiate de un semnal puternic la 1029 cm^{-1} . De asemenea, conțin compuși cu legături -C=C- aromatice, compuși cu funcțiuni

C=O, respectiv amide la 1643 cm^{-1} . Sedimentele conțin așadar un amestec de compuși cu caracter hidrofil/hidrofob bazat pe compuși organici alifatici și cu caracter aromatic cu diferite funcțiuni. Fragmentele de polimeri organici naturali aflați la diferite grade de descompunere arată că procesul de humidificare este în plină desfășurare în contextul regimului hidroclimatic specific primăverii. Apele conțin și cantități semnificative de materie anorganică dizolvată semnalată la 1384 cm^{-1} , domeniu specific prezenței azotaților și în domeniul $600\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ care de fapt se suprapune unor compuși cu caracter aromatic.

În figura 7.3. sunt prezentate spectrele determinate pentru probele de materie sedimentabilă și probele de nămoluri de coagulare a apei naturale A12, obținute la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă, respectiv cu PCBA la doza optimă.

Tabelul 7.3. Prezentare comparativă a spectrelor IR, obținute pentru probele de materie sedimentabilă din apa A12 și probele de nămoluri de coagulare rezultate la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă, respectiv cu PCBA, cu indicarea claselor de compuși, componente principale ale MON acvatice și din soluri.

Nr. crt.	Tipul de sedimente				Clase de compuși
	A12 [cm^{-1}]	Nămol coagulare cu sulfat A12 [cm^{-1}]	Nămol coagulare cu PCBA A12 [cm^{-1}]	Nămol coagulare cu PCBA, PCBF A12 [cm^{-1}]	
1	3434	3429	3448	3447	funcțiuni -O-H celuloză, proteine
2	2931	-	-	2924 2853	C-H compuși alifatici, alchil, alchene
3	2500	2387 2346 2295	2385 2348 2290	2384 2348 2314	funcțiuni -O-H compuși carboxilici
4	1643	1643	1645	1646	Legături -C=C- aromatice, funcțiuni C=O amide I
6	1422	1397	1421	1420	legături C-C, C-O-C, O-H fenol/alcool
7	1384	-	1385		compuși alifatici, azotat
8	1029	1032	1033	1030	C-H polizaharide
9	914 798 779 695	912 798 758 695	916 797 754 698	912 797 760 697	alchine, caracter aromatic

În figura 7.4. sunt prezentate spectrele determinate pentru probele de materie sedimentabilă și probele de nămoluri de coagulare a apei naturale A13 obținute la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă, respectiv cu PCBA la doza optimă. Se prezintă în tabel și clasele de compuși vs. lungimea de undă aferentă.

Tabelul 7.4. Prezentare comparativă a spectrele obținute pentru probe de materie sedimentabilă din apa A13 și probele de nămoluri de coagulare rezultate la coagularea cu sulfat de aluminiu la doza optimă, respectiv cu PCBA, cu indicarea claselor de compuși, componente principale ale MON acvatice și din soluri.

Nr. crt.	Tipul de sedimente			Clase de compuși
	Sedimente A13 [cm ⁻¹]	Nămol coagulare A13 PCBA [cm ⁻¹]	Nămol coagulare A13 PCBA, PCBFe [cm ⁻¹]	
1	3434	3449	3449	funcțiuni -O-H celuloză, proteine
2	2931		2931	C-H compuși alifatici, alchil, alchene
3	-	1756	-	funcțiuni =C=O carbonil și carboxil
4	1643	1643	1639	legături -C=C- aromatice, funcțiuni C=O amide I
5	1422	1458	1419	legături C-C, C-O-C, O-H fenol/alcool
6	1384	1385		compuși alifatici, azotat
7	1029	1032	1035	C-H polizaharide
8	914 798 779 695	912 795 691	913 797 760 746 695	alchine, caracter aromatic

Nămolul de coagulare rezultat din sursele A12 și A13, tratate cu diferiți agenți de coagulare, prezintă caracteristici diferite, cu toate că, în apele brute par a avea o compoziție similară a MON. (vezi figura 7.3.a. și 7.4.a).

Astfel din sursa de apă A12 rezultă probe de nămol de coagulare care prezintă în plus față de nămolul de sedimentare din ambele surse, dar și față de nămolurile de coagulare rezultate din sursa A13, un semnal puternic în domeniul 2300-2400 cm⁻¹ care este atribuit unor compuși cu funcțiuni -O-H și compuși carboxilici.

În ceea ce privește celelalte componente ale nămolurilor de coagulare rezultate la tratarea celor două surse, A12 și A13, se constată că acestea prezintă similitudini. Astfel, din analiza spectrelor se observă că nămolul obținut la coagularea cu PCBA, conține o cantitate mai mare de compuși cu funcțiuni -O-H, resturi de celuloză și proteine, manifestat prin semnal mai intens la 3400-3500 cm⁻¹ decât în cazul utilizării sulfatului de aluminiu sau a agentului mixt de coagulare. Plaja extinsă pe care se manifestă acest semnal în cazul probei de nămol corespunzător tratamentului cu PCBA cuprinde și poziția caracteristică compușilor cu legături C-H, compuși alifatici, alchil, alchene cu funcțiuni, drept pentru care se poate considera și din acest punct de vedere eficiența de reducere mare obținută la tratarea cu săruri prepolimerizate (vezi figura 7.3.b-7.3.d și 7.4.b-7.3.c).

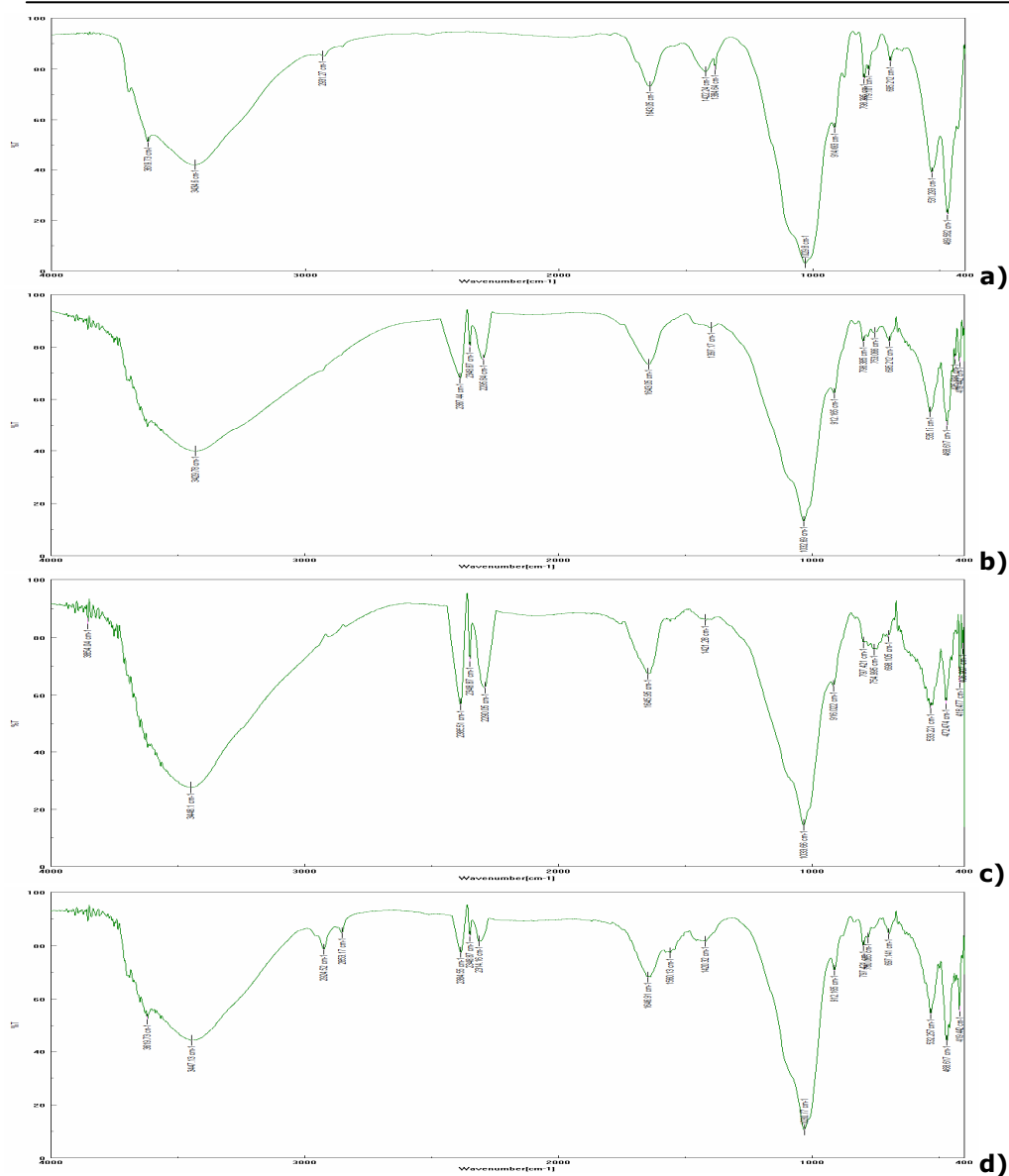


Figura 7.3. Spectre IR: **a)** sedimente din sursa A8 **b)** proba de nămol de coagulare rezultat la tratare cu sulfat de aluminiu, **c)** proba de nămol de coagulare rezultat la tratare cu PCBA și PCBF **d)** proba de nămol de coagulare rezultat la tratare cu PCBA.

Agentul mixt de coagulare prezintă o bandă mai puțin extinsă în domeniul $3400-3500\text{ cm}^{-1}$, așa încât dă posibilitatea prezenței unui semnal slab la lungimea de undă $2931-2853\text{ cm}^{-1}$, considerată a fi bandă caracteristică legăturilor C-H din compuși alifatici, alchil și alchene. Acest comportament arată că agentul mixt de coagulare prezintă capacitate de a îngloba/precipita sau adsorbi unii compuși alifatici caracterizați în spectrele IR prin semnale la lungimi de undă de 2853 cm^{-1} .

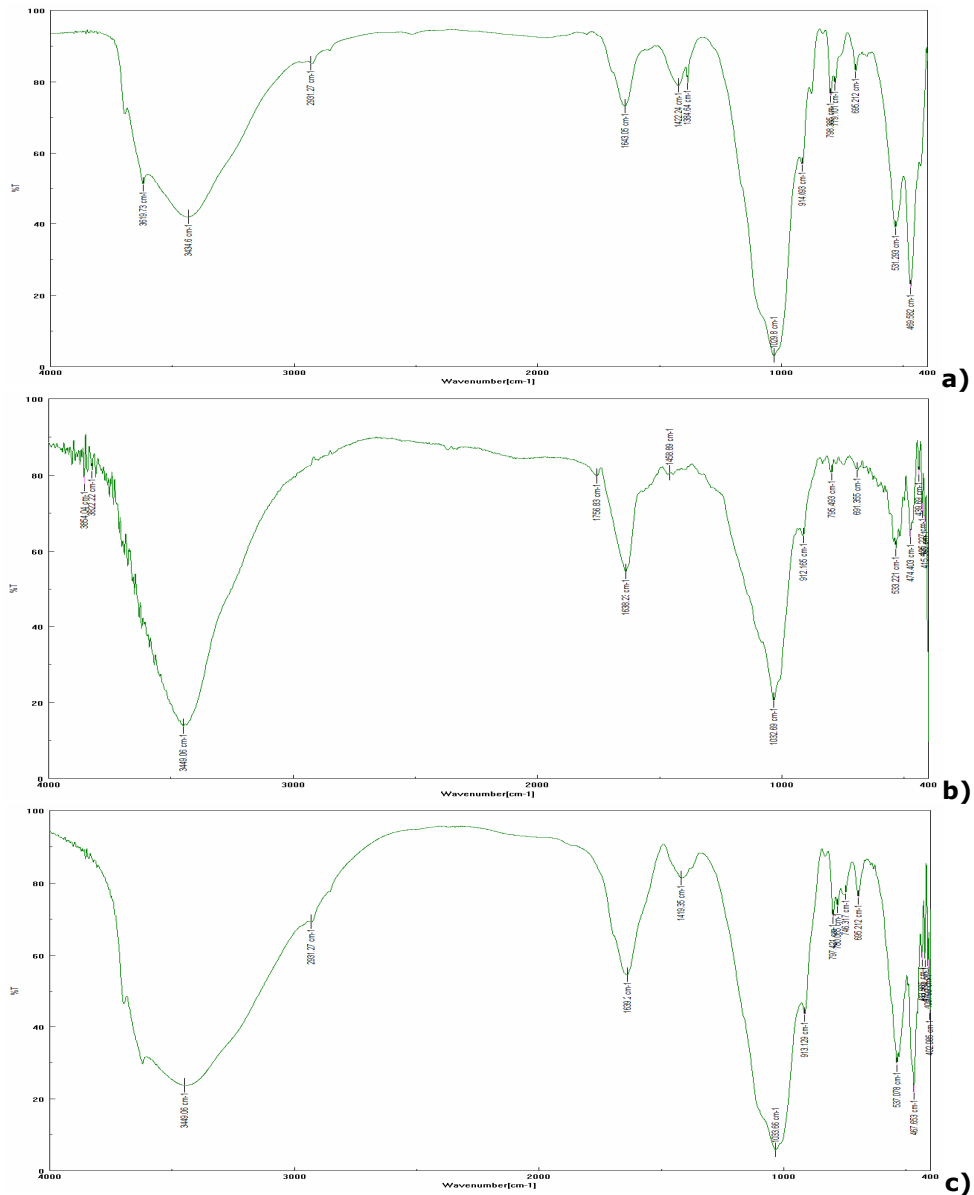


Figura 7.4. Spectre IR: **a)** sedimente din proba A13, **b)** proba de nămol de coagulare rezultat la tratare PCBA, **c)** proba de nămol de coagulare rezultat la tratare cu agent de coagulare mixt PCBA și PCBF

Din analiza spectrelor IR coroborate cu rezultatele analizei spectrofotometrice rezultă că o serie de compuși solubili din compoziția apelor brute ajung în nămolul de coagulare în cantități mai mari în cazul coagulării cu PCBA față de coagularea cu sulfat de aluminiu.

7.4. Concluzii parțiale

1. Cantități variabile de MON sunt transferate din faza lichidă în faza solidă, nămolul de coagulare. Prin studiile comparative ale spectrelor UV-VIS din probele de apă tratată se determină și ponderea unor fracțiuni precum A254, A280, A365 și A436 din MON total care sunt transferate din probele netratate în faza solidă. Nămolul de coagulare cuprinde pe de o parte sisteme de suspensii fine și coloidale precum și componentele MON solubile care reacționează cu agenții de coagulare, formează flocculele și sedimentează.

2. Datele obținute din analizele spectrale IR ale fazei solide nu pot constitui un termen în cazul unui bilanț masic MON dar sunt în măsură să confirme, pe de o parte, compoziția MON din probele netratate și tratate, precum și eficiențe de reducere a fracțiunilor periculoase, obținute cu diferiți agenți de coagulare.

3. Materia sedimentabilă, din sursele de apă locale analizate, prezintă caracteristici mult diferite față de acizii humici de tip FLUKA. Compoziția și concentrația componentelor MON din sedimente și sursele de apă sunt funcție de factorii alohtoni și autohtoni, de regimul hidroclimatic, de intensitatea activităților antropice.

4. Componentele de bază ale materiei sedimentate de proveniență locală sunt:

- o cantitate mare de polimeri organici de tip celulozic și proteic în care predomină polizaharidele, ca produse intermediare al procesului de humidificare;
- compuși carboxilici, ca de exemplu acizi fulvici, compuși aromatici,
- compuși cu legături C-C, C-O-C și O-H, specifici pentru fenoli/alcooli, compuși alifatici;
- conținut ridicat de materie anorganică cu semnal care se suprapune peste semnalul datorat compușilor cu caracter aromatic.

5. Nămolul de coagulare rezultat din probele tratate corespunzătoare apei sintetice H1 este caracterizat prin spectre IR care sunt diferite de cele ale acizilor humici solizi care stau la baza preparării apei sintetice. O parte din acizii humici cu solubilitate mare nu mai pot fi separați de soluția apoasă prin procesul de coagulare, fapt constatat din diminuarea sau lipsa unor semnale din spectrele corespunzătoare nămolurilor de coagulare.

6. Nămolul de coagulare studiat prin analize IR se obține prin aplicarea proceselor de coagulare a surselor de apă locale cu trei agenți de coagulare: sulfat de aluminiu, PCBA și agent mixt de coagulare în doze.

7. Nămolul de coagulare rezultat din sursele de apă tratate cu diferiți agenți de coagulare prezintă caracteristici diferite cu toate că materia sedimentabilă din sursele de apă prezintă caracteristici spectroscopice similare.

8. Nămolul de coagulare rezultat din probele tratate corespunzătoare apei naturale este caracterizat prin spectre IR care sunt diferite de cele ale materiei sedimentabile din MON. O parte din componentele MON, cu solubilitate mare din sursa de apă, sunt colectate de speciile metalice de coagulant, fapt constatat din individualizarea unor semnale din spectrele corespunzătoare nămolurilor de coagulare.

9. Nămolul obținut la coagularea cu PCBA conține o cantitate mai mare de compuși cu funcțiuni -O-H, resturi de celuloză și proteine, manifestat prin semnal mai intens la $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ decât în cazul utilizării sulfatului de aluminiu sau a agentului mixt de coagulare. Plaja extinsă pe care se manifestă acest semnal în cazul probei de nămol corespunzător tratamentului cu PCBA cuprinde și poziția caracteristică compușilor cu legături C-H, compuși alifatici, alchil, alchene cu

funcțiuni, drept pentru care se poate considera și din acest punct de vedere eficiența de reducere mare obținută la tratare cu săruri prepolimerizate.

10. Agentul mixt de coagulare prezintă o bandă mai puțin extinsă în domeniul $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ așa încât dă posibilitatea personalizării unui semnal slab la lungimea de undă $2931-2853\text{ cm}^{-1}$ considerată a fi banda caracteristică legăturilor C-H din compușii alifatici, alchil și alchene. Acest comportament arată că și agentul mixt de coagulare prezintă capacitatea de a îngloba/precipita sau adsorbi unii compuși din MON solubilă, dar performanțele lui nu se ridică la cele obținute prin utilizarea ca agent de coagulare PCBA.

8. CONCLUZII GENERALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

Efectele negative pe care le exercită prezența materiei organice naturale în apă o reclamă ca și problemă cheie în tehnologia de potabilizare, impunându-se imperios monitorizarea și îndepărtarea acesteia. Domeniul extrem de complex al materiei organice naturale acvatice, pune în discuție prezența unor substanțe rezultate prin biodegradarea parțială a materiei sau procese de humidificare a masei animale și vegetale depozitate în zone alotrofe și autotrofe ale bazinului hidrografic.

Teza de doctorat explorează posibilitatea introducerii unor parametri spectrofotometrici pentru monitorizarea calității apelor netratate/tratate în relație cu conținutul de materie organică naturală, pentru stabilirea condițiilor optime de tratabilitate a apei brute prin procese de coagulare avansată cu diferiți agenți de coagulare și prin informații privind calitatea procesului de coagulare respectiv, eficiența de reducere a componentelor din materia organică naturală.

Necesitatea introducerii unor noi parametri de monitorizare a materiei organice naturale s-a bazat pe faptul că utilizarea parametrilor convenționali, carbon organic total (TOC), carbon organic dizolvat (DOC), oxidabilitate (CCO-Mn) și culoare (A436) permit obținerea unor informații globale asupra prezenței materiei organice naturale și nu sunt potriviți pentru utilizarea lor în automatizare și o monitorizare on-line, deoarece metodele de analiză sunt laborioase și scumpe. De asemenea, acești parametri convenționali globali nu permit identificarea principalelor fracțiuni responsabile de formarea subprodusilor în procesul de dezinfectie. O alternativă la acești parametri globali o reprezintă introducerea unor parametri spectrofotometrici ușor și simplu de determinat, reprezentând absorbanțe la diferite lungimi de undă (A254, A280, A365) corespunzătoare unor fracțiuni ale materiei organice naturale cu potențial de risc pentru etapa de dezinfectie. De asemenea, s-a propus și introducerea unui parametru operațional, absorbanta specifică - SUVA, expresie a caracterului hidofil și/sau hidrofob al materiei organice naturale din ape, prin care se estimează eficiența de reducere DOC, parametru de o importanță majoră în etapa de proiectare a tehnologiei de potabilizare. Pe lângă acești parametri neconvenționali s-au mai propus o serie de parametri calculați pe baza absorbanțelor determinate, care dau indicații asupra ponderii anumitor fracțiuni cu potențial de risc pentru sănătatea omului.

În asemenea circumstanțe studiul de față este conceput ca:

1. Instrument de analiză și evaluare sistematică pentru:

- calitatea surselor naturale de apă potabilă;
- optimizarea proceselor de coagulare prin introducerea unor noi agenți de coagulare performanți, săruri prehidrolizate de aluminiu și fier în absența/prezența adjuvantului de coagulare de tip tuf vulcanic indigen suportat, Tuf-Aln;
- verificarea calității probelor de apă tratate în scop potabil;
- caracterizarea nămolurilor de coagulare în relație cu fracțiuni ale materiei organice naturale îndepărtate în procesul de coagulare;

2. Sursă de date analitice utilizată de autor în:

- programe de prelucrare statistică și elaborare a unor modele matematice care permit evaluarea globală a materiei organice naturale din surse de apă netratată

și tratată, și care permit evaluarea impactului activității antropice asupra calității apelor;

- stabilirea unor dependențe liniare a parametrilor indicatori de calitate caracteristici surselor de apă brute cu parametrii de proces tehnologic, respectiv doze optime de agenți de coagulare, precum policlorura bazică de aluminiu, PCBA, în vederea automatizării procesului de coagulare.

Pentru atingerea scopului principal al tezei, de optimizare a procesului de tratare a surselor de apă, extrapolat la cel de prevenire a efectelor nocive datorate unor compuși din apa potabilă ajunsă la consumator, s-au realizat următoarele obiectivele specifice ale tezei de doctorat:

I. Evaluarea caracteristicilor materiei organice naturale dizolvate din surse de apă destinate potabilizării care se evidențiază prin utilizarea unor parametri indicatori de calitate neconvenționali/auxiliari, inovativi:

I.1. Parametrii spectrofotometrici

- A254 este măsura absorbției la lungimea de undă $\lambda=254$ nm, care a fost selectată deoarece se corelează cu prezența unor compuși organici cu caracter aromatic sau duble legături și diferite funcțiuni;

- A280 este măsura absorbției la lungimea de undă $\lambda=280$ nm, asociată în special cu nuclee aromatice activate cu rol important în formarea compușilor cancerigeni, trihalometani, THM și compuși haloacetici, HAA;

- A365 este măsura absorbției la lungimea de undă $\lambda=365$ nm și este corelată cu prezența substanțelor humice acvatic. Indică prezența unor compuși policondensați hidrofobi, cu caracter aromatic, cu funcțiuni pe bază de azot.

I.2. Parametrii operaționali de control:

- SUVA sau absorbția specifică, determinată ca raport dintre absorbția A254[m-1] și concentrația materiei organice dizolvate, DOC[mg C/l]. Se utilizează la compararea caracterului aromatic al substanțelor humice, la particularizarea sursei de apă și prognozează eficiențe de reducere a materiei organice naturale dizolvate;

- Raportul absorbțiilor A254/A280 indică ponderea grupelor funcționale cu potențial de formare a THM și HAA din totalul de substanțe humice prezente;

- Raportul absorbțiilor A254/A365 care indică ponderea de substanțe aromatice, cu caracter hidrofob și este considerat măsura tratabilității apei prin procesul de coagulare.

II. Promovarea unor concepte avansate privind performanțele etapei de coagulare comparativ cu conceptele tradiționale, argumentate de rezultate directe obținute din studii comparative privind:

- Utilizarea unor noi agenți de coagulare pe bază de specii înalt prepolimerizate cu spectru larg de acțiune privind îndepărtarea materiei organice naturale solubile și insolubile, săruri prehidrolizate de aluminiu și fier vs. agenții clasici de coagulare;

- Utilizarea unui adjuvant de coagulare Tuf-Aln care determină reducerea dozei optime de agent de coagulare și obținerea de eficiențe de reducere superioare a unor fracțiuni solubile materiei organice naturale;

- Introducerea în practică a variantei de proces, *coagulare avansată*, cu utilizarea unei doze optimă reale de agent de coagulare când sistemul coloidal restabilit, refloculează sub acțiunea excesului de specii coagulante și colectează din straturile de apă cantități sporite de componente ale materiei organice solubile și insolubile.

III. Convertirea datelor experimentale obținute în:

- Modele matematice privind caracterizarea materiei organice naturale,

- Dependențe ale dozei optime de agent de coagulare funcție de parametrii indicatori ai tratabilității sursei de apă, fracțiunea A365.

Studiile experimentale sunt structurate în trei capitole:

- Caracterizarea surselor de apă studiate;
- Studii comparative privind performanțele procesului de coagulare în condițiile introducerii unor noi agenți de coagulare performanți, în absența/prezența adjuvantului de coagulare de tip tuf vulcanic indigen suportat, Tuf-Aln;
- Caracterizarea nămolurilor de coagulare din punct de vedere al fracțiilor materiei organice naturale îndepărtate în vederea optimizării procesului de coagulare.

Studiile experimentale pentru introducerea parametrilor

neconvenționali, operaționali și auxiliari spectrofotometrici s-au realizat pentru caracterizarea unor **ape sintetice** cu concentrații cunoscute de acizi humici, principalul constituent al materiei organice naturale, în comparație cu parametrii convenționali de caracterizare a materiei organice naturale. Parametrii indicatori convenționali, neconvenționali și auxiliari s-au utilizat pentru caracterizarea unor surse de **apă naturală** prelevate de pe cursul râului Bega de la izvor și până la priza de apă de captare pentru potabilizare din orașul Timișoara.

Rezultatele obținute în cadrul studiilor de caracterizare a **apelor sintetice** au condus la următoarele concluzii:

1. Apele sintetice prezintă un palier caracteristic situat în domeniul UV între lungimile de undă 250-280 nm, care confirmă faptul că materia humică de origine acvatică conține numeroase clase de compuși, cu caracter fenolic, aromatic, compuși nesaturați, cu funcțiuni carboxilice precum și resturi de polimeri naturali;

2. Absorbanța specifică SUVA, propusă pe baza datelor din literatură, pentru apele sintetice este corelată cu prezența în sursele de apă a unui amestec de substanțe humice cu caracter hidrofob și/sau hidrofil, cu greutatea moleculare diferite, pentru care se estimează eficiențe de reducere a DOC în etapa de coagulare cu agenți de coagulare pe bază de aluminiu și fier;

3. Raportul absorbanțelor A254/A280 este apropiat de valoarea 1 care certifică faptul că fracțiunea A280, cu reactivitate mare, este preponderentă față de totalul materiei exprimată prin A254 și riscul formării HAA și THM în etapa ulterioară de tratare cu clor este ridicat. Raportul absorbanțelor A254/A365 este de două ori mai mare față de raportul A254/A280, iar ponderea compușilor aromatici, hidrofobi este de două ori mai mică decât a materiei cu grad de reactivitate mare;

4. Între parametrii indicatori convenționali TOC și CCO-Mn și neconvenționali, fracțiunile A254, A280, A365 s-au stabilit dependențe liniare. Dependențele direct proporționale stabilite între parametrii globali pe de o parte și fracțiuni ale materiei organice naturale pe de altă parte pentru surse de apă sintetice permit elaborarea unor modele matematice. Modelele matematice elaborate pentru ape sintetice abordează în ansamblu sistemul de componente ale materiei organice naturale ca un sistem complex cu o largă interdependență a subsistemelor, respectiv a fracțiilor materiei solubile A254, A280, A365.

Au fost analizate sursele de **apă naturală** care stau la baza studiului prin:

1. Prisma condițiilor de formare și antrenare a materiei organice naturale pe traseul râului Bega, de la izvor la priza de apă a uzinei de tratare, redate într-un număr de 11 probe prelevate din puncte selectate ca relevante. Compoziția și concentrația materiei organice naturale din probele analizate sunt o consecință directă a condițiilor naturale: regimul de precipitații, depozite de materie organică

moartă aflată în diferite etape ale procesului de humidificare, regimul termic, relieful etc. precum și condițiilor antropice specifice zonei traversate de râu. Apele râului Bega colectează pe traseul izvor-priza de apă a uzinei, cantități de substanțe humice și antropogene specifice zonei, ceea ce determină modificări semnificative din punct de vedere calitativ și cantitativ a încărcării apelor pe măsura îndepărtării de punctul izvor.

2. Parametrii indicatori convenționali, neconvenționali/auxiliari.

2.1. Sursele de apă prezintă trei intervale caracteristice potrivit parametrilor convenționali privind gradul de încărcare cu materie organică și anorganică corelate cu regimul hidroclimatic:

- încărcare redusă de materie cu ponderea fracțiunii organice dizolvate, caracteristică unei perioade de timp lipsite de precipitații. Apele colectează substanțele humice din zona autotrofă;

- încărcare medie cu materie în care crește ponderea fracțiunii solide, caracteristică unei perioade de timp cu precipitații moderate de lungă durată. Apele colectează substanțele humice din zona autotrofă și alotrofă situată în apropierea albiei râului;

- încărcare mare cu materie în care fracțiunea solidă devine preponderentă, caracteristică unei perioade de timp precipitații abundente. Apele colectează substanțele humice din zona autotrofă iar zona alotrofă se extinde pe suprafețe mari.

2.2. Parametrii spectrofotometrici indică încărcări mult mai mari în perioadele de toamnă când zestrea alotrofă este mare și precipitațiile spală versanții și în perioada de primăvară târzie când ciclul de descompunere heterotrofă a materiei organice moarte este reluat și se formează noi depozite. Regimul uscat și rece din timpul iernii determină încetinirea proceselor metabolice, iar încărcarea apei din perioada de iarnă este mai redusă. Frațiunea A280 este pe tot parcursul anului în proporție de 70-85% din A254. Frațiunea A365 are o pondere variabilă de 40-60% din A254 și indică tratabilitatea apei și gradul de transformare a materiei pe parcursul anului etc.

2.3. Parametrul SUVA este cuprins în intervalele conforme *Ghidului SUVA* și estimează compoziția materiei organice naturale drept un amestec de compuși cu caracter hidrofob/hidrofob, prognozând eficiențe de reducere de DOC cu săruri de aluminiu în treapta de coagulare. Apa râului Bega are SUVA cuprins în general în intervalul 2-4 l/mg·m, eficiența de reducere DOC estimată fiind de 25-50%.

2.4. Modelele matematice elaborate pentru ape sintetice au fost verificate pentru surse de ape naturale. Validarea modelelor matematice elaborate pentru caracterizarea materiei organice naturale din ape sintetice folosind ape naturale a determinat formularea unor propuneri de modele matematice tridimensionale. Modelele elaborate se bazează pe reprezentări cantitative, de tip logic, într-o abordare interactivă a parametrilor implicați, cu mențiunea respectării cadrului de restricții impuse de compoziția și concentrația materiei organice naturale din apele naturale.

Studiile comparative privind performanțele procesului de coagulare în condițiile introducerii unor noi agenți de coagulare performanți, săruri prehidrolizate de aluminiu și fier, în absența/prezența adjuvantului de coagulare de tip tuf vulcanic indigen suportat, Tuf-Aln au fost conduse pentru optimizarea procesului de coagulare, și s-au efectuat în 2 etape distincte:

1. Studiu comparativ privind eficiența de reducere a substanțelor humice din **ape sintetice** în etapa de coagulare, prin:

- Evaluarea comparativă a eficienței de reducere a substanțelor humice cu săruri simple și prepolimerizate pe bază de aluminiu;
- Evaluarea comparativă a eficienței de reducere a substanțelor humice cu săruri prepolimerizate pe bază de fier;
- Utilizarea în procesul de coagulare cu săruri prehidrolizate de fier a unui adjuvant de coagulare pe bază de tuf vulcanic indigen, *Tuf-Aln*, pentru care autorul tezei de doctorat are brevet de invenție din anul 2009.

2. Performanțele procesului de coagulare privind eficiența de reducere a substanțelor humice din surse de **ape naturale** prin:

- Studiul comparativ privind eficiența de reducere a substanțelor humice cu săruri simple și prehidrolizate pe bază de aluminiu;
- Studiul comparativ privind eficiența de reducere a substanțelor humice cu săruri prehidrolizate pe bază de fier în absența/prezența unui adjuvant de coagulare pe bază de tuf vulcanic indigen, *Tuf-Aln*;
- Studiul comparativ privind eficiența de reducere a substanțelor humice în procese de coagulare avansată, cu agenți de coagulare pe bază de săruri simple și prepolimerizate de aluminiu și fier.

Prin studiul comparativ privind eficiența de reducere a substanțelor humice din **ape sintetice** în etapa de coagulare realizată cu **săruri simple și prepolimerizate pe bază de aluminiu** s-a ajuns la concluzia că parametrii inovativi propuși pot fi utilizați cu succes la controlul procesului de coagulare:

- Caracterul preponderent hidrofil sau hidrofob al compușilor incluși în materia organică naturală, indicat prin valorile SUVA pentru apele sintetice controlează procesul de coagulare, respectiv eficiențele de reducere DOC. Estimarea eficienței de reducere DOC în conformitate cu SUVA este verificată în cazul în care valoarea SUVA se situează în interiorul intervalului prescris prin Ghidul SUVA. Utilizarea policlorurii bazice de aluminiu este un imperativ pentru fracțiunile DOC cu caracter hidrofob, determinând în toate cazurile majorarea semnificativă a eficiențelor de reducere ale acestora.

- Analiza factorilor obiectivi de proces, doza optimă și tipul de agent de coagulare determină o definiție mai exactă și nuanțată a procesului de coagulare, respectiv o tratare diferențiată determinată de utilizarea speciilor înalt prepolimerizate din PCBA. Utilizarea PCBA la tratarea surselor de apă sintetice a determinat obținerea de eficiențe de reducere mult mai mari a materiei organice dizolvate în special cea cu caracter hidrofob comparativ cu utilizarea sulfatului de aluminiu care acționează cu specii cu grad redus de polimerizare.

- Rapoartele absorbantelor A254/A280 și A254/A365 stabilesc rapid gradul de îndepărtare mai avansat a fracțiunilor cu factor de risc obținut la utilizarea policlorurii bazice de aluminiu comparativ cu sulfatul de aluminiu. Rapoartele analizate în paralel cu valorile absolute ale absorbantelor reziduale din probele tratate precum și cu eficiențele de reducere susțin o imagine holografică a modului cum acționează agenții de coagulare în eliminarea lor.

Utilizarea agenților de coagulare pe bază de săruri de fier în procesul de tratare a surselor de apă în scop potabil abordează o cale de înlocuire a sărurilor de aluminiu confirmă influența factorilor obiectivi de proces, doza optimă și tipul de agent de coagulare prin trei trăsături caracteristice:

- Doze reduse de agenți de coagulare pe bază de fier, față de doze optime de agenți de coagulare pe bază de aluminiu;
- Obținerea unor eficiențe de reducere a materiei organice naturale prognozate în probele tratate, în special pentru fracțiunea A280 responsabilă de formarea de THM și HAA;

- Formarea unor complecși colorați a fierului cu acizii humici din apa sintetică, care determină o culoare remanentă optic vizibilă și reduce dramatic calitățile apei potabile.

Utilizarea unui agent mixt de coagulare pe bază de săruri prehidrolizate de fier și aluminiu are în vedere înlocuirea unei părți din agentul de coagulare pe bază de fier responsabil de prezența compușilor colorați din probele tratate, cu policlorură bazică de aluminiu. Eficiențele de reducere a materiei organice naturale în probe tratate sunt cele așteptate, cu mențiunea unei reduceri însemnate a fracțiunii A365, dar fără îmbunătățirea calităților optice.

Utilizarea unui adjuvant de coagulare Tuf-Aln la tratarea cu agentul de coagulare mixt reprezintă o variantă de proces fezabilă. Din analiza spectrală a probelor tratate reiese că utilizarea de agent mixt de coagulare cu adaos de Tuf-Aln a determinat în probele tratate o reducere avansată a absorbanței în domeniul 254-280nm comparativ cu reducerea absorbanțelor în cazul absenței adjuvantului de coagulare.

Studiul comparativ privind eficiența de reducere a materiei organice naturale din **surse de ape naturale** prin procesului de coagulare cu săruri pe bază de aluminiu cuprinde un număr de 13 surse de apă, dintre care două surse prezintă încărcare redusă și sunt tratate cu doze de agenți de coagulare care să asigure condiții maxime de microfloculare, aglomerare flocule și sedimentare prin procese de *coagulare avansată cu doză de agent de coagulare mărită*. Rezultatele acestui studiu au condus la următoarele concluzii:

- Se acordă ponderea necesară studiului comparativ privind eficiențele de reducere a fracțiunilor determinate prin parametrii spectrofotometrici A254, A280, A365, dar și eficiențelor de reducere a materiei organice naturale, din sursele de apă studiate. Pe această bază este posibilă trecerea treptată controlată a rezultatelor cercetărilor în practică;

- Studiul analizează avantajele rezultate din estimările cadru ale parametrului SUVA și promovează o concepție generală asupra problematicii abordate,

Parametru cadru SUVA-Compoziție materie organică naturală-Eficiență reducere DOC

- La utilizarea agentului de coagulare policlorură bazică de aluminiu la doza optimă, eficiențele de reducere DOC obținute în procesele de coagulare a surselor de apă se încadrează în intervalele estimate, chiar pot depăși maximul prescris conform Ghidului SUVA. Eficiențele de reducere DOC obținute la utilizarea sulfatului de aluminiu nu se încadrează întotdeauna în intervalele estimate sau dacă se încadrează ele sunt la limitele inferioare estimate.

- Termenul global de materie organică naturală este configurat prin compoziția și concentrația fracțiunilor sale. Utilizarea parametrilor spectrofotometrici pentru caracterizarea surselor de apă și a probelor tratate este astfel puternic motivată de rezultatele rapide, clare și exacte privind comportarea în procesul de coagulare componentelor solubile.

- Dimensiunea raportului A254/A280 în probele tratate cu sulfat de aluminiu, indică prezența unei cantități remanente mari, de compuși precursori ai THM și HAA. Utilizarea policlorurii bazice de aluminiu ca agent de coagulare a determinat dublarea raportului A254/A280, fapt corelat cu eficiențe de reducere mari ale fracțiunilor corespunzătoare A280. Ponderea fracțiunii A365 corespunzătoare fracțiunii compușilor aromatici hidrofobi în probele tratate este de două ori mai mică față de ponderea fracțiunii A280 corespunzătoare compușilor cu reactivitate mărită.

Creșterea raportului A254/A365 în probele tratate confirmă eficiențele de reducere mari, care de fapt se ridică la 90% pentru fracțiunea A365, obținute în probele tratate cu doza optimă de policlorură bazică de aluminiu.

- Studiul analitic privind eliminarea avansată a fracțiunii cu caracter preponderent hidrofob A365 în procesul de coagulare permite o evaluare sintetică a rezultatelor prin dependența liniară dintre doza optimă de agent de coagulare de policlorură bazică de aluminiu funcție de A365. Ecuația propusă în studiul performanțelor procesului de coagulare cu policlorură bazică de aluminiu, efectuat pe ape sintetice este aplicată cu succes pentru procesele de coagulare ale surselor de ape naturale.

- În această etapă a studiului se acordă o pondere suficientă de mare aspectului legat de concentrația de aluminiu rezidual în probele tratate. În probele tratate cu doza optimă de policlorură bazică de aluminiu se obțin cantități reziduale de aluminiu cu până la 26% mai reduse față de cantitatea de aluminiu rezidual în probele tratate cu sulfat de aluminiu. Speciile înalt polimerizate acționează printr-un mecanism complex de neutralizare de sarcină, adsorbție, coprecipitare, înglobare de precipitate, care au ca rezultată comună formarea unor flocule care acționează prin colectarea compușilor dizolvați întâlniți în procesul de sedimentare.

- Unele ape naturale prelevate în perioada de vară, după o perioadă lungă de secetă, prezintă un conținut preponderant de compuși solubili cu caracter hidrofil corelat cu etapa finală de descompunerea heterotrofă. La stabilirea dozei optime de agent de coagulare prin variația dozei de agent de coagulare apar două domenii de reducere a turbidității la valorile impuse de normele în vigoare, pentru două doze diferite de agent de coagulare, și anume:

- Doza optimă DO1, denumită doză optimă aparentă. Sistemul coloidal din apă se destabilizează complet și floculele formate se aglomerează și sedimentează. Eficiențele de reducere DOC la utilizarea agentului clasic de coagulare sunt de 5-8% și se află situate la limita inferioară a intervalului estimat de Ghidul SUVA.

- Doza optimă DO2, denumită doză optimă reală de agent de coagulare. La această doză sistemul coloidal restabilit, refloculează și colectează substanțe humice în cantitate majorată la traversare succesivă a straturilor de apă din probele tratate. Eficiențele de reducere DOC se majorează de 4-5 ori și ajung la limita superioară a intervalului estimat de Ghidul SUVA.

- Utilizarea sărurilor prehidrolizate de aluminiu a condus în cazul utilizării de doze optime reale la obținerea de eficiențe de reducere care depășesc domeniile estimate prin Ghidul SUVA.

- Parametri spectrofotometrici, A254, A280 și A365, raportează rapid și concludent limitele de utilizare a dozei optime aparente, scăzute de agent de coagulare și desigur performanțele procesului de coagulare avansată, cu doze în exces și utilizarea lor permite reducerea timpului necesar altor analize utile etapelor de proces tehnologic.

- Utilizarea agenților **de coagulare pe bază de fier ca atare sau în amestec cu agenți de coagulare pe bază de aluminiu** nu au determinat în probe tratate provenite din surse de ape naturale eficiențe de reducere superioare ale materiei organice naturale comparativ cu eficiențele de reducere obținute la utilizarea dozei optime de sulfat de aluminiu, așa cum era de așteptat conform rezultatelor cercetărilor raportate în acest domeniu.

- La utilizarea **agenților de coagulare pe bază de fier** apar consecințe nedorite asupra calității apei potabile datorită faptului că probele tratate prezintă o culoare gălbuie remanentă, datorată unor complecși solubili ai materiei humice cu

fier. Intensitatea culorii în apele tratate este în funcție de compoziția inițială a apei și de cantitatea de agent de coagulare necesară destabilizării sistemelor coloidale.

- Utilizarea unui **adaos de Tuf-Aln** la tratarea surselor de apă naturală cu agent de coagulare mixt a determinat eficiențe de reducere superioare, concomitent cu o încărcare reziduală a materiei organice naturale mult mai redusă în probe tratate față de calitatea probelor tratate cu agent de coagulare în absența adjuvantului sau chiar a sulfatului de aluminiu. Utilizarea adjuvantului de coagulare Tuf-Aln face posibilă obținerea unei ape lipsite de culoarea specifică datorată complexilor fierului cu acizii humici reziduali. Mecanismul prin care acționează tuful suportat este fie de a împiedica formarea complexilor colorați, fie de a îndepărta formarea lor, pentru care este însă necesară continuarea studiului, printr-o examinare atentă a modificărilor din sistemul reactant.

Din studiile de caracterizare IR a **nămolurilor de coagulare** vizând fracțiuni ale materiei organice naturale îndepărtate în procesul de coagulare, s-a constatat:

- Nămolurile provenite din procesele de coagulare prezintă aspecte care confirmă compoziția materiei organice naturale din sursele de apă, precum și eficiențele de reducere a unor clase de compuși, fără însă a fi putea fi utilizat ca termen de bilanț masic.

- Nămolul de coagulare rezultat din probele tratate prezintă spectre IR diferite de cele ale materiei sedimentabile din sursele de apă, prin benzi suplimentare datorate unor componente ale materiei organice naturale, solubile, dar care sunt colectate de speciile cu acțiune coagulantă, înglobate în flocculele formate și separate prin sedimentare.

- Nămolul de coagulare obținut la tratarea cu policlorură bazică de aluminiu se remarcă din punct de vedere calitativ față de nămolurile rezultate la tratarea cu sulfat de aluminiu sau săruri de fier atât prin prezența unor benzi suplimentare corespunzătoare unor compuși cu funcțiuni -O-H, resturi de celuloză etc. cât și prin extinderea benzilor corespunzătoare compușilor cu funcțiuni carboxil, confirmând și în acest mod acțiunea cu spectru mai larg a speciilor polimerizate Aln, de colectare și înglobare în flocculele formate a unei părți din materia solubilă din ape. De remarcat că nămolul de coagulare obținut la tratarea cu policlorură bazică de aluminiu este în cantitate mult mai redusă față de cantitatea de nămol de coagulare rezultat la tratarea cu sulfat de aluminiu.

O evaluare globală a studiului experimental, care reprezintă în totalitate contribuția originală a autorului, și care, corelat cu datele din literatură permite stabilirea următoarelor concluzii sintetice:

I. Din modul în care parametrii spectroscopici permit :

- analiza simplă, rapidă și economică, fără distrugerea structurii substanțelor humice;

- evaluarea compoziției materiei organice naturale din ape și sedimente;

- evaluarea ponderii fracțiunilor de compuși cu potențial de risc pentru sănătatea omului, și probabilitatea formării acestora în procesul de dezinfectie;

- evaluarea eficiențelor de reducere a componentelor solubile a materiei organice naturale;

- evaluarea performanțelor obținute în procesul de coagulare în funcție de agentul de coagulare utilizat;

- corelarea A365, fracțiunea cu caracter hidrofob din compoziția materiei organice naturale cu doza optimă de agent de coagulare cu posibilitate de automatizare a procesului;

- utilizarea în elaborarea unor modele matematice privind caracterizarea materiei organice naturale din ape;

Se propune promovarea parametrilor spectrofotometrici și introducerea deliberată a acestora în practică.

II. Utilizarea policlorurii bazice de aluminiu ca agent de coagulare a determinat:

- eficiențele de reducere a fracțiunilor materiei organice naturale situate în domeniul net superioare vs. eficiențele de reducere obținute la utilizarea dozele optime de sulfat aluminiu;

- reducerea dozelor vs. doze optime de agent clasic de coagulare, condiții în care parametrii spectrofotometrici confirmă rapid și clar caracteristici net superioare ale probelor tratate vs. caracteristicile obținute în probe tratate cu agent clasic;

- cantitatea de aluminiu rezidual din probele tratate cu doza optimă de PCBA este de până la 26% mai redusă vs. cantitatea de aluminiu rezidual în probele tratate cu sulfat de aluminiu;

- nămolul de coagulare obținut este în cantitate net inferioară vs. cantitatea de nămol de coagulare rezultat la tratarea cu sulfat de aluminiu;

Se propune promovarea agentului de coagulare prehidrolizat și introducerea deliberată a acestuia în practică.

III. Varianta de proces de coagulare avansată este indicată apelor cu turbiditate și încărcare organică redusă, când speciile prehidrolizate adăugate în cantități corespunzătoare, determină înlăturarea avansată a substanțelor humice prin efecte de sinergism. **Extrapolarea în practică este însă subiectul unor cercetări viitoare privind urmărirea comportării în timp a sistemului care să introducă modelul propus în condiții impuse de studiu de laborator la sistemul real.**

IV. Utilizarea agenților de coagulare pe bază de fier determină eficiente de reducere a materiei organice naturale ridicate, dar introduce complecși solubili ai materiei humice cu fier responsabili de culoare în probe tratate. Utilizarea de Tuf-Aln ca adjuvant la un agent de coagulare pe bază de fier determină reducerea dozelor, obținerea de eficiențe de reduceri mari pentru A280 și A365, concomitent cu ape lipsite de culoarea. **Din rezultatele obținute se deduce necesitatea continuării studiului, printr-o examinare atentă a modificărilor din sistemul reactant pe bază de fier cu adaos de Tuf-Aln pentru elucidarea mecanismului prin care acționează tuful suportat fie de a împiedică formarea complecși colorați formați, fie de a-i îndepărta din proba tratată.**

Având în vedere complexitatea problematicei propuse pentru studiu, ea a fost concepută și abordată ca o preocupare absolut necesară și obligatorie care să precedă implementarea efectivă a parametrilor inovativi propuși în condiții aplicative de monitorizare on-line și de proiectare/operare a procesului de coagulare avansată, având ca finalitate concretă potabilizarea apei.

BIBLIOGRAFIE

1. xxx U. S. Environmental Protection Agency, Dallas, TX Retrieved 2007-02-19. RCRA Delisting Technical Support Document, 2000, 8.
2. J. Cotruvo, C. D. Vogt, F. W. Pontius, Water Quality and Treatment, Ed., McGraw Hill, N.Y. American Water Works Association. Fourth Edition, 1990, 63.
3. D. Todericiu, Omul și apa, Ed. Tineretului, 1976.
4. M. N. Baker, H. J. Taras, The Quest for Pure Water: The History Twentieth Century, vol 1, vol 2, Denver AWWA, 1981, 16.
5. C. H. Tate, K. F. Arnold Vogt in Water Quality and Treatment, F. W. Pontius Ed., McGraw Hill, N. Y. American Water Works Association. Fourth Edition, 1990, 63.
6. R. Popa, Modelarea calității apei unui râu, Ed H.G.A, 1999, București.
7. R. D. Letterman, D. Amirtharajah, A. O. Melia, Coagulation and Flocculation in Water Quality and Treatment 5th edition, (Letterman R. D., ed). Cap. 6 McGraw Hill Inc. New York, 1999, 65.
8. E. A. Ghabbour, G. Davies, (Editors) Humic Substances: Structures, Models and Functions. Cambridge, U.K.: RSC publishing, 2001.
9. McDonald, S. Bidhop, A. G. Prenzler, P. D. Robards, K. Analytica Chimica Acta, 527, 2004, 124.
10. E. L. Sharp, P. Jarvis, S. A. Parsons, B. Jefferson, Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects 286, 2006, 111.
11. E. A. Vik, B. Eikebrokk, Coagulation Process for Removal of humic substances from drinking Water, in I. H. Suffet and P. Mc. Carthy (Eds) Aquatic Humic Substances, American chemical Society, Washington, 1989, 408.
12. G. Chilom, A. S. Bruns, J. A. Rice, Organic Geochemistry, 40, 2009, 460.
13. S. W. Krasner, J. P. Croue, J. Buffle, M. J. Perdue, J. AWWA, 88, 1996, 79.
14. W. See, P. Westerhoff, Water Research, 40, 2006, 3774.
15. V. I. Esteves, M. Otero, A. C. Duarte, Organic Geochemistry, 40, 2009, 950.
16. C. A. Johnston, B. A. Shmagin, P. C. Frost, C. Cherrier, J. H. Larson, G. A. Lamberti, S. D. Bridgham, Sci. of the Total Environment, 404, 2008, 334.
17. D. Ghernaout, B. Ghernaout, A. Saiba, A. Boucherit, A. Krillil, Desalination, 239, 2009, 308.
18. S. Hong, M. Elimelech, J. of Membrane Science, 132, 1997, 181.
19. G. Abbt-Braun, U. Lankes, F.H. Frimmel, Aquatic Sciences, 66, 2004, 170.
20. F. Worrall, T. P. Burt, J. Adamson, J. of Hydrology, 321, 2006, 325.
21. L. Sun, W. Sun, J. Ni, J. of Environmental Sciences, 21, 2009, 119.
22. V. V. Dobrovolskii, Eurasian Soils Science, 39, 2006, 1183.
23. E. Tipping, Computers and Geosciences 20: 1994.
24. F. J. Stevenson, Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions. John Wiley & Sons, New York, 1994. A. Piccolo, Canadian J. of Soil Sciences, 81 (3): 2001, 276. L. K. Koopal, W. H. van Riemsdijk, D. G. Kinniburgh, Pure Appl. Chem, 2001, 73, 2005.
27. G. Fiorentino, R. Spaccini, A. Piccolo, Talanta 68 (4): 2006, 1142.
28. D. A. Fearing, Process Options for the Treatment of Humic Rich Waters, Cranfield University School of Water Science Thesis, 2004.
29. B. Eikebrokk, T. Juhna, S. W. Osterhus, Techneau WP 5.3.1 Operation of Water Treatment Facilities – Optimization effort and modelling if unit process operation, Coordinator project HOVEN T.V., Nieuwegein, Olanda, 2006, 26.
30. F. L. Rosario-Ortiz, S. A. Snyder, I. H. Suffet, Water Research, 41, 27, 4128.

31. J. D. Ritchie, E. M. Perdue, *Organic Geochemistry*, 39, 2008, 799.
32. I. Frenkel, G. V. Korshin, *Canadian Journal of Soil Sciences*, 81, 3: 2001, 276.
33. xxx *Water Treatment Handbook*, Fifth Edition Degremont, 1979.
34. Amirtharajah and C.R. O'Melia, Coagulation process: destabilization, mixing, and flocculation. In: F.W. Pontius, Editor, *Water Quality and Treatment*, McGraw-Hill, New York (1990), pp. 269.
35. R O'Melia, *Environ. Sci. Technol.* 1980, 14,1052.
36. V. Jung, C. Frochot, S. Parant, B. S. Lartiges, C. Selve, M. L. Variot, J. L. Bersillon, *Organic Chemistry*, 36, 2005, 1252.
37. **S. Mășu**, *Annals of University of Timișoara, Series of Chemistry*, 19, 3, 2010 in press.
38. G. V. Korshin, M. U. Kumke, C. W. Li, F. H. Frimmel, *Environ. Sci. Tecn.*, 33, 1999, 1212.
39. J. Kim, *Environmental Research*, 109, 2009, 165.
40. R. Fabris, C. W. K. Chow, M. Drikas, B. Eiukebrokk, *Water Reserch*, 42, 2008, 4196.
41. Nikolaou, G. Arhonditsis, V. Kolovoyannis, S. Golfopoulos, T. D. Lekkas, *Global West : the Int. J.* 5, 2003, 164.
42. B. Mamba, R. W. Krause, B. Matsebula, J. Haarhoff, *Water SA* 35, 1, 2009, 126.
43. P. Westerhoff, P. Choa, H. Mash, *Water Research* 38, 2004, 1513.
44. M. J. Rodrigues, J. Serodes, D. Roy, *Water Research* 41, 2007, 4232.
45. C. H. Kim, M. J. J. Yu, *J. of Hazardous Materials* 143, 2007, 493.
46. E. L. Sharp, S. A. Parsons, B. Jefferson, *Science in the Total Environment*, 363, 2006, 194.
47. G. Tchobanoglous, E. D. Schroeder, *Water Quality, Characteristics Modeling, Modification*, Addison Wesley Publishing Company , USA, Canada, 1985.
48. D. Page, P. Dillon, Measurement of the biodegradable fraction of dissolved organic matter relevant to water reclamation via aquifers, *National Research Flagships, Water for a Helthy Contry, Raport Series CSIRO*, 2007, 5.
49. xxx *Particles contributing to Turbidity*, EPA, *Guidance Manual Turbidity Provisions*, Aprilie 1999, 20.
50. G. Annadurai, S. S. Sung, D. D. Lee, J. Floc, *Environmental Engginening*, 129, Iss. 6, 2003, 575.
51. S. Uruioc, **S. Mășu**, M. Albuiescu, M. Popa, Preliminary Study Regarding the Neavz Metal Concentration in some Surfaces Waters from Ocna de Fier Mining Area Banat, *Annals of University of Timișoara, Series of Chemistry*,19, 2010, 9.
52. L. Delpla, A. V. Jung, E. Baures, M. Clement, O. Thomas, *Environment International*, 35, 2009, 1233.
53. F. Worrall, T. P. Burt, *J. of Hydrology* 366, 2009, 8.
54. M. David, G. Vance, J. Kahl, *Environmental Monitoring and Assessment*, 55, 1999, 163.
55. **S. Mășu**, M. Albuiescu, L. Turuga, *Annals of University of Timișoara, Series of Chemistry*, 19,3,2010, in press.
56. D. Evans, D. T. Monteith, D. M. Cooper, *Environmental Pollution*, 137, 2005, 71.
57. M. Hurst, M. J. Edwards, M. Chipps, B. Jefferson, S. A. Parsons, *Sci. of the Total Environment* 321, 2004, 230.
58. M. Brigante, G. Zanini, M. Avena, *Chemosphere*, 71, 2008, 2081.
59. S. E. N. Comstok, T. H. Boyer, K. C. Graf, T. G. Chemosphere, in press.

60. C. C. Dorea, *Desalination*, 248, 2009, 90.
61. B. Lixandru, **S. Mășu**, G. Trandafir, Analiza proceselor de eutrofizare în zonele umede ale Văii Ierului din Banat. Analiza nutrienților. *Ecoterra* nr. 3, 2004, 22.
62. B. Lixandru, **S. Mășu**, G. Trandafir, A. Kiss, – Analiza proceselor de eutrofizare în zonele umede ale Văii Ierului din Banat. Analiza regimului de oxigenare și a gradului de mineralizare aerobă. *Ecoterra* nr. 4, 2005, 9.
63. B. Lixandru, **S. Mășu**, G. Trandafir, A. Kiss, C. Grozea, I. Bănățean-Dunea, Studiul procesului de eutrofizare din zonele umede ale Rezervației Ornitologice Satchinez; *Environment & Progress* – 5, 2005, 245.
64. P. Porcal, J. F. Koprivnjak, LA. Molot, P. J. Dilton, *Environ.Sc.Pollut.Res.*, 2009, 16, 714.
65. M. B. Alvarez, J. R. Voorthees, M. A. Rynning, *Florida Water Resources Journal*, 1999, 22, 43.
66. **S. Mășu**, G. Trandafir, *Biotehnologii de reciclare a produselor reziduale*, Ed. Solnnes, 2010. 9.
67. M. Elimelech, *J. of Colloid and Interface Science*, 164, 1994, 199.
68. G. Visco, L. Campanella, V. Nobili, *Microchemical Journal*, 79, 2005, 191.
69. M. Kitis, T. Karanfil, J. E. Kilduff, *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 28, 2004, 179.
70. J. K. Check, *Characterisation and Removal of NOM from Raw Waters in Coastal Environments*, Georgia, Institute Technology, Thesis, 2005.
71. H. C. Kim, M. J. Yu, *Water Research*, 39, 2005, 4780.
72. H. Wong, K. M. Mok, X. Fan, *Desalination*, 2007, 210, 51.
73. Minor, B. Stephens, *Organic Geochemistry* 30, 2008, 1501.
74. M. N. Pons, S. Le. Bonte, O. Potier, *J. of Biotechnology*, 113, 2004, 230.
75. N. Her, G. Amy, J. Sohn, U. Gunten, *J. of Water Supply: Research and Technology*, AQUA 57, 1, 2008, 3544.
76. Korshin, C. W. K. Chow, R. Fabris, M. Drikas, *Water Research*, 43, 2009, 1548.
77. **S. Mășu**, G. Burtică, F. Manea, I. PISOI, *Environmental Engineering and Management J.*, in press.
78. J. E. Birdwell, A. S. Engel, *Organic Geochemistry*, 41, 2010, 280.
79. C. S. Uyguner, M. Bekbolet, *Desalination*, 176, 2005, 55.
80. T. Balaban, M. Bancu, I. I. Pogany, *Aplicații ale metodelor fizice în chimia organică*, Ed. Științifică și Enciclopedică, București, 1983, 61.
81. xxx *Guidance Manual for Enhanced Coagulation and Precipitative Softening*, US Environmental Protection Agency, Washington, USA, 1999, 4.15.
82. J. K. Edzwald, G. S. Kaminski, *American Water Work Association-WQTC Conference*, 2007.
83. **S. Mășu**, E. Zamfiroiu, *Coagularea cu adaos de reactivi-procedeu de tratare și eliminare a impurităților din ape cu ajutorul sărurilor hidrolizate*, Ed Eurobit, Timișoara, 2007.
84. L. Rizzo, V. Belgeorno, R. Casale, *Global NEST Journal*, 7, 1, 2005, 153.
85. Mazzolani, K. D. Stolzenbach, M. Elmelech, *J. of Colloid and Interface Science*, 197, 1998, 347.
86. Matilainen, N. Lindqvist, S. Korhonen, T. Tuhkanen, *Environment International* 28, 2002, 465.
87. A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, **S. Mășu**, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 32, no. 5, 2002, p. 561.
88. Liu, C. Hu, H. Zhao, J. Qu, *Sep. And Purific. Technol.*, 70, 2009, 230.
89. U. Nowostawska, S. Sander, G. Mc. , K. H. GrathHunte, K. A. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 266, 2005, 206.

90. L. Lin, Jr. Huang, C. Pan. J. R. Wang, *Chemosphere* 72, 2008, 196.
91. P. Polasek, S. Mutl, *Water S.A.* 31, 1, 2005, 72.
92. Martiel, *Revue Francais des Laboratoires*, 364, 2004, 51.
93. E. Cical, G. Burtica, L. Lupa, *Environment and Progress*, 6, 2006, 57.
94. Y. Geng, Application on Flocc Analysis for Coagulation Optimization at the Split Lake Water Treatment, Plant, Department of Civil, and Geological Engineering University of Manitoba, Winnipeg Manitoba, Thesis, 2005.
95. E. Gregor, C. J. Nokes, E. Fenton, *Vater Research*, 31, 1997, 2958.
96. Haarhoff, M. Kubare, B. Mamba, R. Krause, T. Nikambule, B. Matseluba, J. *Engineering and Science Discussions* 2, 2009, 237.
97. F. Julien, B. Gueroux, M. Mazet, *Water Research*, 28, 12, 1994, 2574.
98. D. J. Pernitsky, *Coagulation* 101, P: Office/Conferences/2003TECH Trans/Dave RDAVE_paper doc 1-15, 2008.
99. Matilainen, M. Vepsalainen, M. Sillanpaa, *Advances in Colloid and Interface Science*, in press.
100. J. K. Edzwald, *Water Science and Technology*, 27,1993, 21.
101. F. Vaezi, A. Mohagheghian, J. Nouri, M. R. Eshraghian, A. Ghasri, *Iranian J. Env. Health Sci. Eng*, 2, 1, 2005, 49.
102. B. A. Dempsey, R. M. Ganho, C. R. Omelia, *J. AWWA*, 76, 1984, 150.
103. W. Wang, H. Yang, X. Vang, J. Jiang, W. Zhu, *J. of Environmental Sciences* 22, 2, 2010, 2017.
104. C. W. K. Chow, J. A. van Leeuwen, R. Fabris, Mary, Drikas, *Desalination*, 245, 2009, 134.
105. Z. L. Yang, B. Y. Gao Q. Y. Yue, Y. Wang C. S. Uyguner, S. A. Suphandag, A. Kerc, M. Bekbolet, *Desalination*, 210, 2007,183.
106. J. VanLeewen, R. Daly, M. Holmes, *Desalination*, 176, 2005, 89.
107. Gobal, S. S.Tripathy, J. L. Bersllon, S. P. Dubey, *Journal of Hazardous Materials* 140, 207, 6.
108. E. E. Chang, P. C. Chiang, H. J. Hsing, S. Y. Yeh, *ASCE*, 1, 2007, 76.
109. S. Chowdhury, P. Champagne, P. J. McLellan, *Sci. of the Total Environ.*,407, 2009, 4206.
110. J. Duan, J. Gregory, *Advances in Colloid and interface Science*, 100-102, 2003, 502.
111. J. K. Edzwald, J. E. Van Benschoten, Aluminium coagulation iof natural organic material,in *Chemical Water and Wastewater Treatment*, Hahn H.H. and Klute R. Eds, Berlin Springer Verlag , New York, 1990, 359.
112. P. R. Lamsal, The influence of natural organic substances on coagulation and flocculation processes, *Asian Institute of Technology*, Scholl of Environment, Resources and Developpment, Thesis, Bangkok, Thailand, 1997.
113. G. E. Brown, Jr. G. A. Parks, , C. J, Chisolm Brause, *Chimia*, 43, 1989, 256.
114. B. Kaszprzyk-Hordern, *Advances in Colloid and Interface Science*,110, 2004, 48.
115. Sigg, H. Xue, *Metals speciation: Concepts, Analysis and Effects Chemistry of Aquaric Systems: Local and Global Perspective*, Eds. G. Bidoglio, W. Stumm, Brussels and Luxembourg, Netherlands, 1994, 181.
116. Yan Wang, D. Yu, J. Ni. J. M. Edwards, J. Qu, *Chemosfere* 71, 2008, 1673.
117. C. Chen Zhang, X. He, W. Lu. W. H. Han, *Science of the Total Environment*, 382, 2007, 102.
118. S. Rattanakawin, *J. Sci.Technol.* 2005, 27,1095.

119. G. Kastl, A. Sathasivan, I. Fisher, Modelling DOC Removal by Enhanced Coagulation, Research Report, 57, CRC for water Quality and Treatment, Salisbury, Australia, ISBN 18766, 16830, 2008.
120. E. M. Vrijenhoek, A. M. Childress, M. Elimelech, T. S. Tanaka, M. D. Beuhler, J. AWWA 1998, 90, 139.
121. Mesdaghinia, M. T. Rafiee, F. Vaezi, A. Mahvi, A. Torabian, A. Ghasri, Int. J. Environ. Sci. Tech, 2,4, 2006, 342.
122. M. Yan, D. J. Wang, J. Ni, W. Qu, J. Ni, Separation and Purification Technology, 68, 2009, 327.
123. M. Yan, D. Wang, J. Yu, J. Ni, M. Edwards, J. Qu, Chemosphere, 71, 2008, 1665.
124. S. W. Krasner, G. Amy, J. AWWA, 1995, 106.
125. V. Coheci, E. Lungu, G. Burtica, **S. Mășu**, C. Bogatu, Removal of some organic pollutants from water using volcanic tuff, Revista de Chimie, 40 (3), 1989, 262.
126. U. Iriarte-Velasco, J. I. Alvaerz-Uriarte, J. R. Gonzales-Velasco, Sep. And Purific. Technol., 55, 207, 380.
127. B. Kazprzyk-Horern, Advances in Colloid and Interface Science, 19, 2004, 110.
128. M. Yan, W. Wang, H. Yang, X. Wang, J. Jiang, W. Ziu, J. of Environ. Sci. 22, 2010, 211.
129. T. Filipenco, N. F. Falenduş și E. P. Parhomenco, Himia i Tehnologia Vodă, Tom 4, 2, 1982, 136.
130. Z. K. Chowdhury, G. A. Amy, R. C. Bales, Environ. Sci. Technol., 25, 1991, 1773.
131. D. T. Y. Chen, J. Chem, 51, 1973, 3528.
132. **S. Mășu**, Simpozion Internațional Educația nutrițională și provocările lumii contemporane, ISBN-978-973-7878-41-0, Timișoara, România, 2009.
133. N. Dozelic, H. Bilenski, R. N. Wolf, J. of Anorganic Nuclear Chemistry, 33, 3, 1971, 791.
134. J. Y. Bottero, C. Ases, J. M. Fiessinger, F. Poirier, J. E. J. Phys, Chem. 84, 1980, 2939.
135. D. Q. Bunker, Jr. K. Edzwald, J. Dahlquist, L. Gillberg, Wat. Sci. Tech., 31, 3-4, 1995, 71.
136. C. R. Frink, Aluminium Chemistry in Acid Sulfate Soils, The Connecticut Agricultural Experiment Station, New Haven, Connecticut, USA, 2001.
137. M. Tardat-Henry, Sciences et Techniques de l'eau, 72, 4, 1989.
138. S. Bagga, D. A. Chellam, J. Clifford, J. of membranes Science, 309, 2008, 93.
139. H-W. Ching, T. S. Tanaka, Elmelech Water Research, 28, 3, 1994, 569.
140. FU, Y. YU, S., Chinese Journal of Geochemistry, 25, 2006, 149.
141. H. Ko, J. J. Kim, K. W. Kim, Chemical Speciation and Bioavailability, 1712, 2003, 47.
142. Junga, V. Chanadata, V. Ghanbajan, J. Lartigese, B. S. Berssilona, J. L. Water Research, 39, 2005, 3862.
143. S. J. Lee, Y. J. Lee, S. Nam, J. Korean, Chem. Eng. 25, 2008, 512.
144. V. Kazpard, B. S. Lartiges, C. Frochot, d'Espinose de la Caillerie J. B. Viriot, M. L. Portal, J. M. Gerner, T. Bersillon, J. L. Water Research, 40, 2006, 1974.
145. E. M. Murphy, J. M. Zachara, S. C. Smith, Environ. Sci. Technol., 24, 1990, 1516.
146. Niquette, F. Monnete, A. Azzouz, R. Hausler, Water Qual. Res. J. Canada, 39, 3, 2004, 310.

147. M. Franceschi, A. Girou, A. M. Carro-Diaz, M. T. Maurette, E. Puech-Costes, *Water Research*, 36, 2002, 3572.
148. L. Ho, G. Newcombe, *Water Research*. 39, 2005, 3674.
149. E. Tipping, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 1991, 199.
150. M. Yan Wang, D. Ni. J. Qu, J. Chow, C. W. K. Liu, *Water Research* 42, 2008, 3370.
151. F. Li, J.Q. Jiang, S. Wu, B. Zhang *Chemical Engineering Journal*, 156, 2010, 69.
152. L. Huang, H. Tang, D. Wang, S. Wang, Z. J. Deng, *J. Of Environmental Sciences*, 18, 5, 2006, 879.
153. Z. Chen, Z. Luan, Z. Jia. X. Li., *J. of Environmental Management*, 90, 2009, 2840.
154. G. Lei, J. Ma, X. Guan, A. Song, Y. Cui, *Desalination*, 247, 2009, 529.
155. T. K. Liu, C. J. M. Chin, *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 339, 2009, 198.
156. T. K. Liu, E. S. K. Chian, *J. of Colloid and Interface Science*, 284, 2005, 547.
157. xxx Le polychlorure de aluminium, un polymère mineral pour le traitement des eaux, *Informations Chimie*, 168, 123.
158. **S. Mășu**, I. Dura, V. Rus, *The 16th Symposium on analytical and environmental problems*, Szeged, Hungary, 2009, 259.
159. C. Bogatu, **S. Mășu**, D. Botău, M. Ihoș, L. Andres, V. Rus, D. Cocheci, 122635 B1 Oficiul de Stat pentru Inventii și Mărci, București, 30.10., 2009, 5.
160. E. Cical G.Burtica L. Lupa, *Chem. Bull. "Politehnica", Univ. Timișoara*, 50 (64), 2005, 120.
161. Z. Chen, B. Fan. X. Peng, Z. Zhang, J. Fan, Z. Luan, *Chemosphere*, 64, 2006, 918.
162. E. Fiessinger, J. L. Bersillon, *Trib. Ceberdeau*, 30, 399, 1977, 52.
163. J. M. Sieliechi, B. S. Lartiges, G. J. Kayem, S. Hupont, C. Frochot, J. Thieme, J. Ghanbaja, J. B. dEspinose de la Caillerie, O. Barres, R. Kamga, P. Levitz, L. J. Michot, *Water Research*, 42, 2008, 2123.
164. M. Yan, D. Wang, J. Qu. W. He, C. W. K. Chow, *J. Of colloid and interface Sci*, 316, 2007, 489.
165. E. Cical, C.Rat, F. G. Moni, *Environment and Progress*, 8, Cluj Napoca, ISSN1584-6733, 2006, 67.
166. K. McCurdy, K. Carlsoon, D. Gregory, *Water Research*, 38, 2004, 494.
167. Gebbie P, *Using polyaluminium coagulants in water treatment*, 64th Annual Water Industry Engineerind and Operators Conference, All Seasons International Hotel- Bendigo, Sept., 2001, 39-47, Melbourne.
168. X. Ma, G. Zeng, C. Wang, J. Yu, J. Li, G. Huang, H. Liu, *J. Of Colloid and Interface Sci.* in press 2009.
169. D. J. Pernitsky, J. K. Edzwald, *J. of Water Supply Research and Technology Aqua*, 55, 2, 2006, 141.
170. B. Shi, Q. Wei D. Wang, Z. Zhu Tang Hies, *Colloids and Surfaces, A: Physicochem, Eng. Aspects*, 296, 2007, 148.
171. X. Wu, X. Ge, D. Wang, H. Tang, *Coloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 305, 2007, 96.
172. X. Wu, X. Ge, D. Wang, H. Tang, *Coloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 347, 2009, 63.
173. Y. Wang, W. Zhou, B. Y. Gao, X. M. Xu, G. Y. Xu, *Sep. And Purific. Technol.*, 66, 2009, 462.

174. Y. Wang, W. Zhou, B. Y. Gao, X. M. Xu, G. Y. Xu, *Sep. And Purific. Technol.*, 66, 2009, 462.
175. **S. Mășu**, Brevet de invenție 122630 B1 Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci, București, 30.10. 2009, 5.
176. G. Burtică, R. Pode, G. Preda, M. Dragomir, The 3th Symposium on analytical and environmental problems, Szeged, Hungary Szeged, Ungaria, 1998, 94.
177. G. Furrer, B. Lothenbach, H. Scharli, C. Ludwig, *J. Ecol. Chem.* 3, 3, 1994, 303.
178. B. Y. Gao, H. H. Hahn, E. Hoffmann, *Water Research*, 36, 2002, 3581.
179. F. Xiao, X. Zhang, C. Lee, Sion, *J. of Colloid and Interface Sci.* 327, 2008, 353.
180. I. Zouboulis, N. D. Tzoupanos, *J. of Hazardous Materials*, 162, 2009, 1389.
181. Majzik, E. Tombacz, *Organic Geochemistry*, 38, 2007, 1329.
182. **S. Mășu**, *Revista de chimie*, 62, 1, 2011, in press.
183. G. Burtică, R. Pode, A. Iovi, M. Sava, *Analele Științifice ale Univ. " Al. I. Cuza" Iași, Seria Chimie, Tom III*, 1995, 98.
184. **S. Mășu**, Organic matter characterization in raw and treated surface water, *Journal Environmental Protection and Ecology*, accepted in press.
185. Bărbat, A. Marton, *Tufurile vulcanice zeolitice – Proprietăți și utilizări în agricultură și protecția mediului înconjurător*, Editura Dacia, Cluj Napoca, 1989.
186. J. Wei, B. Gao, Q. Yuw, Y. Wang, , *Chemical Engineering Journal*, in press, 2009.
187. F. Xiao, J. C. H. Huang, B. J. Zhang, C. W. Cui, *Desalination*, 237, 2009, 213.
188. F. Xiao, B. J. Zhang, L. Chery, *J. of Environmental Science*, 20, 2008, 914.
189. S. Xue, Q. L. Zhao, L. L. Wei, N. Q. Ren, *Water Research* in press.
190. X. C. Wang, P. K. Jin, J. Gregory, *Water Science and Technology: Water Supply*, 2, 2, 2002, 106.
191. J. Q. Jiang, N. J. D. Graham, *Water SA*, 24, 3, 1998, 244.
192. Ye, D. Wang, B. Shi, J. Yu. J. Qu, M. Edwards, H.Tang, *Power Technology*, 189, 2009, 443.
193. Gao B., Yue Q., *Chemosfere*, 2005, 61, 579.
194. J. K. Edzwald, J. E. Tobiason, *Enhanced Coagulation USA Requirements and a Broader View, Removal of Humic Substances From Water, JAWQ/IWSA; Joint Specialist Group in Oarticle Separatin, Norway, Trondheim*, 1999.
195. E. Zamfiroiu, **S. Mășu**, *Chemical Bulletin of „Politehnica” University of Timisoara*, 52 (66), 2007, 71.
196. C. Hopkens, J. J. Ducoste, *J. of Colloid and Surface Science*, 264, 2003, 194.
197. Y. Wang, B. Y. Gao, X. M. Xu, W. Y. Xu, G. Y. Xu, *J. Of Colloid and Interface Science*, 332, 2008, 354, 359.
198. B. Wang, L. Ying, J. Xie, C. W. K, Chow, Z. Xu, Y. Zhao, M. Drikas, *Chemosphere*, 81, 2010, 45.
199. A. J. Rosep, Reckhow, *Environ. Eng.* 3, 1998, 811.
200. V. L. Snoeying, M. R. Schock, P. Saren, L. Wang, A. S. Chen, S. M. Harmon, *J. of Water Supply Research and Technology Aqua*, 52, 7, 2003, 474.
201. P.T. Srinivasan, T. Viraraghavan, K. S. Subramanian, , *Water S.A.* 5, 1999, 47.
202. Roccaro, G. Mancini, F. G. A. Vagliasindi, *Desalination*, 176, 2005, 11.
203. C. W. K. Chow, S. D. Thomas, D. E. Davey, D. E. Mulcahy, M. Drikas, *Analytica Chimica Acta*, 499, 2003, 173.