



UNIVERSITATEA "POLITEHNICA" TIMIȘOARA

Facultatea de Chimie Industrială  
și Ingineria Mediului

---

***ÎNDEPĂRTAREA SURFACTANȚILOR  
DE SINTEZĂ DIN SOLUȚII APOASE,  
ECHIVALENTE APELOR UZATE  
INDUSTRIALE, PRIN GENERARE  
ELECTROCHIMICĂ DE COAGULANȚI***

**Gheorghe A. Ciorba**

**Teză de Doctorat**

**CONDUCĂTOR DE DOCTORAT:  
Prof. Dr. Ing. Ilie Julean**

**TIMIȘOARA  
2003**

*Părinților mei*

## Mulțumiri

Activitatea de cercetare desfășurată pentru realizarea obiectivelor prezentei teze de doctorat mi-a fost mult înlesnită de ajutorul multor colegi, prieteni și cunoscuți.

Le sunt deosebit de recunoscător prietenilor mei Monica și Aurel Ihoș pentru mostrele de surfactanți cât și pentru discuțiile lămuritoare despre structura și comportarea surfactanților.

Sunt de asemenea îndatorat domnului Emilian Popa de la Rhodia România pentru mostre de surfactanți și ajutor financiar pentru participarea la Întâlnirea Anuală a Societății Internaționale de Electrochimie la Paris în 1997.

Mostrele de coloranți mi-au fost furnizate de către domnul Profesor Ioan Macarie de la Facultatea de Chimie Industrială din Timișoara, căruia îi rămân îndatorat.

Datorez mulțumiri pentru multele fotocopii ale diferitelor lucrări publicate în reviste de specialitate trimise din străinătate de Erika Reisz, Florica Manea, Cristiana Grigorescu și Yong-Hwan Hahn.

Sunt recunoscător domnului Profesor Aurel Iovi pentru sfaturile referitoare la redactarea tezei de doctorat și mai ales pentru facilitarea participării cu lucrări științifice la simpozioanele de electrochimia mediului înconjurător prilejuite de Întâlnirile Anuale ale Societății Internaționale de Electrochimie, ca activități în cadrul grantului de cercetare acordat de Banca Mondială.

Cercetarea legată de doctorat s-a suprapus cu lucrul în cadrul unor contracte de cercetare științifică și nu ar fi fost posibilă fără ajutorul colegilor de la Institutul de Ecologie Industrială și Catedra de Tehnologie Chimică Anorganică și Protecția Mediului din cadrul Facultății de Chimie Industrială din Timișoara, cărora le mulțumesc și pe această cale.

O mare parte a activității de cercetare mi-am desfășurat-o împreună cu Ilie Vlaicu în cadrul unei echipe coordonată de domnul Profesor Ciprian Radovan. Le sunt recunoscător pentru sprijin, încurajări și sfaturi utile.

La urmă, dar nu în ultimul rând, îi mulțumesc domnului Profesor Ilie Julean pentru că a acceptat să mă preia pentru continuarea studiului la doctorat cât și pentru observațiile pertinente la conținutul referatelor și tezei de doctorat.

## CUPRINS

	pag.	
1.		INTRODUCERE ȘI SCOP 1
I.		<i>Stadiul actual al conceptelor din literatură referitoare la surfactanți și metode de epurare a apelor uzate conținând surfactanți</i> 2
2.		CONSIDERAȚII GENERALE DESPRE SURFACTANȚI DE SINTEZĂ 2
2.1.		Definiții, clasificare și proprietăți 2
2.2.		Impactul surfactanților asupra mediului înconjurător 6
2.3.		Biodegradabilitatea surfactanților 8
3.		PROCEDEE CONVENȚIONALE DE EPURARE A APELOR UZATE 10
3.1.		Procedee fizico-chimice 10
3.1.1.		Adsorbție 10
3.1.2.		Coagulare cu reactivi 14
3.1.3.		Oxidare cu reactivi 18
3.2.		Epurare biologică 21
4.		CONSIDERAȚII GENERALE DE ELECTROCHIMIE APLICATĂ LA EPURAREA APELOR UZATE 23
4.1.		Procese anodice 23
4.2.		Procese catodice 27
4.3.		Tehnici electroanalitice utilizate la studiul proceselor de electrod (voltametrie liniară și ciclică) 28
4.3.1.		Voltametrie cu baleiaj liniar de potențial 29
4.3.2.		Voltametrie ciclică 30
5.		CONSIDERAȚII TEORETICE ȘI TEHNOLOGICE PRIVIND METODELE ELECTROCHIMICE DE EPURARE A APELOR UZATE 31
5.1.		Oxidare anodică 32
5.2.		Comparație între oxidarea anodică și oxidarea cu reactivi 34
5.3.		Electrocoagulare – Electroflotație - Electrofloclare 35
5.4.		Caracteristici comparative ale procedeelor de coagulare și electrocoagulare 38
5.5.		Depunere catodică de metale grele din soluții apoase diluate 39

	pag.
II. <i>Contribuții originale privind aplicarea generării electrochimice de coagulanți în celule de electroliză pentru îndepărtarea surfactanților de sinteză din soluții apoase, echivalente apelor uzate industriale</i>	42
6. STUDIUL PROCESELOR DE ELECTROD ÎN PREZENȚA ȘI ABSENȚA SURFACTANȚILOR PRIN EXPERIMENTE DE CINETICĂ ELECTROCHIMICĂ	42
6.1. Introducere	42
6.2. Condiții de lucru pentru evaluarea comportării electrozilor: materiale de electrozi, echipamente, reactivi și soluții	43
6.3. Curbe de polarizare în condiții potențostatice și stare staționară	46
6.3.1. Influența naturii electrolitului suport, pH-ului și concentrației surfactantului	46
6.3.2. Comportarea anormală a electrodului de aluminiu	49
6.4. Curbe de polarizare în condiții potențiodinamice	54
6.4.1. Influența naturii electrolitului suport	54
6.4.2. Influența vitezei de baleiaj	55
6.4.3. Influența pH-ului	59
6.4.4. Corelație între natura surfactantului și materialul de electrod	63
6.5. Curbe de polarizare în condiții galvanodinamice	69
6.5.1. Influența vitezei de baleiaj	69
6.5.2. Influența pH-ului	70
6.5.3. Influența naturii surfactantului	72
7. ÎNDEPĂRTAREA SURFACTANȚILOR ANIONICI ȘI CATIONICI PRIN GENERARE ELECTROCHIMICĂ DE COAGULANȚI	79
7.1. Condiții de lucru: reactivi și soluții - determinarea încărcării organice	79
7.2. Celule pentru generare electrochimică de coagulanți	80
7.3. Influența densității de curent	84
7.4. Influența pH-ului inițial	87
7.5. Influența concentrației surfactantului	90
7.6. Comparatie cu generarea coagulanților prin adaos de sulfat de aluminiu	92
8. ÎNDEPĂRTAREA SURFACTANȚILOR NEIONICI (COMPUȘI ORGANICI ETOXILAȚI) PRIN GENERARE ELECTROCHIMICĂ DE COAGULANȚI	93
8.1. Condiții de lucru	93
8.2. Influența gradului de etoxilare	94
9. ÎNDEPĂRTAREA ALTOR COMPUȘI ASEMĂNĂTORI SURFACTANȚILOR (COLORANȚI) PRIN GENERARE ELECTROCHIMICĂ DE COAGULANȚI	98
9.1. Condiții de lucru	98
9.2. Influența naturii colorantului	100
10. ÎNDEPĂRTAREA SURFACTANȚILOR DIN APE UZATE INDUSTRIALE REALE	105
10.1. Generarea electrochimică <i>in situ</i> de coagulanți pe bază de aluminiu	105
10.2. Generarea coagulanților prin adaos de sulfat de aluminiu	108
11. CONCLUZII	112
BIBLIOGRAFIE	116
Curriculum Vitae	126

## 1. Introducere și scop

Apariția detergenților sintetici a adus efecte benefice într-o serie de activități casnice și industriale, dar pe de altă parte, a complicat aspectele legate de protecția mediului înconjurător. Răspunzători atât de efectele pozitive cât și de cele negative au fost desemnați surfactanții (sau agenții tensioactivi) ca ingrediente principale ale diferitelor compoziții de detergenți. Surfactanții au o structură moleculară formată dintr-o parte hidrofobă (sau lipofilă), care este insolubilă în apă, dar solubilă în lichide nepolare, și o parte hidrofilă, care este solubilă în apă și insolubilă în lichide nepolare.

Principalele probleme de mediu înconjurător derivate din prezența surfactanților în ape se referă la spumare intensă însoțită de înrăutățirea difuziunii oxigenului atmosferic în apă și acțiunea lor toxică asupra organismelor acvatice. În cazul apelor uzate industriale provenite de la instalațiile de sinteză ale surfactanților se pune problema îndepărtării lor cât mai avansată, care să preceadă deversarea în canalizarea municipală sau cursuri de apă.

Electrochimia aplicată este din ce în ce mai solicitată pentru o gamă largă de probleme de mediu înconjurător și recuperări de produse folositoare. Sunt numeroase situațiile în care epurarea biologică nu poate fi aplicată din cauza prezenței unor poluanți organici toxici. Mai mult, în urma etapei de epurare biologică pot apare metaboliți care sunt mai toxici decât compușii originali. Așa este și cazul nonilfenolului etoxilat.

Scopul cercetării redată în teza prezentă a fost să evalueze îndepărtarea unor surfactanți de sinteză din soluții apoase, echivalente apelor uzate industriale, prin separare pe coagulanți generați în celule electrochimice. Pentru a realiza condiții optime de generare de coagulanți eficienți în îndepărtarea surfactanților din ape uzate industriale, s-a studiat comportarea materialelor de electrod folosite în celulele electrochimice în diverse condiții de lucru: polarizare, pH, compoziții de electrolit suport, absența și prezența surfactanților. Procesele de electrod au fost redată prin curbe de polarizare. În continuare, s-a trecut la experimente de îndepărtare a surfactanților prin generare de coagulanți în celule de electroliză, studiind influența diferitelor variabile de lucru: pH, densitate de curent, dispunerea electrozilor, natura și concentrația surfactanților.

În paginile care urmează, pe baza literaturii existente, sunt trecute în revistă conceptele referitoare la surfactanți și impactul lor asupra mediului înconjurător. Studiul de literatură evidențiază procesele anodice și catodice implicate în epurarea apelor uzate prin metode electrochimice. De asemenea, se prezintă comparativ principalele procedee de epurare convențională și electrochimică.

Partea de contribuții originale cuprinde stabilirea condițiilor de lucru, experimente de cinetică electrochimică și generare *in situ* de coagulanți în celule de electroliză cu electrozi verticali și orizontali pentru îndepărtarea surfactanților de sinteză. În plus, se face o prezentare critică a rezultatelor obținute prin raportare la lucrări publicate ale altor autori preocupați de electrochimia aplicată în domeniul epurării apelor uzate.

Procesele de electrod studiate (dizolvarea anodică a materialelor de electrod și descărcarea hidrogenului) au fost influențate de natura materialului de electrod și a surfactanților prezenți în soluție. Procesele din volumul soluției (polimerizarea coagulanților generați electrochimic și adsorbția surfactanților) au predominat asupra implicării surfactanților în procesele de electrod, care au fost responsabile doar pentru generarea coagulanților. Per global, eficiențele de îndepărtare a surfactanților au fost cuprinse între 40 și 90% în funcție de natura surfactanților și condițiile de lucru.

## **2. Considerații generale despre surfactanții de sinteză**

### **2.1. Definiții, clasificare și proprietăți**

Cuvântul surfactant a rezultat din contracția cuvintelor englezești „**surface active agent**” [1]. În limba română se mai utilizează următorii termeni: substanță tensioactivă, agent tensioactiv, agent superficial activ [2] sau agent de suprafață [3]. Surfactanții aparțin unei clase de compuși chimici denumită tehnic ca amfifile [1,4].

Moleculele unor astfel de compuși sunt formate din două părți care au proprietăți total diferite: o parte polară (fie dipol, fie o grupă încărcată) și o alta nepolară (lanț de hidrocarbură sau hidrocarbură halogenată).

Structura amfifilică a surfactanților determină și o comportare amfifilică [1,2,5]. Astfel, surfactanții se acumulează (adsorb) la interfețele apă - aer, apă – solide și apă – lichide nemiscibile cu apa. Partea polară din cadrul structurii moleculare a unui surfactant are o puternică afinitate față de apă și de aceea este denumită hidrofilă. Cealaltă parte, nepolară, se caracterizează prin aversiune față de apă și de aceea se mai numește hidrofobă (sau lipofilă).

Surfactanții sau substanțele tensioactive se mai definesc generic ca și compuși care determină scăderea marcantă a tensiunii superficiale a unui solvent (cum ar fi apa) atunci când sunt folosiți în concentrații mici [3,6].

O clasificare a surfactanților se poate face după sarcina grupei hidrofile din structura moleculară [7,8]. Astfel, surfactanții sunt:

- anionici, de exemplu:
  - săpun, care este (de obicei) un amestec de săruri de sodiu a acizilor grași cu catenă lungă, de forma  $R - COO^-Na^+$ , unde R este un lanț de hidrocarbură de lungime C12 – C18;
  - liniar alchil benzen sulfonat, de forma  $R-C_6H_4 - SO_3^-Na^+$ , unde R reprezintă un lanț de hidrocarbură (C10 – C14);
  - alcool sulfatat, de forma  $R-O-SO_3^-Na^+$ , unde R reprezintă un lanț de hidrocarbură (C12 – C18);
  - lauril eter sulfat, de forma  $R-(CH_2-CH_2O)-O-SO_3^-Na^+$ ;
- cationici, de exemplu: săruri cuaternare de amoniu de forma  $R-N-(CH_3)_3^+Cl^-$  (clorură de trimetil alchil amoniu);
- amfoteri, de exemplu:  $\alpha$  – aminoacizi, care ionizează prin transfer intramolecular de proton:  $NH_2CH(R)CO_2H \leftrightarrow NH_3^+CH(R)CO_2^-$ ;
- neionici; prin definiție acești compuși nu ionizează, dar conțin părțile hidrofobe și hidrofile, caracteristice surfactanților; exemple [7]:
  - liniar alcool etoxilat:  $R-CH_2-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2-OH$  unde R este un lanț liniar (C7 – C16) iar n este numărul de molecule de oxid de etilenă din structura moleculară;
  - alchil fenol etoxilat:  $R-C_6H_5-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2-OH$  unde R este un lanț ramificat (C8 – C9) iar n este numărul de molecule de oxid de etilenă din structura moleculară.

Un criteriu important de clasificare a surfactanților, utilizat mai ales cu referire la surfactanții neionici, este balanța hidrofil lipofilă (BHL). În definiția originală [7], BHL reprezintă 20% din masa grupelor de oxid de etilenă, exprimată ca procent din masa molară totală a surfactantului. Pe o scară determinată empiric de la 1 la 20, valoarea 1 înseamnă solubil în ulei (hidrofob), iar 20 reprezintă solubil în apă (hidrofil).

Caracteristicile hidrofobe ale unui surfactant pot fi definite mai bine prin coeficientul de partiție dintre solvenți organici și apă,  $K_{ow}$  [9]. Coeficienții de partiție pot fi utilizați pentru estimarea valorilor BHL în concordanță cu ecuația 2.1.

$$(BHL - 7) = 0,36 \ln \left( \frac{1}{K_{ow}} \right) \quad (2.1)$$

Prin măsurători directe s-a arătat că există o corelație liniară între logaritmul coeficientului de partiție și numărul de grupe hidrofile (ecuația 2.2.).

$$\log K_{ow} = -0,442nEO + 3,836 \quad (2.2)$$

în care,  $nEO$  reprezintă numărul grupelor hidrofile (grupe etoxilate sau numărul moleculelor de oxid de etilenă din structura moleculară).

O importantă proprietate a surfactanților, aceea de a se acumula (adsorbi) la interfețe, a fost deja menționată la începutul acestui subcapitol. În concentrații mici, surfactanții în apă formează soluții reale [1,2,7]. Totuși, unele molecule vor începe să se adsoarbă pe pereții vasului și/sau la interfața aer/soluție, deoarece în acest fel cele două părți distincte ale moleculei surfactantului se orientează corespunzător naturii lor. Pe măsură ce concentrația surfactantului crește, adsorbția se intensifică și se ajunge într-un punct în care adsorbția devine mai favorizată, deoarece moleculele adsorbite pot interacționa lateral unele cu altele prin atracția reciprocă a lanțurilor de hidrocarbură. Apoi, suprafețele se acoperă cu un strat de molecule de surfactant.

În această etapă, nu mai este posibilă o dizolvare suplimentară, dar devine posibil un alt proces. Moleculele din soluție încep să se aglomereze sub forma a ceea ce se numește micelă, conținând 50-100 de structuri individuale de surfactant. Acest proces are loc la o concentrație destul de precis definită și care este numită concentrație critică micelară (ccm) [1,2,6-8], care poate fi observată prin modificarea proprietăților soluției (de exemplu, tensiunea superficială și conductivitatea electrică).

Concentrația critică micelară (ccm) se poate determina, de exemplu, prin măsurarea tensiunii superficiale. Sub ccm, surfactantul se adsoarbe pe suprafață și determină scăderea tensiunii superficiale până în momentul formării micelilor, după care tensiunea superficială rămâne la aceeași valoare ca la ccm (Figura 2.1). Prin măsurarea diferitelor proprietăți ale soluției în funcție de concentrația surfactantului se poate determina ccm. Dependentele diferitelor proprietăți ale soluției de concentrația surfactantului prezintă o discontinuitate (punct de rupere) la trecerea prin ccm, ca rezultat al formării micelilor.

Numărul exact de molecule dintr-o micelă și forma rezultată depind de mai mulți factori, cum ar fi dimensiunile relative ale celor două părți ale moleculei de surfactant, prezența sau absența dublelor legături și a inelelor aromatice, temperatură și concentrația surfactantului.



În Figura 2.2 se redă structurarea surfactanților sub forma diferitelor agregate de molecule pe măsura scăderii conținutului de apă din sistem.

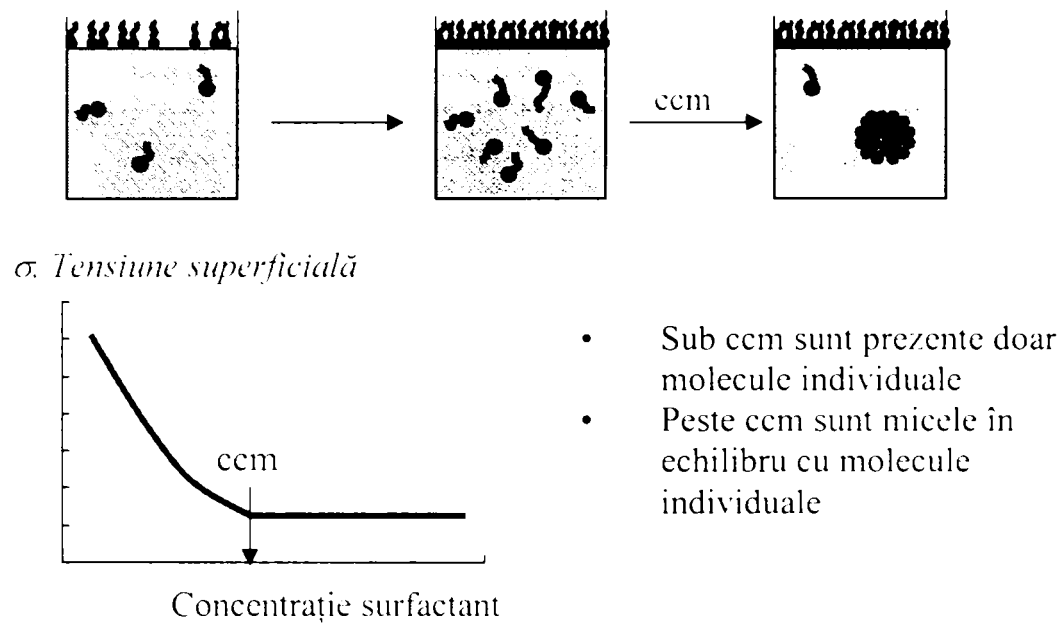


Fig. 2.1. Reprezentare schematică a noțiunii de concentrație critică micelară (cmc) [10].

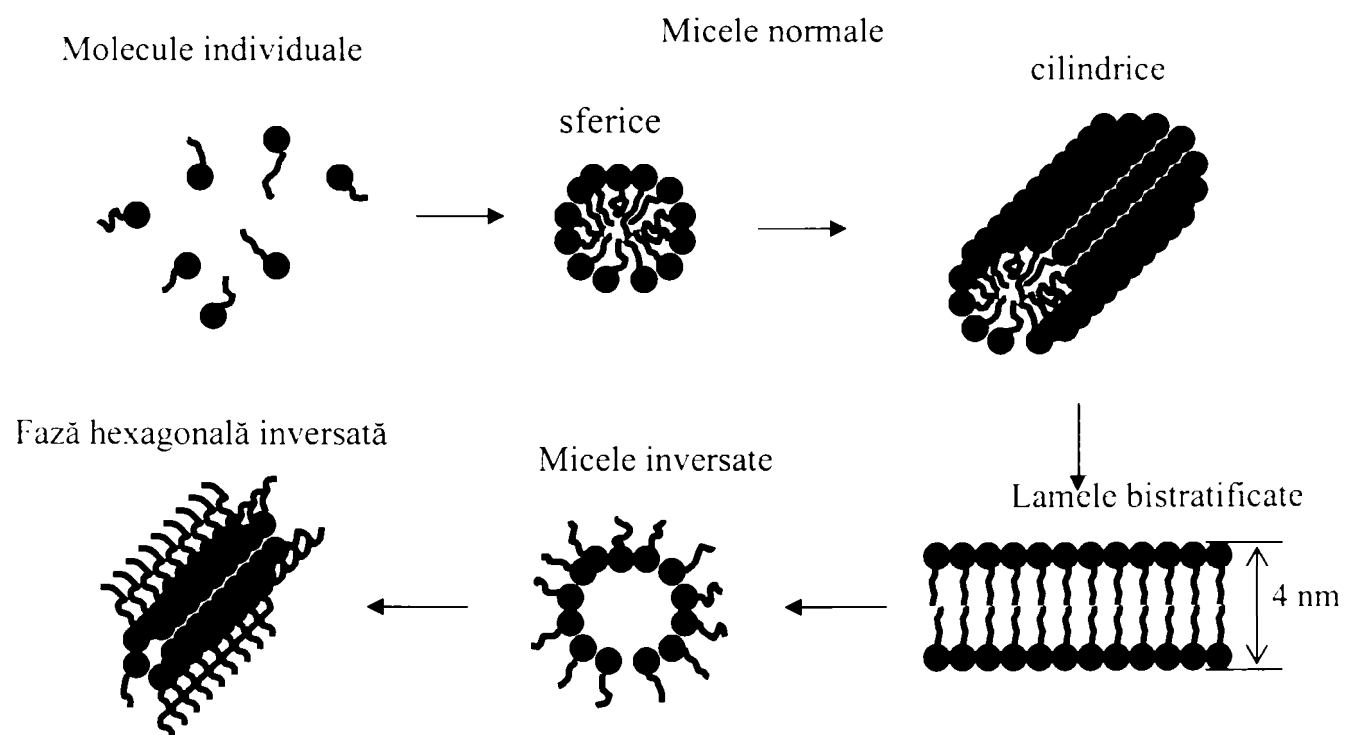


Fig. 2.2. Agregate supramoleculare rezultate în urma agregării surfactanților [10].

Alte proprietăți caracteristice importante ale surfactanților sunt punctul Kraft, temperatura critică micelară (tcm) și punctul de tulburare.

Punctul Krafft sau temperatura Krafft reprezintă temperatura la care solubilitatea unui surfactant egalează concentrația critică micelară [2,7]. Sub punctul Krafft, solubilitatea surfactantului este mai mică decât ccm și nu se formează micle. Peste punctul Krafft, solubilitatea crește abrupt datorită formării de micle și tranziției continue între agregatele micelare. Punctul Krafft este caracteristic în special surfactanților ionici.

Temperatura la care soluția izotropă a unui surfactant se tulbură este cunoscută ca punctul de tulburare [7]. Acest fenomen este caracteristic surfactanților neionici și este echivalent cu o temperatură critică termodinamică. Activitatea și performanța unui surfactant sunt cele mai bune puțin sub punctul de tulburare. La temperaturi peste punctul de tulburare are loc separarea într-o fază îmbogățită în apă și o alta îmbogățită în surfactant.

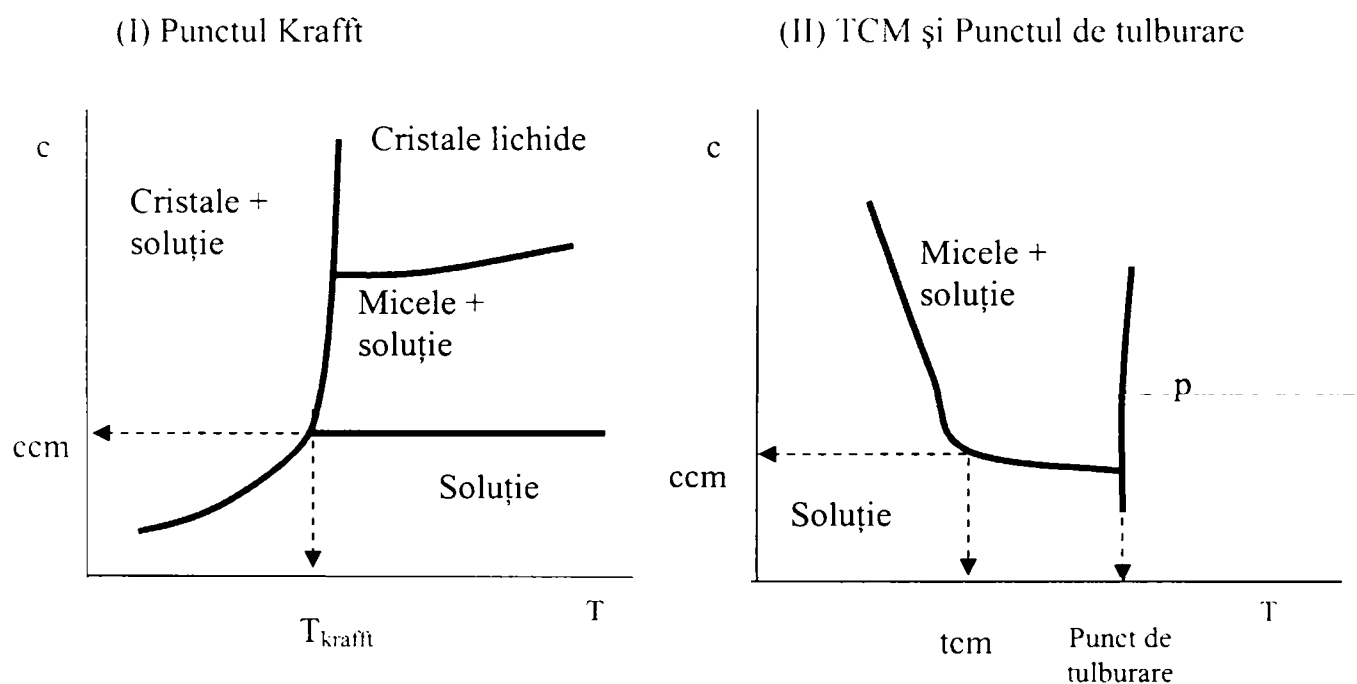


Fig. 2.3. Reprezentare schematică a punctului Kraft, temperaturii critice micelară (tcm) și punctului de tulburare [10].

Ca rezultat al formării micelilor, se poate dizolva o cantitate sporită de surfactant, care poate furniza instantaneu molecule pentru orice suprafață nouă devenită disponibilă. Astfel se explică de ce surfactanții sunt atât de utili ca și agenți de curățare și de ce soluțiile lor produc o spumă foarte stabilă atunci când sunt agitate.

O altă consecință importantă a formării micelilor este fenomenul de solubilizare: un compus organic care în mod normal este insolubil în apă poate fi „dizolvat” într-o soluție de surfactant prin înglobare în interiorul micelii. De exemplu, o grăsime poate fi dizolvată de un surfactant deoarece parte hidrofobă mai lungă penetrează prin materia grasă, iar grupele hidrofile (de exemplu, încărcate negativ) înconjoară suprafața și formează legături de hidrogen cu apa; se formează astfel un înveliș de sarcină negativă care respinge orice apropiere posibilă de o altă particulă încărcată identic [2]. Acesta este unul din mecanismele de acțiune ca și agent de curățare sau detergent. Celălalt mecanism se referă la adsorbția surfactantului la suprafața unei picături de ulei și astfel stabilizează o emulsie de tip ulei în apă [1,7].

## 2.2. Impactul surfactanților asupra mediului înconjurător

Prin definiție, săpunul este un surfactant. De fapt, este cel mai vechi surfactant și este folosit de mai bine de 4000 de ani. Are avantajul că este ieftin și că se fabrică din materii prime reînnoibile spre deosebire de surfactanții de sinteză, care sunt obținuți din produse secundare ale industriei petrochimice. Un alt avantaj al săpunului este că nu poluează apele în care ajunge deoarece este consumat de bacterii.

Cu toate aceste avantaje, săpunul a fost înlocuit de către detergenți sintetici deoarece produsul obținut prin saponificarea acizilor grași precipită în ape dure. În plus, săpunul are tendința de a îmbâcsi fibrele țesăturilor și se depune în racordurile de canalizare.

Un precursor al surfactanților de sinteză actuali s-a obținut în 1834 prin sulfatarea uleiului de castor și s-a folosit în industria textilă [11]. Ulterior, alte încercări de a sintetiza surfactanți s-au făcut în Germania în perioada primului război mondial și mai ales în anii care au urmat. După al doilea război mondial, producția de detergenți de sinteză a cunoscut o dezvoltare explozivă. De exemplu, în 1940, în Statele Unite ale Americii se produceau 1410 tone de săpun și 4,5 tone detergenți sintetici. Treizeci de ani mai târziu, producția de săpun era de 2,5 ori mai mică pe când cea de detergenți era de 1000 de ori mai mare.

Primul surfactant sintetizat din produse secundare ale industriei petrochimice și produs în cantități mari a fost tetrapropil benzensulfonatul (TPBS) [12], un compus de tip alchil benzensulfonat cu catenă ramificată. Acest surfactant se degradează greu atât în condiții aerobe cât și anaerobe. Mai mult, prin deversarea masivă a apelor uzate conținând TPBS în cursuri de ape s-au format straturi groase de spumă cu efect nedorite asupra echilibrului ecologic.

Din acest motiv, la mijlocul anilor 1960, TPBS a fost înlocuit de liniar alchil benzensulfonat (LABS), care este surfactantul anionic cel mai utilizat în diferite formule de detergenți și în prezent. Alte clase de surfactanți cu impact de mediu sunt nonil fenolul etoxilat (surfactant neionic) și clorura de dimetilamoniu (surfactant cationic) [12].

Cel mai adesea surfactanții ajung în mediul înconjurător prin intermediul apelor uzate. Concentrația surfactanților în apele uzate municipale poate atinge 20 mg/L și chiar până la câteva grame pe litru în apele uzate industriale rezultate de la instalații în care se utilizează sau se produc detergenți [13]. În apele de suprafață, concentrația surfactanților se situează în general sub 0,1 mg/L, exceptând însă vecinătatea conductelor care deversează ape uzate.

Surfactanții au efecte adverse asupra mediului acvatic prin formarea spumei și scăderea difuziunii oxigenului atmosferic [14]. Mai mult, surfactanții deversați apele de suprafață pot acționa ca și emulsificatori. Prin scăderea tensiunii superficiale pot rezulta emulsii de tip ulei în apă astfel încât un compus care la origine era nemiscibil cu apa este „dizolvat” prin acțiunea surfactantului. Dacă prin această proprietate de solubilizare concentrațiile unor substanțe nocive cresc (cum ar fi, de exemplu, pesticidele), se poate vorbi de un efect de sinergism în prezența surfactanților [15].

Surfactanții ajunși în mediul înconjurător provin de fapt cel mai adesea din diferite compoziții de detergenți. Pe lângă surfactanți, ca și principali componenți, detergenții mai conțin și constituenți subsidiari cum ar fi materiale de umplură, auxiliari, substanțe de condiționare și adjuvanți [3,8,11]. De aceea, atunci când se discută impactul de mediu al surfactanților trebuie luate în considerare și efectele nedorite ale substanțelor care compun formula unui detergent.

Astfel, pentru scăderea durtății apei, detergenții conțin fosfați, care au un efect dezastruos asupra apelor de suprafață prin favorizarea creșterii excesive a algelor și plantelor subacvatice (eutrofizare) [11,13].

Pentru a contracara acest efect nedorit, la începutul anilor 1970, tripolifosfații au fost înlocuiți de sarea de sodiu a acidului nitrilotriacetic. Acest compus se produce ieftin și formează complecși solubili cu ionii de calciu și magneziu, răspunzători pentru durtatea apei. Pe de altă parte, caracteristica de a forma complecși solubili este și un dezavantaj atunci când metale grele cum ar fi mercur, plumb și cadmiu pot trece în apă din sedimente. Totuși, această posibilitate este considerată ca puțin probabil să se manifeste în condițiile obișnuite din mediul acvatic [16].

În evaluarea riscului de mediu a produselor de curățat (surfactanți) se urmărește aplicarea următorului principiu: „Dacă concentrația în stare staționară a unei substanțe dintr-un anumit mediu și din toate sursele este mai mică decât concentrația care ar cauza efecte nedorite asupra organismelor care viețuiesc în acel mediu, se concluzionează că nu se așteaptă efecte adverse din partea substanței folosite în produsul de curățat” [17].

Astfel, se face o comparație între:

- concentrația ingredientului într-o matrice de mediu, numită concentrație prezisă în mediu (**cpm**); determinarea **cpm** se poate face fie măsurători directe, fie prin modele de expunere generate de calculator [18];
- concentrația maximă a ingredientului testat la care nu apare nici un efect advers pentru organismele trăind în mediul respectiv, numită concentrație de efect neobservat (**ceno**).

Utilizarea unui ingredient este socotită a fi acceptabilă atunci când există siguranța că valoarea **cpm** este mai mică decât cea a **ceno**, prin raportare la datele calitative și cantitative disponibile pentru acel ingredient [19].

În acest context, în lucrarea [20] se arată că liniar alchil benzensulfonatul și nonil fenolul cu grad de etoxilare 10 nu ar reprezenta nici un pericol pentru mediul acvatic.

Alți autori [13] susțin totuși că surfactanții sunt periculoși pentru organismele acvatice. Astfel, toxicitatea unui surfactant anionic depinde de lungimea lanțului alchil. Se menționează că pentru o anumită specie de pește, concentrația letală a variat de la 16 mg/L pentru un surfactant cu lanț de 10 atomi de carbon la 0,26 mg/L pentru un surfactant cu lanț de 14 atomi de carbon. Aceeași concentrație letală pentru surfactanți neionici a fost cuprinsă între 2 – 7 mg/L, iar pentru surfactanții cationici de aproximativ 2 mg/L.

Impactul de mediu al unor surfactanți (în special liniar alchilbenzen sulfonat și nonilfenol etoxilat) și etapele degradării lor în sistemele de canalizare și ape naturale sunt examinate în lucrările [21-26].

În ciuda aspectelor negative ale impactului surfactanților asupra mediului înconjurător, interzicerea lor ar fi practic imposibilă din cauza numeroaselor lor aplicații industriale și casnice. Pentru atenuarea efectelor negative s-au întreprins cercetări pentru a găsi noi abordări. Astfel, s-au introdus enzimele pentru a spori eficiența detergenților și a îmbunătăți descompunerea lor [11]. La începutul anilor 1990 se punea problema unei schimbări în trei direcții: compatibilitate cu mediul înconjurător, inovație tehnologică și globalizare [27].

În prezent, o soluție a problemelor de mediu ridicate de surfactanții de sinteză o constituie folosirea biomoleculilor. Astfel, cercetările sunt concentrate spre obținerea unei game de alchil poliglicozide bazate pe zaharuri naturale (glucoză, xiloză și arabinoză) [28,29].

Deoarece surfactanții sunt folosiți în principal în produse de curățat și întreținere personală, este de cea mai mare importanță ca ei să nu fie dăunători sănătății umane.

Surfactanții sunt însă folosiți și pentru îndepărtarea unor compuși organici greu biodegradabili din soluri contaminate. Această metodă este cunoscută sub numele de bioremediere *in situ* și se bazează pe constatarea că adăugul de surfactant în mediul contaminat poate îmbunătăți eficiența biodegradării când concentrația surfactantului este mai mare decât concentrația critică micelară [30].

### 2.3. Biodegradabilitatea surfactanților

Biodegradarea este procesul prin care substanțele organice sunt descompuse în molecule mai simple prin acțiunea naturală a microorganismelor [9]. O substanță care poate fi descompusă în acest mod se numește biodegradabilă.

Pentru surfactanți procesul de biodegradare are loc în două etape:

1. Biodegradarea primară determină cel mai adesea apariția unui produs intermediar sau metabolit. În urma biodegradării, un surfactant își poate pierde, de exemplu, capacitatea de spumare.
2. Biodegradarea finală se referă la descompunerea surfactantului până la dioxid de carbon și apă.

S-au efectuat mai multe studii [31-37] pentru evaluarea biodegradabilității surfactanților și evidențierea factorilor care o influențează. Biodegradarea surfactanților neionici (cum ar fi nonilfenolul etoxilat) este influențată de două aspecte ale structurii lor: a) numărul de molecule de oxid de etilenă din structura moleculară și b) structura părții hidrofobe.

Mulți autori au relatat despre slaba biodegradabilitate a nonilfenolului etoxilat. Atât caracterul aromatic cât și structura ramificată fac dificilă biodegradarea sa [38-41]. Mai mult, ca rezultat al procesului de biodegradare, nonilfenolul etoxilat se rupe în nonilfenol sau compuși cu lanțuri mai scurte de grupe etoxilate, care sunt mai toxici decât compușii inițiali [42,43].

Aceste constatări sunt însă infirmate de un raport al Consiliului European pentru Alchilfenol și Derivați [44]. Concluziile raportului stipulează că atât nonilfenolul cât și nonilfenolul etoxilat sunt ușor biodegradabili și se descompun în final până la dioxid de carbon și apă.

Biodegradabilitatea surfactanților este reglementată prin normative ale diferitelor state. Astfel, în Uniunea Europeană legislația privitoare la detergenți [45] cuprinde mai multe directive și recomandări ale Comisiei Europene. Directiva 73/404/EEC stipulează că toți surfactanții utilizați în detergenți trebuie să aibă un grad mediu de biodegradabilitate de 90%. Următoarea directivă, 73/405/EEC se referă la surfactanții anionici și specifică metodele de laborator specifice pentru testarea biodegradabilității primare, care trebuie să fie de minimum 80%. În 1982, prin directivele 82/242/EEC și 82/243/EEC se actualizează lista metodelor de testare a biodegradabilității și se includ și surfactanții neionici.

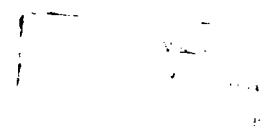
În prezent, legislația europeană referitoare la detergenți este în curs de revizuire [46]. Se propune extinderea metodelor de testare a biodegradabilității prin includerea tuturor tipurilor

de surfactanți. În plus, se stipulează că doar surfactanții care sunt „finali biodegradabili”, înțelegându-se descompunerea lor până la apă, dioxid de carbon și săruri minerale, vor fi acceptați pe piață. În mod curent, detergenții trebuie doar să fie compatibili în proporție de 80% cu biodegradarea primară, în urma căreia își pierd proprietățile superficial active.

În România, biodegradabilitatea surfactanților a fost reglementată prin Hotărârea de Guvern nr. 527/2001 [3]. Se definește gradul de biodegradabilitate ca și „procentul de îndepărtare a agenților de suprafață care intră în compoziția unui detergent, a produselor de întreținere și a produselor de curățat.”

În conformitate cu această hotărâre, gradul minim de biodegradabilitate pentru surfactanții anionici și neionici trebuie să fie minim 80%, iar pentru surfactanții cationici și amfoteri de minim 90%. Hotărârea mai menționează cinci metode acceptate de determinare a gradului de biodegradabilitate.

Asociația Internațională a Producătorilor de Săpun, Detergenți și Produse de Întreținere (AISE) împreună cu Comitetul European pentru Agenți de Suprafață și Intermediarii lor Organici (CESIO) au elaborat un raport comun asupra biodegradării anaerobe a surfactanților [47]. Studiul a arătat că biodegradabilitatea anaerobă ca și criteriu exclusiv nu este în concordanță cu interpretarea dată din punct de vedere al mediului înconjurător și cu semnificația atribuită lipsei acestei proprietăți pentru surfactanți.



### 3. Procedee convenționale de epurare a apelor uzate

Cele mai utilizate procedee convenționale de epurare a apelor uzate industriale sunt procedeele fizico-chimice (adsorbția, coagularea și oxidarea cu reactivi) și epurarea biologică.

#### 3.1. Procedee fizico-chimice

##### 3.1.1. Adsorbția

Adsorbția este fenomenul prin care un material solid sau lichid (adsorbantul) reține pe suprafața sa substanțe solide, lichide sau gazoase (adsorbatul) din mediul fluid înconjurător [48].

În industria chimică și în tratarea și epurarea apelor, adsorbția este folosită ca operație de separare, purificare și recuperare; adsorbantii eficienți rețin unul sau mai mulți componenți dintr-un amestec omogen sau eterogen. Prin desorbție substanțele adsorbite sunt puse în libertate. După desorbție, adsorbantul poate fi folosit din nou pentru adsorbție.

Aplicațiile tehnice numeroase ale adsorbției rezultă din trei caracteristici care deosebesc adsorbția de celelalte procedee de separare (precipitare, coagulare, sedimentare, filtrare, sublimare, cristalizare, evaporare, rectificare și extracție). Aceste trei caracteristici ale adsorbției sunt:

- reținerea particulelor de dimensiuni mici, de exemplu coloizi;
- reținerea unor componenți care se găsesc în concentrații minime, de exemplu, impurități care produc miros, gust sau colorații nedorite;
- selectivitatea adsorbantilor față de unii componenți ai amestecului.

Excesul de substanță adsorbită pe unitatea de suprafață se definește ca și "concentrație superficială" și reprezintă valoarea de echilibru a adsorbției. Deseori, în locul concentrației superficiale se folosește pentru exprimări cantitative, valoarea adsorbției specifice, adică cantitatea de substanță adsorbită pe gram de adsorbant.

Însușirile adsorbante ale solidelor se explică prin existența unui câmp de forțe la nivelul suprafeței de contact. Acestea pot fi de natură diferită: forțe de coeziune "van der Waals", forțe de atracție electrostatică, legături de natură polară sau de tipul valențelor chimice.

După forțele care intervin între moleculele adsorbantului și ale substanței adsorbite se disting adsorbția fizică și chemosorbția [48].

Adsorbția se mai poate defini ca un proces în care o substanță de adsorbit este extrasă dintr-o fază și concentrată la suprafața unei a doua faze, fiind caracterizată, la propriu, ca un fenomen de suprafață [49]. Reacțiile de suprafață de acest tip pot apărea ca rezultat al forțelor active ale legăturilor fazelor sau legăturilor de suprafață; aceste forțe intervin în nivelele de energie caracteristice. Chimia clasică definește proprietățile unui sistem prin proprietățile masei sale. Pentru fenomenele de suprafață, cum este și cazul adsorbției, proprietățile semnificative sunt acelea ale suprafeței.

Din cele arătate rezultă că adsorbția este un fenomen complex, la care concură o serie întreagă de factori:

- natura adsorbantului;
- natura adsorbatului;
- condițiile în care are loc procesul (presiune, temperatură și concentrație);

- natura și mărimea forțelor care intervin în procesul de adsorbție;
- numărul fazelor din sistem.

Adsorbția se poate clasifica după cum urmează:

1. în funcție de natura legăturilor care se formează între adsorbant și adsorbat:

- adsorbție fizică;
- adsorbție chimică (chemosorbție).

2. în funcție de speciile adsorbatului implicate în proces:

- adsorbție moleculară;
- adsorbție ionică.

Pentru a cuantifica gradul de adsorbție se consideră un strat adsorbit foarte subțire. Concentrația solutului în stratul adsorbit se numește concentrație superficială. Adsorbția se poate evalua prin adsorbția specifică, care este proporțională cu diferența dintre concentrațiile la suprafață și în volumul soluției (Figura 3.1).

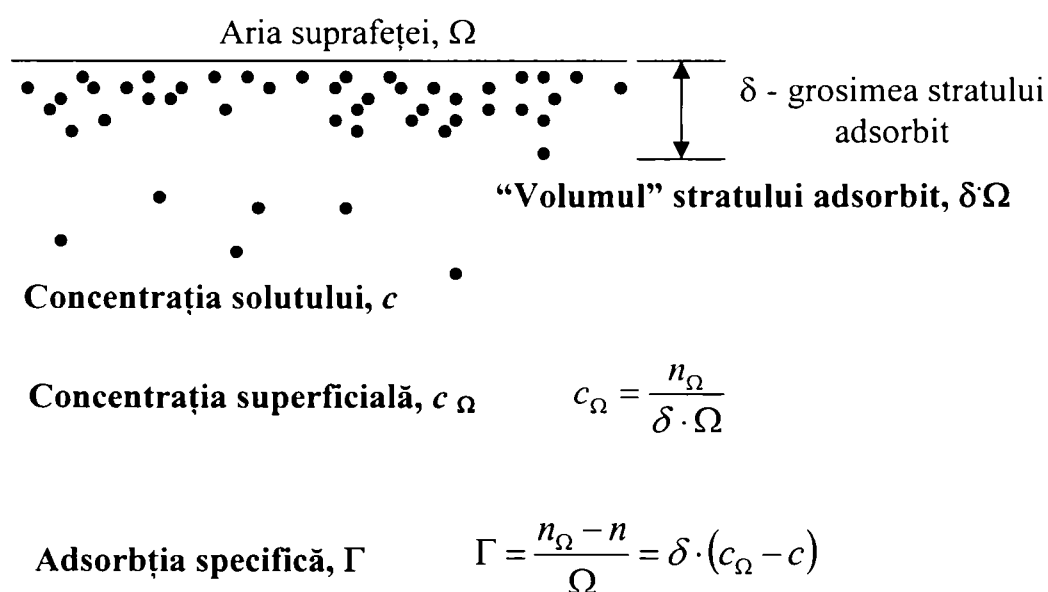


Fig. 3.1. Reprezentarea schematică a conceptului de adsorbție specifică [10].

Legea lui Gibbs face legătura dintre adsorbția specifică și activitatea de suprafață a solutului (Figura 3.2).

O formă obișnuită a unei izoterme de adsorbție o reprezintă dependența adsorbției specifice de concentrație (soluție) sau presiune (gaz) a adsorbatului. Cel mai simplu caz este izoterma Langmuir (Figura 3.3). Ca și majoritatea altor izoterme, inițial ea a fost obținută empiric. Cu toate acestea, izoterma Langmuir poate fi dedusă considerând că [2] :

- adsorbția nu se mai produce după acoperirea cu un strat monomolecular
- toate pozițiile sunt echivalente energetic și suprafața este uniformă
- capacitatea unei molecule de a se adsorbi la o poziție dată este independentă de ocuparea pozițiilor învecinate.



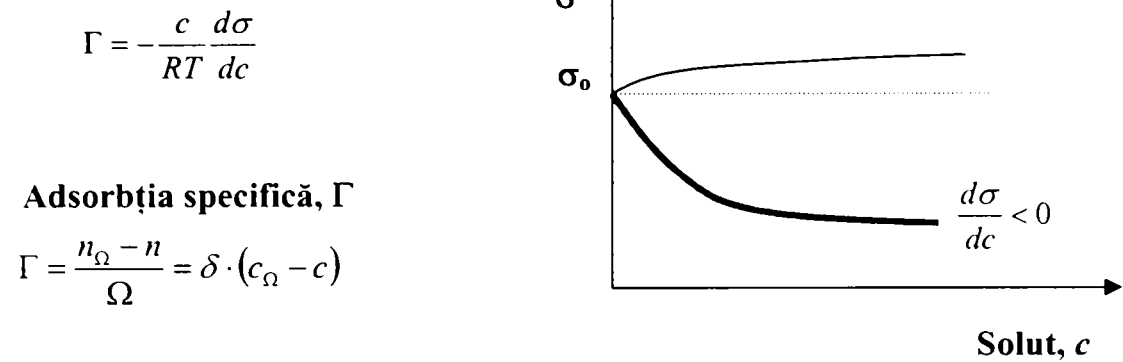


Fig. 3.2. Reprezentarea schematică a legăturii dintre adsorbția specifică și tensiunea superficială pentru un surfactant [10].

Izoterma Langmuir

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} c}{\alpha + c}$$

(pentru o soluție)

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} p}{\alpha' + p}$$

(pentru un gaz)

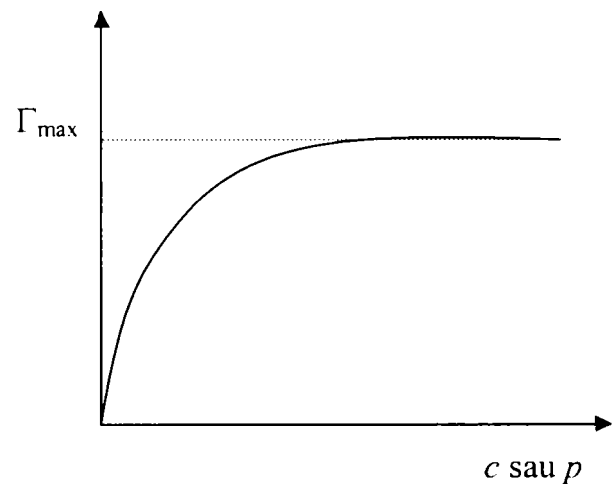


Fig. 3.3. Izoterma Langmuir [10].

Izoterma Freundlich [2] se folosește de obicei pentru descrierea adsorbției din soluții lichide, când se scrie sub forma:

$$w = c_1 \times c^{1/c_2} \tag{3.1}$$

în care  $w$  este fracția de masă adsorbită (masa de substanță adsorbită pe unitatea de masă de adsorbant), iar  $c$  este concentrația soluției.

Materialele utilizate în procesul de adsorbție sunt materiale poroase, ale căror însușiri adsorbante depind de mărimea, forma, structura suprafeței de adsorbție și eventual de elementele active de impregnare.

Principalele caracteristici ale adsorbanților, cu importanță în caracterizarea lor fizico-chimică sunt următoarele: densitate, porozitate, suprafață specifică, granulație, rezistență mecanică, capacitate de adsorbție, eficiență.

Un adsorbant folosit în tehnologia apei este cărbunele activ. Frumkin [50] a explicat adsorbția ionilor pe cărbune activ, considerând că acesta poate fi asimilat din punct de vedere electrochimic cu un electrod gazos; el adsorbe oxigen din aer și introdus într-o soluție apoasă devine un electrod de oxigen capabil să pună în libertate ioni  $\text{OH}^-$ .

În aceste condiții suprafața cărbunelui se încarcă pozitiv iar ionii  $\text{OH}^-$  formează un dublu strat electric. Dacă în soluție se află o sare neutră (de exemplu,  $\text{NaCl}$ ), suprafața cărbunelui  $\text{C}^+$  va reține anionul  $\text{Cl}^-$ , și ionii  $\text{OH}^-$  vor alcaliniza soluția.

Dacă în soluție se află un acid, suprafața cărbunelui va reține anionul respectiv. Adsorbția, conform teoriei lui Frumkin, nu poate avea loc în mediu bazic.

Cărbunele activ preparat în curent de hidrogen se comportă ca un electrod de hidrogen, ceea ce face ca în soluție apoasă să se încarce negativ, punând în libertate protoni și acidulând soluția. Cărbunele poate extrage electrostatic cationi din soluții neutre sau alcaline.

Cărbunii activi pulverulenți au dimensiuni cuprinse între 10 - 50  $\mu\text{m}$ . De obicei este utilizat în faza de limpezire, fiind adăugat în apă împreună cu coagulanții. Cărbunele activ este înglobat în flocoanele de nămol și ulterior îndepărtat împreună cu acesta [51].

Avantajele utilizării cărbunelui activ pulbere ar consta în [52]:

- preț de cost de 2 - 3 ori mai redus decât al cărbunelui activ granulat;
- posibilitatea modificării dozelor în cazul modificării încărcării apelor;
- investiții reduse; dacă procesul include deja treapta de floculare-decantare, este necesar numai un dozator pentru cărbune activ;
- adsorbția decurge cu viteză datorită ușoarei accesibilități a impurificatorilor la suprafața activă;
- îmbunătățirea decantării, datorită îngreunării flocoanelor.

Dezavantaje:

- cărbunele activ pulbere nu poate fi regenerat dacă este amestecat împreună cu precipitatul de hidroxizi. Dacă se utilizează separat (fără coagulanți anorganici) poate fi utilizată regenerarea în strat fluidizat, dar și aceasta duce la pierderi mari de cărbune;
- pentru epurarea avansată este necesar un mare exces de cărbune activ.

Luând în calcul avantajele și dezavantajele menționate, cărbunele activ pulbere se utilizează numai în acele cazuri când există posibilitatea utilizării unor doze medii sau mici (mai puțin de 25 - 30  $\text{g/m}^3$ , în funcție de condițiile concrete).

Adsorbanții clasici au pori de diferite dimensiuni și forme neregulate. În anul 1925 au apărut sitele moleculare, caracterizate printr-o structură cristalină bine definită, cu pori de diametru egal sau apropiat de mărimea moleculelor adsorbatului. Sitele moleculare adsorb numai moleculele de diametru egal sau apropiat dar inferior diametrului constant al porilor realizând

prin aceasta un tip special de adsorbție, numit persorbție, adică o reținere selectivă a unor componente din fluidul luat în lucru [53,54].

Studii de caz ale adsorbției surfactanților în diferite sisteme sunt redată în lucrările [55,56].

### 3.1.2. Coagulare cu reactivi

Coagularea sau precipitarea chimică, menționată încă din 1762, a devenit o metodă mult utilizată în secolul al XIX-lea când se folosea drept coagulant varul, singur sau împreună cu clorura de calciu sau clorura de magneziu [57]. Din această limpezire chimică au apărut ulterior procedeele moderne de coagulare și floculare aplicate astăzi în tratarea și epurarea apelor impurificate.

În procesele de potabilizare și tratare a apei în scop industrial, coagularea a devenit o etapă obligatorie și indispensabilă, câștigându-și un loc bine meritat. În epurarea apelor uzate ea își dovedește din ce în ce mai mult eficiența, impunându-se ca o operațiune de cea mai mare importanță [58].

Cu toate că în literatura de specialitate există numeroase articole și cărți referitoare la problematica coagulării, definițiile date pentru a descrie coagularea oscilează între termeni de „coagulare” și „floculare”. În practica tratării și epurării apelor acești doi termeni nu sunt identici.

Coagularea implică formarea coagulantului și neutralizarea sarcinilor de pe suprafața particulei coloidale. Formarea coagulantului și destabilizarea particulelor coloidale sunt realizate în etapa de agitare rapidă, când reactivii (coagulanții) sunt adăugați și dispersați în lichid [59,60].

Flocularea implică legarea particulelor coagulate pentru a forma prin aglomerare solide sedimentabile sau filtrabile (flocule). Această aglomerare este favorizată prin agitarea lentă a apei pentru a mări ciocnirile dintre particulele coagulate. Spre deosebire de coagulare, flocularea necesită un timp definit pentru a fi realizată.

În urma cercetărilor întreprinse în cadrul Catedrei de Tehnologie Chimică Anorganică și Protecția Mediului [61-63] s-a extins sfera termenului de coagulare: coagularea este procesul fizico-chimic complex de tratare a apelor cu reactivi chimici, în vederea eliminării particulelor fine și coloidale din apă, având loc totodată și eliminarea, în măsură mai mică sau mai mare, a unor poluanți prezenți în apă și a microorganismelor. Definiția dată se bazează pe efectele pe care le are coagularea și care depășesc efectul doar de limpezire al apei.

În studiile despre coagulare, destabilizarea particulelor din apa brută sau apa reziduală a fost un punct esențial de discuție. Totuși, în practica tratării și epurării apelor, mecanismul unei coagulări utile trebuie discutat, atât prin mecanismul de neutralizare a sarcinii realizat prin comprimarea dublului strat electronic prin ioni și/sau polimeri adsorbiți, cât și prin mecanismul formării punților de legătură între particulele cu sarcină neutralizată, prin polimeri sau înglobarea particulelor în coagulantul precipitat pentru a genera flocule sedimentabile.

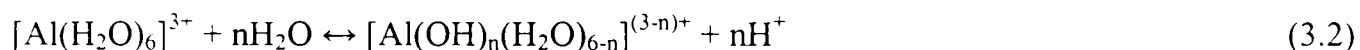
Procesul de floculare a fost tratat teoretic ca și procedeu de aglomerare - ciocnirea realizată pe baza câtorva mecanisme de transport ale particulelor cum ar fi mișcarea browniană (floculare pericinetică), transportul prin mișcarea lichidului (floculare ortocinetică) și viteze de

sedimentare diferențiate. Cu toate acestea, procesul de coagulare și floculare în apă sau în sistemele de tratare și epurare a apei este urmat întotdeauna de una sau câteva procese de separare lichid-solid cum ar fi: sedimentarea, flotarea, filtrarea și separarea prin membrane. Astfel în practică, discutarea coagulării și floculării, în special a floculării, trebuie făcută în legătură cu sistemul de separare lichid-solid din fluxurile de tratare sau epurare.

Reactivii convenționali folosiți în coagulare sunt în principal săruri de fier și aluminiu, incluzând sulfatul de aluminiu, sulfatul feros, sulfatul feric și clorura ferică. Speciile coagulante însă se formează în timpul și după amestecarea lor cu apa de tratat. Astfel, inițial ionii  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  și  $\text{Cl}^-$  nu sunt implicați în procesul de coagulare [59,60,64].

Când sunt adăugați în apă, ionii trivalenți de aluminiu și fier hidrolizează și rezultă specii solubile de monomeri și polimeri și precipitate solide. Chimia aluminiului în apă se poate explica prin cinci monomeri ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (molecule) și  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ), trei specii de polimeri ( $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$  și  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ) și un precipitat solid ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  (s)). Dintre speciile polimerice, se pare că  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$  (adesea notat ca  $\text{Al}_{13}$ ) este cel mai eficient și stabil pentru tratarea apei.

Ionul  $\text{Al}^{3+}$  are raza ionică de 0,5 Å și are un număr de coordinare cu apa de 6. El există ca și specie nehidrolizată  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  la pH mai mic de 3. Pe măsură ce pH-ul crește,  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  hidrolizează în conformitate cu următoarea reacție:



în care n se definește ca raport molar de hidroliză, care este echivalent cu raportul OH : Al din soluție [65].

Polioxocationul  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  menționat mai sus se formează mai ales în soluții neutre. Structura sa se caracterizează printr-un atom de aluminiu coordonat tetragonal prin patru punți oxo iar ceilalți atomi de aluminiu sunt coordinați octagonal prin punți de hidroxid sau molecule de apă. Acest tip de structură este cunoscut ca și structura Keggin [59,65] și este reprezentată în Figura 3.4.

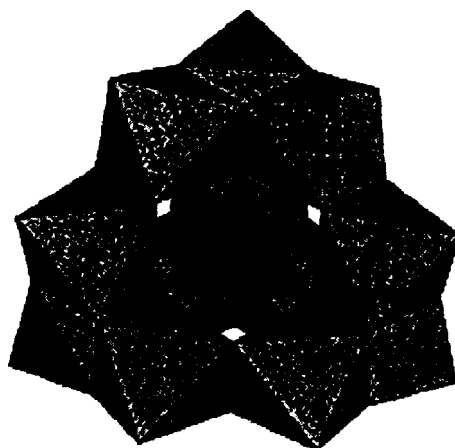


Fig. 3.4. Structura policationului  $\text{Al}_{13}$  [65].

Similar, echilibrul chimic în mediu apos al ionului Fe(III) poate fi explicat considerând cinci monomeri ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (molecule) și  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ), un dimer și un trimer

( $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$  și  $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ) și un precipitat solid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (s)). În plus, există o gamă de specii polimerice dizolvate de Fe(III) care au mase molare medii și mari. Aceste specii polimerice pot fi redată sub forma  $\text{Fe}_x(\text{OH})_y^{(3x-y)+}$  și/sau  $[\text{Fe}_x\text{O}_y(\text{OH})_{x+r}]^{(2x-2y-r)+}$ . Ele sunt cinetic stabile și starea lor de echilibru termodinamic depinde de condițiile de preparare [59,60,64,66].

Reacțiile de hidroliză pentru ionii Al(III) și Fe(III) sunt redată în Tabelul 3.1 [60].

Tab. 3.1. Reacțiile posibile ale ionilor Al(III) și Fe(III) cu apa.

Reacția	log K (25°C)
$\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	-4,97
$\text{AlOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	-4,30
$\text{Al}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$	-5,70
$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	-8,00
$2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-7,70
$3\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	-13,97
$13\text{Al}^{3+} + 28\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+} + 32\text{H}^+$	-98,73
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am}) \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-31,50
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{c}) \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-33,50
$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	-2,20
$\text{FeOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	-3,50
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+$	-6,00
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + \text{H}^+$	-10,00
$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	-2,90
$3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	-6,30
$\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{am}) \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-38,70
$\alpha\text{-FeOOH}(\text{c}) + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-41,70

O metodă importantă și de succes pentru creșterea eficienței coagulanților anorganici pe bază de fier și aluminiu este hidrolizarea parțială a sărurilor de aluminiu și fier înainte de adăugarea lor în apă. Se poate asigura astfel speciile polimerice optime, care sunt de fapt coagulanții. Lucrând în acest mod, coagulanții vor lucra eficient într-un domeniu larg de pH și pot face față mai bine naturii apei de tratat/epurat.

Coagulanții anorganici pre-polimerizați au fost folosiți pentru tratarea și epurarea apelor din anii 1980. Inițial, ei erau în principal clorură de polialuminiu și clorură de polifier.

Mai recent, pentru tratarea și epurarea apelor s-au introdus sulfat-silicatul de polialuminiu, sulfatul poliferic și sulfatul polialumino-feric [60,64].

Evaluarea posibilității de a putea folosi un coagulant pentru o anumită apă sau apă reziduală este de asemenea o sarcină importantă a studiilor de coagulare.

Starea impurităților în apă și apă reziduală în legătură cu tratabilitatea se poate exprima prin trei aspecte: dimensiunile, proprietățile chimice și concentrația impurității [58].

Coagularea și flokularea se pot aplica efectiv pentru suspensii anorganice și organice și fără îndoială pentru ioni metalici precipitați. Dificultatea de evaluare a tratabilității apare adesea în ceea ce privește coloizii organici, care au o distribuție de dimensiune moleculară continuă în solut. Multe din rezultatele studiilor arată că substanțele cu masă moleculară mare ( $> 10^7$ )

sunt îndepărtate efectiv prin coagulare cu aluminiu sau fier la doze și pH optime, pe când substanțele cu masa moleculară mică (1000-1500) nu pot fi îndepărtate eficient .

În plus față de cele de mai sus, în lucrarea [67] se arată că cele mai multe din substanțele organice întâlnite în apele naturale și uzate se pot împărți în două mari grupe: substanțe organice biodegradabile, care în spectrele UV sunt fără extincție la 260 nm și substanțe organice nebiodegradabile cu extincție la 260 nm.

Realizarea practică a procesului de coagulare în scopul tratării și epurării apelor este influențat de următorii factori [58]:

1. Natura și concentrația fazei disperse din apa supusă tratării - acționează asupra mecanismului fenomenelor de destabilizare și e transport și asupra sedimentării agregatelor formate;
2. Potențialul zeta - condiționează stabilitatea suspensiilor coloidale.
3. Condițiile hidrodinamice de realizare a procesului de coagulare - au un rol determinant asupra fazei de transport, permițând un contact eficace al particulelor;
4. pH-ul - influența se manifestă în toate fazele procesului, fiecare agent de coagulare are un pH optim de hidroliză și, legat de acesta, un pH optim de coagulare, a cărui valoare depinde și de natura chimică a impurităților din apa brută;
5. Temperatura - influențează mai ales hidroliza agentului de coagulare;
6. Natura coagulantului;
7. Alcalinitatea apei.

Calitatea procesului de coagulare este apreciată prin calitatea flocculelor care se formează și prin calitatea apei tratate.

Pentru calitatea flocculelor s-au propus o serie de indicatori dintre care se pot menționa: viteza de formare, mărimea, viteza de sedimentare, rezistența mecanică, filtrabilitatea, cantitatea de floccule în supernatant. Pentru calitatea apei s-au propus: turbiditatea reziduală, proprietățile organoleptice, încărcarea organică, numărul de germeni, etc.

Pentru a întări structura flocculelor în scopul obținerii de floccule mari, ușor sedimentabile, s-au folosit o serie de polimeri slabi anionici sau neionici. Primul din acest tip de flocculant a fost silicea activată (începând cu anul 1937) cu masă moleculară de  $10^4$  și care este încărcată negativ [58]. Dintre reactivi organici naturali sau modificați, mai puțin utilizați, se pot aminti: dextranul, gelatina și amidonul [58].

Polimerii cationici de tipul poliamidelor, poliaminelor, etc. cu mase moleculare cuprinse între  $10^4$  -  $10^5$  se folosesc atât pentru destabilizare cât și pentru formare de punți de legătură, rezultând o bună flocculare. Acești polimeri cationici au o utilizare limitată doar pentru suspensii concentrate și grosiere [68,69].

În procesul de coagulare se mai folosește o serie de reactivi auxiliari, de alcalinizare sau acidulare. Unul dintre cei mai utilizați agenți de alcalinizare, folosit de fapt încă de la începutul aplicării coagulării, este laptele de var. Mai trebuie menționat că laptele de var se folosește exclusiv, în unele cazuri, ca și reactiv de coagulare [57].

Studii de caz referitoare la îndepărtarea surfactanților prin coagulare-flocculare cu adaos de polielectroliti sunt redade în lucrările [70,71]. Combinarea laptelui de var cu sulfatul de aluminiu a dus la un grad de îndepărtare a încărcării organice de 43%, în timp ce adaosul de polielectrolit a mai adus doar 6% în plus la eficiența de îndepărtare [71].



Uneori este necesară oxidarea produșilor de hidroliză ai coagulanților, cum este cazul produșilor de hidroliză ai  $\text{Fe}^{2+}$ , care trebuie oxidați la produși ferici. Această oxidare se poate face cu oxigenul din apă, atunci când acesta este prezent în cantitate suficientă pentru doza de coagulant folosită, cu clor sau chiar cu apă oxigenată.

Din cele prezentate rezultă complexitatea procesul de coagulare asupra căruia acționează mai mulți factori de natură fizică și chimică.

### 3.1.3. Oxidare cu reactivi

Oxidantii (reactivii) chimici joacă un rol important în tratarea și epurarea apelor. Astfel, ei pot fie mineraliza compușii organici (poluanții) până la dioxid de carbon, apă și săruri, fie îmbunătăți biodegradabilitatea unor molecule mari prin oxidarea lor parțială în specii cu mase molare mai mici [72].

Procesele de oxidare implică transfer de electroni între speciile chimice pentru a le schimba starea de oxidare (valența). În mod concret, procesele de oxidare trebuie menționate ca și procese oxido-reducătoare (redox) deoarece o specie cedează electroni sau este oxidată în timp ce alta primește electroni sau este redusă [73].

Pentru a efectua o schimbare a stării de oxidare, este necesar un oxidant/reducător puternic. Puterea unui oxidant sau a unui reducător se poate evalua, din punct de vedere termodinamic, prin valoarea potențialul de electrod. Potențialele de electrod se referă la reacții parțiale, care pot fi însumate pentru a obține reacțiile totale. Prin convenție, potențialele de electrod sunt prezentate pentru reacții parțiale de reducere care au loc „în condiții standard”, adică când activitățile termodinamice pentru toate substanțele sunt egale cu unitatea și temperatura egală cu 25°C. În condiții standard, potențialul de electrod este numit potențial de electrod standard,  $E^\circ$ .

În Tabelul 3.2 [74,75] sunt prezentate câteva potențiale de electrod standard pentru oxidanți chimici folosiți în tratarea și epurarea apei.

Tab. 3.2. Potențiale de electrod standard pentru oxidanți utilizați în tratarea și epurarea apelor.

Oxidant	Reacție de electrod	$E^\circ / \text{V}$
Clor	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
Acid hipocloros	$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
Hipoclorit	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,90
Monocloramină	$\text{NH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{NH}_3 + \text{OH}^-$	0,75
Dicloramină	$\text{NHCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^- + \text{NH}_3 + 2\text{OH}^-$	0,79
Ozon, mediu acid	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
Ozon, mediu bazic	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
Apă oxigenată	$\text{HO}_2 + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{OH}^-$	0,85
Dioxid de clor	$\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{e} \rightarrow \text{Cl}^- + 4\text{OH}^-$	1,71
Permanganat, mediu acid	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,49
Permanganat, mediu bazic	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,58
Oxigen, mediu acid	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
Oxigen, mediu bazic	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$	0,40

Potențialul standard este legat de variația energiei libere standard,  $\Delta G^\circ$ , și constanta de echilibru,  $K$ , a reacției prin următoarea ecuație:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -RT \ln K \quad (3.3)$$

în care  $n$  este numărul de electroni transferați,  $F$  constanta lui Faraday,  $R$  constanta universală a gazelor și  $T$  temperatura absolută.

Cu cât mai mare este valoarea pozitivă a potențialului pentru reacția chimică, cu atât mai mare este valoarea negativă a variației energiei libere și a constantei de echilibru a reacției.

Un alt factor care determină dacă o reacție chimică va avea loc este cinetica chimică. Un proces redox poate avea teoretic o constantă de echilibru mare, dar o viteză atât de mică astfel încât nu are loc în condiții practice.

Acest principiu este ilustrat luând în considerare oxidarea materiei organice. În general, materia organică din mediul înconjurător este instabilă termodinamic. Toți oxidanții prezentați în Tabelul 3.2, incluzând oxigenul, ar trebui să oxideze toată materia organică din apă până la dioxid de carbon și apă. Totuși, de exemplu, substanțele humice sunt foarte stabile la atacul oxigenului, demonstrând că cinetica și nu termodinamica este factorul determinant.

Ecuațiile vitezelor de reacție sunt adesea complexe, indicând că mecanismul de reacție constă din una sau mai multe etape. Invers, o ecuație de viteză simplă nu înseamnă în mod necesar că și mecanismul este simplu.

Vitezele reacțiilor de oxidare sunt adesea influențate de schimbarea pH-ului, deoarece agenții oxidanți sunt susceptibili de a schimba forma sau mecanismul în medii bazice sau acide. Un exemplu obișnuit este cazul clorului din apă. Clorul poate exista în soluție apoasă în trei forme principale dependente de pH: clor gazos -  $\text{Cl}_2$ , ioni hipoclorit -  $\text{ClO}^-$  și acid hipocloros -  $\text{HClO}$ . Reactivitățile acestor trei forme sunt diferite astfel încât se observă diferite viteze de reacție în diferite condiții de pH deoarece proporțiile acestor trei specii se schimbă [76].

Identic, vitezele reacțiilor de ozonare sunt puternic dependente de pH. Peste valorile de pH 8 sau 9, ozonul se descompune rezultând radicali hidroxil ( $\text{OH}^\cdot$ ) foarte reactivi. Astfel, se observă adesea că vitezele de ozonizare se schimbă la valori ridicate de pH [77-79].

Schimbarea temperaturii are de asemenea un efect important asupra vitezelor reacțiilor chimice.

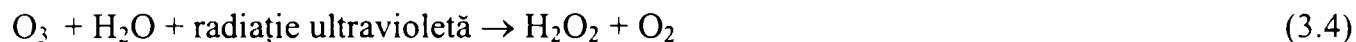
Utilizarea clorului și a derivaților săi în cazul apelor uzate este procedeul cel mai eficient pentru dezinfecție. Într-o stație de epurare, clorul mai este folosit pentru îndepărtarea mirosului și diminuarea consumului biochimic de oxigen. Dezinfectarea apelor uzate se practică după parcurgerea etapelor de epurare fizico-chimică și biologică [52]. Cianurile din apele uzate industriale pot fi oxidate cu clor în mediu bazic în sisteme în șarje sau continuu [80]. Utilizarea dioxidului de clor pentru oxidarea nonilfenolului și nonilfenolului etoxilat a arătat că nu se produce mineralizarea acestor compuși [81].

Printre procesele cele mai promițătoare sunt descompunerea ozonului inițiată prin radiație ultravioletă și prin peroxid de hidrogen. Așa cum se poate vedea în Tabelul 3.2, peroxidul de hidrogen singur este un agent oxidant moderat de puternic, dar nu și-a găsit prea multă utilizare ca și oxidant. Aparent eficacitatea peroxidului de hidrogen ca și oxidant este limitată de o cinetică chimică nefavorabilă. Totuși, peroxidul de hidrogen în combinație cu radiația



ultravioletă sau ozon este mai puternic prin aceea că sunt generați radicali hidroxil. Peroxidul de hidrogen este un acid slab și studiile au arătat că baza sa conjugată  $\text{HO}_2^-$  este cea care reacționează cu ozonul [76].

Ozonul împreună cu radiația ultravioletă formează peroxid de hidrogen *in situ* prin următoarea reacție:



Atât varianta ozon / UV cât și ozon / peroxid de hidrogen sunt mult mai eficiente decât ozonul singur pentru oxidarea substanțelor organice naturale (precursori ai trihalometanilor) și sintetice cum ar fi tri- și tetracloretilenă.

Procesele ozon / UV și ozon / peroxid au două dezavantaje majore. În primul rând, ele sunt relativ scumpe comparate cu procesele tradiționale de tratare și epurare a apei. Totuși, ele pot fi competitive cu alte procese cum ar fi adsorbția pe cărbune activ granulat. În al doilea rând, procesele care implică intermediari radicali pot fi afectate de interferența capcanelor de radicali. Capcanele de radicali sunt substanțe cum ar fi ionii dicarbonat, care reacționează cu radicalii hidroxil și astfel scad eficiența procesului pentru distrugerea substanțelor organice.

Modelarea procesului de ozonare în sistem difazic și în regim nestaționar este redată în lucrările [82,83].

Un alt agent oxidant, mai nou introdus, este reactivul Fenton. Metoda care folosește acest reactiv este descrisă ca una dintre cele mai eficiente tehnologii pentru îndepărtarea poluanților din ape [72]. Reactivul Fenton constă dintr-un amestec de peroxid de hidrogen și sulfat ferros. Din reacțiile dintre constituenți apare radicalul hidroxil, un agent oxidant puternic. Reacțiile care au loc în soluție sunt următoarele:



unde R reprezintă o substanță organică oxidabilă.

Un studiu de caz referitor la aplicarea metodei Fenton pentru epurarea apelor uzate cu surfactanți este redat în referința bibliografică [84]. Studiul a arătat că lucrând cu 90 mg/L  $\text{FeSO}_4$ , 60 mg/L  $\text{H}_2\text{O}_2$  și timp de contact de 50 minute s-a obținut o eficiență de îndepărtare a liniar alchilbenzen sulfonatului de sodiu de peste 95%.

Într-un alt studiu [85] se arată că biodegradabilitatea unor surfactanți neionici, printre care și nonilfenol etoxilat, s-a îmbunătățit în urma aplicării oxidării cu reactivul Fenton.

### 3.2. Epurare biologică

Epurarea biologică este un proces prin care impuritățile organice din apele uzate sunt transformate de către o cultură de microorganisme în produși de degradare inofensivi:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  și într-o masă celulară nouă - biomasă. Cultura de microorganisme se numește nămol activ. Diferitele specii ale biomasei coexistă în echilibru dinamic. Fluctuațiile temporare ale factorilor de mediu sunt compensate de dinamica populației de microorganisme care are o bună capacitate de adaptare [52,86,87].

Rolul principal în epurarea biologică este deținut de bacterii. Aceste micro-organisme care consumă substanțele organice pot trăi în absența sau prezența oxigenului. În funcție de necesarul de oxigen, procesul poate fi aerob sau anaerob. Procesul pentru îndepărtarea substanțelor organice din apă este un proces aerob, pe când procesul de prelucrare a nămolului este un proces anaerob.

Procesul de epurare aerobă are loc astfel: substanțele organice din apele uzate sunt adsorbite și concentrate la suprafața biomasei. Substanțele organice sunt descompuse în unități mai mici care pătrund în celula microorganismelor unde sunt metabolizate, iar ca produși de metabolizare se obțin  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , energie și material celular nou.

În varianta cu nămol activ, fazele procesului sunt următoarele (Figura 3.5):

- apă uzată (influentul) este pre-epurată fizico – chimic, apoi este amestecată cu nămol recirculat (de întoarcere) și este aerat împreună cu nămolul activ (biomasa) în bazinul de aerare, în așa fel încât oxigenul dizolvat să satisfacă necesitățile de mediu ale micro – organismelor aerobe, aglomerate în flocoane, iar acestea să se mențină în suspensie;
- apa epurată (efluentul), lipsită în procent de peste 95% de substanțe organice degradabile, este separată de nămol prin sedimentarea acestuia în decantorul secundar și trimisă la deversare într-un receptor;
- nămolul activ depus în decantorul secundar este reîntors (recirculat) în bazinul de aerare și amestecat cu apa de tratat;
- nămolul activ excedentar, rezultat din procesele care au loc în reactor în timpul epurării este scos din circuit, pentru ca în bazinul de aerare să rămână concentrația de biomasă stabilită ca optimă .

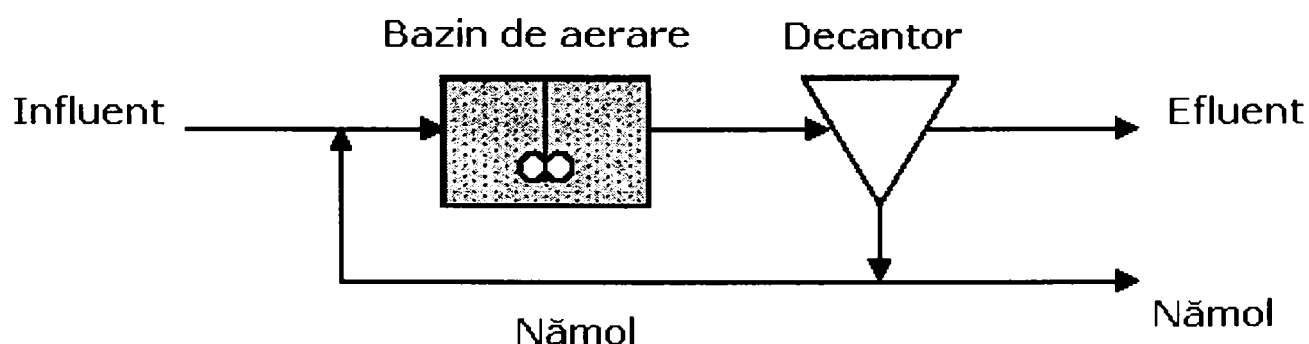


Fig. 3.5. Fluxul tehnologic al epurării apelor uzate cu nămol activ [88].

Diferitele variante ale procesului cu nămol activ diferă, în principal, prin modul de introducere a apei uzate, și prin raportul dintre substrat și microorganisme.

Într-un studiu comparativ [89] referitor la îndepărtarea liniar alchilbenzen sulfonatului și surfactanți neionici într-o stație de epurare convențională prevăzută cu epurare biologică cu nămol activ se arată că s-a obținut o eficiență de îndepărtare de 90%, degradarea maximă având loc în bazinul de aerare.

Într-o altă lucrare [42] se arată că degradarea nonilfenolului, rezultat din biodegradarea nonilfenolului etoxilat, în procesul de epurare biologică cu nămol activ este afectată nefavorabil de scăderea temperaturii.

Procesul de epurare biologică anaerobă se definește ca oxidarea biologică a poluanților din apa uzată de către microorganisme în absența oxigenului molecular. Activitatea populațiilor de microorganisme implică reacții de degradare, transformare și sinteză a substanțelor organice și rezultatul final este mineralizarea lor [52,90].

Substanțele organice complexe sunt transformate, printr-o serie de compuși intermediari, până la metan și dioxid de carbon printr-un proces în patru etape [52,88].

În prima etapă, compușii organici solubili cu structură complexă și masă molară mare sunt hidrolizați, rezultând substanțe organice simple, cum ar fi zaharuri, amino acizi, glicerol și acizi grași. Aceste substanțe organice simple sunt apoi transformate în acizi organici superiori și acid acetic, hidrogen și dioxid de carbon în etapa a doua de fermentație. În continuare, în faza a treia, acizii organici superiori sunt transformați în acid acetic și hidrogen. Etapa finală, a patra, presupune producerea de metan de către grupuri de bacterii, care sunt capabile să metabolizeze acidul formic, metanolul și monoxidul de carbon, precum și acidul acetic, hidrogenul și dioxidul de carbon.

În cazul în care apele uzate conțin sulf anorganic, este foarte importantă prezența și acțiunea bacteriilor reducătoare de sulf.

Aplicarea epurării biologice anaerobe pentru ape uzate industriale provenite din industria lacurilor și vopselelor [91] a arătat o scădere a pH-ului de la 7,2 la 5,6 în primele 2-3 zile de la începutul experimentului, corespunzând etapei de fermentație acidă. Ulterior pH-ul a urmat o evoluție ascendentă ajungând la aproximativ 7 după 10-12 zile. Gradul de eliminare al încărcării organice s-a situat în jur de 70%.

Pentru ape uzate cu detergenți [92], s-au efectuat experimente de epurare biologică anaerobă pe filtre echipate cu tuf vulcanic. Analiza evoluției consumului chimic de oxigen și a concentrației detergenților a evidențiat o perioadă de formare a biomasei de 20 de zile, când scăderea celor doi indicatori a fost modestă. Ulterior, după 50 de zile, eficiențele obținute au fost de 46% pentru îndepărtarea consumului chimic de oxigen și 30% pentru detergenți.

Biodegradarea în condiții anaerobe a alcoolilor etoxilați a fost studiată în [93]. Rezultatele au arătat că, per global, biodegradabilitatea anaerobă a alcoolilor etoxilați a scăzut cu creșterea ramificării structurii lor moleculare.

Pentru a acomoda un mediu anaerob cu apa uzată conținând un compus organic refractar (trietil amina) au fost necesare 300 de zile [94]. După trecerea unor perioade mai lungi s-au obținut randamente de transformare a carbonului organic în carbon anorganic de aproximativ 71% și 84% din azotul organic a fost convertit în amoniac.

## 4. Considerații generale de electrochimie aplicată la epurarea apelor uzate

### 4.1. Procese anodice

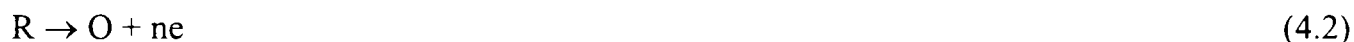
Procesele anodice sunt procese (reacții) de oxidare electrochimică. Ele pot fi împărțite principal în două categorii mari [95-103]:

*A. Procese anodice care implică materialul conductorului electronic al electrodului de ordinul I.*

Exemplul reprezentativ se referă la dizolvarea unui metal cu formarea unei specii ionice. Cazul simplu al unui electrod, care se constituie la dizolvarea unui metal M în mediu apos (soluție cu formarea ionilor  $M^{z+}_{aq}$  și constituirea sistemului M /  $M^{z+}_{aq}$  - unielectrod), este redat prin reacția:



*B. Procese anodice care nu implică materialul conductorului electronic al electrodului, când acest material poate fi atribuit unui anod stabil sau anod cu dimensiuni stabile. Pentru asemenea situație la anod se desfășoară reacții de oxidare electrochimică, care în caz general se pot schematiza astfel:*



O și R fiind speciile electrochimice active, forma oxidată și respectiv redusă.

O reacție de tip (4.2) se poate institui în particular și pe un metal pasivat, când, de exemplu, poate reprezenta chiar descărcarea și degajarea oxigenului. Reacția anodică de degajare a oxigenului, de altfel, poate fi și procesul care însoțește un alt proces anodic în cazul în care se suprapun domeniile de potențial ale desfășurării reacțiilor.

Degajarea oxigenului, un proces anodic important și adesea de neevitat, se poate descrie prin reacțiile:



cu potențialul standard pentru mediul acid,  $E^{\circ} = 1,229 \text{ V}$ , ESH



cu potențialul standard, pentru mediul alcalin,  $E^{\circ} = 0,401 \text{ V}$ , ESH

Conform principiilor generale privind desfășurarea unui proces de electrod, se instituie un proces anodic atunci când potențialul de electrod se deplasează spre valori mai pozitive față de valoarea reper a potențialului de echilibru,  $E_e$  (cazul unui electrod) sau în general față de valoarea potențialului de curent zero,  $E_{i=0}$ , și se satisface condiția cinetică pentru procesul de oxidare (în particular de dizolvare). În acest context, potențialul de desfășurare a procesului anodic va fi descris prin reacția generală

$$E_{i \neq 0} = E_{i=0} + P \quad (4.5)$$

în care,  $P$  este polarizarea anodică ( $P = E_{i \neq 0} - E_{i=0} > 0$ ); în particular, cu referire la un unielectrod, polarizarea  $P$  se identifică cu  $\eta$ , supratensiunea anodică.

$$\eta = E_{i \neq 0} - E_{i=0} \quad (4.6)$$

În cazul unui multielectrod (mai multe procese de electrod simultane sau succesive posibile pe un același material de electrod) asocierea sau succesiunea proceselor va fi dictată de criterii cinetice. Aceste sunt dependențele  $I = f(E)$ , controlul proceselor (transfer de masă, difuziune, generare de fază și reacție), curenții de schimb standard și alte aspecte specifice: compoziția anionică și cationică a electrolitului, pH-ul, domeniul de stabilitate al materialului de electrod (potențial, pH, tipul speciilor care se pot genera și condițiile hidrodinamice).

Potențialul de electrod la care se satisface și condiția cinetică a decurgerii reacției de dizolvare se exprimă prin relația (4.6), unde  $\eta$ , supratensiunea la control prin transfer de sarcină poate să depindă de densitatea de curent (viteza procesului exprimată în unități electrice) printr-o relație de tip Tafel.

$$\eta = a + b \lg i \quad (4.7)$$

Metalele cu caracter amfoter, ca de exemplu aluminiul sau zincul, în mediu alcalin se pot dizolva (teoretic) cu formare de anioni. Reacția anodică se poate schematiza simplificat astfel:



Când potențialul de echilibru al unui metal este mai negativ decât potențialul de echilibru al unui electrod de hidrogen în aceeași soluție (apoasă) se satisface condiția:

$$E_M < E_{H_2} \quad (4.10)$$

( Prin  $M$  este simbolizat electrodul  $M/M^{z+}$  și prin  $H_2$  electrodul metal/  $H_2, H^+$ )

În acest caz electrodul metal/soluție poate fi descris ca un dielectrod prin echilibrele:



Se va stabili o stare staționară la care:

$$E'_M = E'_{H_2} = E_{mixt} = E_m \quad (4.13)$$

Starea staționară stabilită în aceste condiții nu este o stare de echilibru deoarece tot timpul metalul se dizolvă iar hidrogenul se descarcă. Totodată se instituie un potențial mixt, de stare staționară, la care au loc două (sau, în general, mai multe) procese de electrod concomitent, între care cu viteze mai mari este procesul anodic de dizolvare a metalului și procesul catodic de descărcare a hidrogenului privite fiecare ca procese nete. Procesul rezultat va corespunde totuși unui curent net nul

La o polarizare anodică față de potențialul  $E_m$ , într-un anumit domeniu de potențial pe electrod au loc dizolvarea metalului și descărcarea hidrogenului. La o polarizare catodică față

de potențialul  $E_m$ , într-un anumit domeniu de potențial pe electrod au loc descărcarea hidrogenului și dizolvarea de metal.

Așa se explică de ce în mod normal, la condiția  $E_M < E_{H_2}$  (potențiale de curent zero, potențiale de echilibru), pe dielectrodul polarizat anodic poate avea loc într-un anumit domeniu și un proces catodic și trece și un curent catodic (curentul rezultat fiind anodic) și pe dielectrodul polarizat catodic poate decurge într-un anumit domeniu de potențial și un proces anodic și trece și un curent anodic (curentul rezultat fiind catodic). Acești curenți asociați curentului rezultat scad pe măsura polarizării anodice respectiv catodice. Aceasta este comportarea normală și dizolvarea normală a metalelor.

Curentul anodic de dizolvare a metalului, cuplat cu curentul catodic de descărcare a hidrogenului satisface o anumită legitate de tip exponențial. Când această legitate se strică, dizolvarea poate deveni anormală, cum este, de exemplu, cazul dizolvării anormale a aluminiului și magneziului [104].

Caracterul comportării metalelor anodului depinde de o serie de factori între care un rol central îi revine naturii metalului și compoziției soluției de electrolit. Astfel, un metal care se dizolvă la o polarizare anodică suficient de mare poate ajunge în condiții la care caracterul procesului anodic se modifică brusc. El își poate pierde capacitatea de a se dizolva, devenind astfel un “anod insolubil”. O asemenea trecere a unui anod solubil în insolubil este un caz particular al pasivității metalelor [95-103,105].

În general, se înțelege prin pasivitatea metalelor capacitatea lor de a trece într-o stare în care metalul încetează de a mai participa în reacții care sunt termodinamic posibile pentru el și îi sunt proprii în mod normal.

Corelarea acestui comportament, de exemplu, cu dependențe de tip termodinamic potențial de electrod-pH sau diagrame tip Pourbaix [106] va releva domenii active de dizolvare și reacție și respectiv domenii pasive cu referire directă la situarea metalului în mediu apos și absența polarizării. În condiții de polarizare și modificare locală de pH, metalul poate fi adus în condiții de pasivare, el devenind inactiv din punct de vedere electrochimic (sau chimic).

Instaurarea stării pasive, în corelație cu o curbă  $i - E$  este descrisă în Figura 4.1.

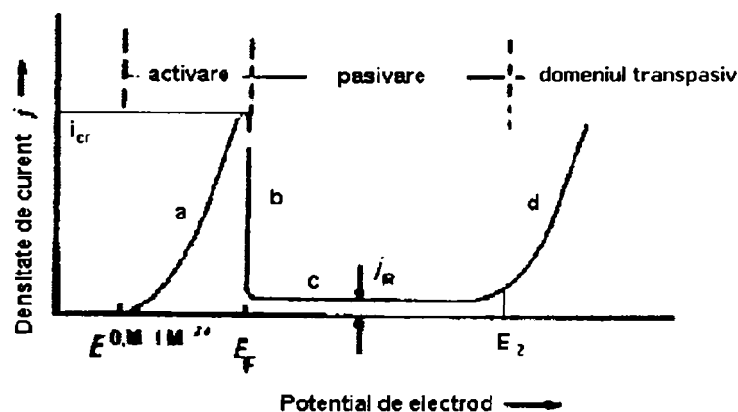


Fig. 4.1 Curba curent - potențial la polarizare anodică: dizolvarea metalului (a), formarea stratului pasivator (b) ( $E_F$  sau  $E_P$ , potențialul Flade sau de pasivare),  $i_R$  - densitate de curent reziduală, foarte mică, din domeniul pasiv (c) și domeniul unui proces transpasiv (d) [100].

O delimitare detaliată a domeniilor care corespund diferitelor stări ale metalului electrodului polarizat anodic a devenit posibilă datorită elaborării metodei potențiostatice (și tehnicilor de cercetare corespunzătoare derivate) pentru trasarea și obținerea curbelor de polarizare. Prin metoda galvanostatică clasică o serie de particularități ale comportării metalelor ca anod au scăpat cercetătorilor. Metodele galvanostatice moderne, la rândul lor, furnizează informații noi privind comportarea anodică, care se pot corela bine și cu datele practice privind exploatarea materialelor ca anodi în condiții galvanostatice. În prezent noi tehnici, care implică și spectrele de impedanță, completează posibilitățile de interpretare a comportării metalelor în stare activă și pasivă.

Legile fundamentale ale trecerii metalelor la polarizare anodică prin diferite stări au fost descrise și studiate de numeroși cercetători. Dintre aceștia pot fi menționați: Tomashov, Kolotykin, Florianovich, Davydov, Vetter, Heusler, Kabanov, Suhotin, Kaesche, etc.[107].

S-au elaborat teorii care explică instaurarea stării pasive a metalelor, cât și interpretări ale activării acestora respectiv ale trecerii din stare pasivă în activă în circumstanțe adecvat selectate. Așa de exemplu, pentru a se explica pasivitatea s-au propus două teorii: teoria filmului și teoria adsorbției.

Frânarea proceselor de dizolvare prin mecanisme de adsorbție poate avea o importanță particulară în studiile de trecere de la starea activă la pasivă. Alterarea filmelor superficiale sau desorbția pot decurge dimpotrivă la activarea suprafețelor, de exemplu sub acțiunea anionilor activatori (de exemplu,  $\text{Cl}^-$ ).

Metale ca Al, Ti, Ta se pot pasiva și în electroliți lipsiți de oxigen numai prin reducerea ionilor de hidrogen. Asemenea metale devin pasive la simplu contact cu apa. Compoziția cationică și anionică a soluției, de exemplu, poate juca un rol important asupra dizolvării unui anod de aluminiu [108]. Activarea anodului de aluminiu prin anionul  $\text{Cl}^-$  se atribuie prin perturbarea formării (structurii) stratului pasivator de oxid respectiv "împingerii" oxigenului adsorbit.

În cazul unui anod de fier în mediu acid a reieșit că agresivitatea ionilor de halogenură cu privire la stabilitatea filmului de oxid de fier pasivator se dispune după cum urmează [109]:  
 $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$

Cazul aluminiului este mai deosebit. Dizolvarea unui anod de aluminiu în condiții de polarizare anodică este însoțită de degajare de hidrogen. Chiar dacă la potențialul de curent zero, aluminiul este practic pasiv, la deplasarea spre potențiale mai pozitive degajarea de hidrogen nu se atenuază. Această comportare anormală, catalogată ca „dizolvare chimică” sau mai sugestiv „efect diferență negativă”, a fost raportată în 1927 [110] și ulterior reluată în studiu [111-115]. O comportare anormală a fost semnalată și pentru fier la dizolvarea sa în mediu acid [226].

Anozii utilizați în mod curent ca anodi solubili în metodele neconvenționale pentru depoluarea electrochimică a apelor uzate nu sunt din metale pure ci în general se prezintă ca aliaje.

Descărcarea anodică a oxigenului poate fi procesul secundar (sau principal) care se instituie la pasivarea anodului. El poate avea ca și consecință imediată acidularea spațiului de lângă anod, perturbarea sistemului tip celulă de electrogenerare de coagulanți și, după caz, activarea ulterioară a anodului [96,97,104,148].

## 4.2. Procese catodice

La electroliza soluțiilor apoase pot avea loc procese de electronare a ionului de hidrogen în exclusivitate sau în paralel cu alte procese de electronare a metalelor. Procesul de electronare a ionului de hidrogen este însoțit cu degajarea hidrogenului molecular [97,103,117].



Aparent simplu mecanismul reacției este însă complicat, deoarece reacția constă dintr-un număr de etape consecutive cu unele particularități ce nu sunt încă elucidate.

În soluții acide și neutre sursa de hidrogen o constituie ionul de hidroniu  $\text{H}_3\text{O}^+$  care se descarcă pe catod.



În soluții alcaline, descărcarea (degajarea) a hidrogenului are loc în urma reducerii directe a moleculelor de apă adsorbite pe electrod.



În general, se consideră următoarele etape consecutive de reacție:

1. Transportul de masă a ionului hidratat până în apropierea catodului. Ionii  $\text{H}_3\text{O}^+$  trebuie să ajungă la suprafața electrodului prin migrare, difuzie sau convecție.
2. Deshidratarea ionului în una sau mai multe etape. Ionii  $\text{H}^+$  sunt întotdeauna solvatați ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) și descărcarea ionilor de hidroniu trebuie să fie precedată de deshidratare ( $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ )
3. Reacție de transfer de sarcină (electronare) cu formarea atomilor de hidrogen adsorbiți. Atomii de hidrogen formați prin procesul electrochimic propriu-zis se adsorb pe metal ( $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_{\text{ads}}$ ); uneori etapele 2 și 3 se consideră etapă unică și anume descărcarea ionului de hidroniu.
4. Unirea atomilor de hidrogen în moleculă. Când suprafața electrodului este saturată cu atomi de hidrogen adsorbiți, aceștia se unesc în molecule și trec în soluție ( $2\text{H}_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2$ , soluție)
5. Degajarea hidrogenului gazos. Hidrogenul molecular format saturează soluția și se degajă sub formă de bule de gaz ( $\text{H}_2$ , soluție  $\rightarrow$   $\text{H}_2$  gaz).

Oricare din etapele enumerate poate fi determinantă de viteză.

Donorul de electroni în aceste procese este metalul catodului, unde are loc o reacție de transfer cu formarea atomului de hidrogen adsorbit pe acesta. Această reacție a servit ca reacție tipică la fundamentarea teoriei transferului de sarcină și este cunoscută sub numele de reacție Volmer.

Etapa următoare o constituie desorbția. Etapa de desorbție chimică a fost studiată de Tafel și mai este cunoscută și sub denumiri ca: recombinație catalitică, recombinație Tafel, stadiul de unire atom-atom. Reacția s-ar petrece ca și cum atomii de hidrogen ar difuza printre moleculele și ionii adsorbiți pe suprafața metalului ca apoi să se combine formând molecula de hidrogen care se desoarbe.

Un al doilea mod de desfășurare a proceselor de electrod, după etapa Volmer, a fost propus de Heyrovsky. Spre deosebire de modelul Tafel, acest proces de transfer de sarcină se petrece



concomitent cu cel de unire a atomilor, dar numai pe anumite porțiuni ale catodului deja acoperite cu atomi de hidrogen (acoperire care s-a desfășurat prin mecanism Volmer).

Potențialul real de descărcare al hidrogenului are următoarea expresie:

$$E_{H_2} = E_{H_2,rev} + \eta_{H_2} \quad (4.17)$$

în care,  $\eta_{H_2}$  reprezintă supratensiunea de descărcare a hidrogenului și ca supratensiune catodică are întotdeauna o valoare negativă.

Supratensiunea hidrogenului depinde de densitatea de curent, luată în valoare absolută, în conformitate cu relația lui Tafel:

$$\eta = a + b \lg i \quad (4.18)$$

O reexaminare a cineticii descărcării hidrogenului prin prisma reexaminării mecanismelor Volmer - Heyrovsky și Volmer – Tafel a fost publicată în lucrarea [118]. S-a demonstrat independența pantelor Tafel de tipul adsorbției intermediarilor de reacție.

Într-o altă lucrare [119] se tratează despre mișcarea bulelor de gaz electrolitic lângă electrozi. Un caz particular important s-a referit la situația obișnuită în care bulele au rămas atașate pentru a curăța electrozii (efect de surfactant).

Aluminiul are o comportare aparte și din punct de vedere catodic. În lucrarea [120] se relatează despre randamente de curent și mecanism de degajare a hidrogenului anormal în timpul polarizării catodice a aluminiului. Astfel, în soluție 2M NaCl și pH 5 randamentul de curent a fost mai mare de 200%, implicând că o dizolvare simultană a aluminiului este parte a procesului catodic.

### **4.3. Tehnici electroanalitice utilizate la studiul proceselor de electrod (voltametrie liniară și ciclică)**

În cadrul chimiei electroanalitice sunt studiate relațiile dintre fenomenele care implică transfer de sarcină (cum ar fi reacțiile redox) și proprietățile electrice care însoțesc aceste fenomene în scopul determinărilor analitice. Spre deosebire de măsurătorile chimice, care implică soluții omogene, procesele electrochimice au loc la interfața electrod – soluție [121].

Metodele voltametrice fac parte din tehnicile de tranzient (măsurători de cinetică de electrod la durate scurte) [103,122] și se referă la măsurarea curentului care rezultă în urma modificării potențialului.

Introducerea voltametriei se leagă de experimentele realizate de Heyrovsky și Shikata între 1922 -1925, având ca rezultat apariția polarografiei [111]. Ulterior, s-au introdus și fundamentat teoretic tehnicile voltametrice cunoscute astăzi ca voltametrie cu baleiaj liniar de potențial și voltametrie ciclică [123].

În măsurătorile de voltametrie se folosește o celulă electrochimică cu trei electrozi (electrod de lucru, contraelectrod, sau auxiliar, și electrod de referință) împreună cu un potențiosat, care asigură programul de aplicare al potențialului și măsurarea curentului (Figurile 6.1 și

6.2). Diferitele tehnici voltametrice se deosebesc între ele prin modul în care se aplică potențialul și prin materialul electrodului de lucru [124]. Tehnicile care folosesc curentul aplicat, având ca semnal analitic potențialul rezultat, sunt cunoscute ca metode galvanostatice și sunt considerate variante ale tehnicilor de voltametrie.

Tehnicile voltametrice pot fi utilizate pentru investigarea reactivității chimice a speciilor sau pentru studierea comportării electrozilor.

#### 4.3.1. Voltametrie cu baleiaj liniar de potențial

În această tehnică, potențialul electrodului de lucru este modificat continuu ca o funcție liniară de timp. Caracteristicile voltamogramei obținute depind de: viteza reacțiilor redox implicate, reactivitatea chimică a speciilor electroactive și de viteza de baleiaj. În Figura 4.3 se arată voltamograma obținută pentru reacția  $\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ .

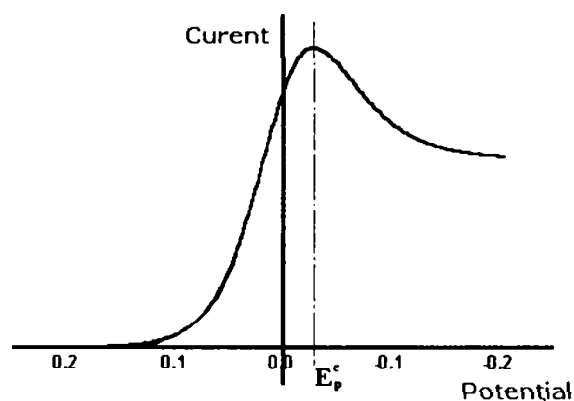


Fig. 4.2. Voltamogramă liniară pentru sistemul  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  [125].

Maximul (picul) de pe curbă apare deoarece la un moment dat stratul de difuziune de pe electrod a crescut suficient ca să diminueze fluxul de reactant spre electrod. În această situație curentul începe să scadă.

Viteza de baleiaj poate varia de la câțiva mV/sec chiar până la ordinul de un milion V/sec, în condiții speciale. Variația vitezei de baleiaj are ca efect creșterea curentului faradaic, deoarece la viteze mai mari crește și fluxul de material electroactiv la electrod (Figura 4.3). La viteze mai mari însă contribuția curentului capacitiv în valoarea curentului total înregistrat este semnificativă.

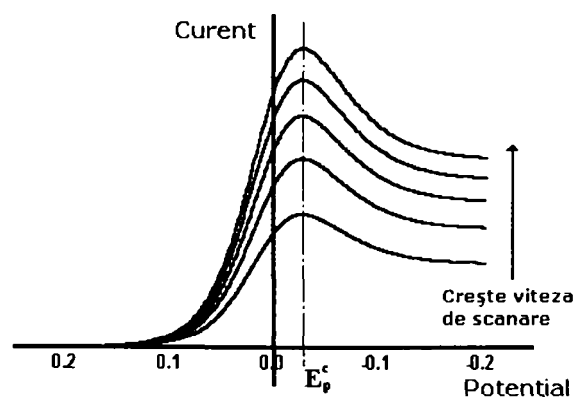


Fig. 4.3. Influența vitezei de baleiaj în voltametria cu baleiaj liniar de potențial [125].

### 4.3.2. Voltametrie ciclică

În voltametria ciclică, potențialul electrodului de lucru este modificat liniar în timp pornind de la un potențial la care nu are loc nici o reacție de electrod spre potențiale la care au loc procese de oxidare respectiv reducere. După parcurgerea unui domeniu de potențial în care are loc o reacție de electrod, direcția de baleiere este inversată spre potențialul de pornire [126-129].

În Figura 4.4 se arată o voltamograma tipică pentru o reacția reversibilă în care se transferă un electron.

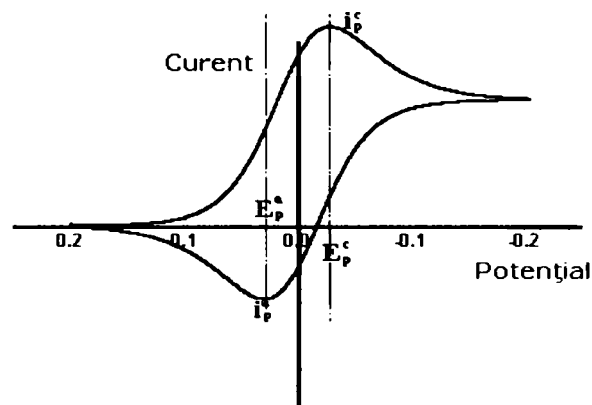


Fig. 4.4. Voltamogramă ciclică pentru sistemul  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  [125].

Pentru o reacție reversibilă, cum este cazul reprezentat în Figura 4.4, voltamograma ciclică prezintă câteva caracteristici bine definite.

1. Diferența de potențial dintre picurile de curent este  $\Delta E = E_p^a - E_p^c = \frac{59}{n} \text{ mV}$ ,  $n$  fiind numărul de electroni transferați;
2. Poziția picurilor raportată la potențial nu este afectată de viteza de baleiaj;
3. Raportul curenților corespunzători picurilor este egal cu unitatea;
4. Curenții de pic sunt proporționali cu rădăcina pătrată a vitezei de baleiaj.

Și în cazul voltametriei ciclice, variația vitezei de baleiaj are ca efect creșterea curentului faradaic, iar la viteze mai mari se va ține seama de contribuția curentului capacitiv în valoarea curentului total înregistrat.

Alura voltamogramelor se schimbă în cazul în care intervin procese ireversibile. Alți factori care influențează alura curbelor de polarizare sunt difuziunea, migrarea și convecția [130].

Dezvoltarea tehnicii de calcul, la mijlocul anilor 1980, a permis diversificarea tehnicilor voltametrice [131]. Astfel, s-a introdus varianta de baleiaj în trepte a domeniului de potențial pentru a separa mai bine procesele faradaice de cele nefaradaice. Pentru sistemele reversibile se afirmă că cele două variațiuni sunt echivalente [132,133].

Caracterizarea voltametrică a materialelor de electrozi pentru procesele de electroseparare este redată în lucrarea [134].

## 5. Considerații teoretice și tehnologice privind metode electrochimice de epurare a apelor uzate

La începutul anilor 1970, Profesorii Bockris și Kuhn semnalau rolul electrochimiei în păstrarea unui mediu înconjurător mai curat [135,136]. Ulterior, Kuhn [137] propune un cadru logic de aplicare a electrochimiei în controlul mediului înconjurător. Astfel, el propune o clasificare a conceptelor referitoare la epurarea electrochimică a efluenților în două mari categorii: metode fizice (care nu implică transformare chimică) și tehnici chimice (care implică transformarea chimică).

Preocupările pentru electrochimia aplicată la prevenirea și abaterea poluării sunt relansate după 1990, când sunt publicate o serie de lucrări de sinteză în revistele de specialitate și cărți [138-146].

Sunt introduse denumiri noi cum ar fi "electrochimia mediului înconjurător, electrochimia orientată spre mediul înconjurător, electrochimia mediilor mai curate, electrochimia verde" sau chiar „potențialul verde al electrochimiei”. Toate aceste sintagme sugerează o abordare neconvențională a problemelor legate de poluarea mediului înconjurător cu accent pe tehnologii care permit recuperarea materiilor prime.

Astfel, strategiile includ atât tratarea anodică și catodică a efluenților și reziduurilor cât și dezvoltarea unor procese tehnologice electrochimice cu impact de mediu mai puțin nefavorabil, cunoscută ca și protecția mediului integrată cu procese de producție.

Metodele electrochimice sunt utilizate pentru protecția mediului în virtutea unor avantaje cum ar fi: versatilitate, eficiență energetică, disponibilitate pentru automatizare și costuri relativ mici. Pe de altă parte, din cauza naturii eterogene a proceselor electrochimice, însemnând că reacțiile au loc la interfața electrod – electrolit, eficiențele de proces pot suferi limitări datorate transferului de masă și valorii suprafeței specifice de electrod. Un alt aspect important este activitatea și stabilitatea materialelor de electrod într-un mediu agresiv [140].

Un interes deosebit pentru utilizarea metodelor electrochimice în tratarea și epurarea apelor s-a manifestat în comunitățile științifice din fosta Uniune Sovietică. Rezultatele cercetărilor au fost publicate în numeroase lucrări și cărți [147-150].

Și pentru cercetătorii din România, metodele electrochimice aplicate pentru îndepărtarea poluanților din ape naturale și uzate au constituit teme de cercetare. Teza prezentă se înscrie într-un cadru de cercetare organizat la Facultatea de chimie Industrială și Ingineria Mediului din Timișoara privind electrochimia aplicată pentru un mediu înconjurător mai curat [151-156].

În ultimii 30 de ani, preocupările de cercetare fundamentală și tehnologice desfășurate pe plan mondial cu referire la metodele neconvenționale de epurare a apelor uzate, remarcându-se în mod distinctiv preocuparea pentru abordarea electrochimică, au câștigat semnificativ în importanță și actualitate. Progresul tehnologic a permis unor companii să construiască instalații pilot și chiar industriale, devansându-se elucidarea aspectelor cu caracter fundamental.

Din literatura de specialitate se poate distinge o intensificare a preocupărilor și o nouă receptivitate față de promovarea procedeeleor de depoluare electrochimică. Deși se livrează deja instalații pentru aplicarea acestor procedee, se continuă intens cercetările la nivel

academic și tehnologic pentru materiale de electrod, design de celule și intensificarea proceselor.

Aplicarea unor noi procedee de separare și distrugere electrochimică are în vedere îndepărtarea unor poluanți refractari din apele uzate industriale. Aceste procedee se pot introduce ca etape de preepurare sau epurare în cadrul unor procese tehnologice complexe.

### 5.1. Oxidare anodică

Pe lângă substanțe anorganice (ioni de metale grele, acizi și baze) apele uzate industriale conțin de asemenea poluanți organici care trebuie să fie îndepărtați înainte ca apa să fie deversată în canalizarea orășenească sau într-un curs de apă.

Epurarea biologică este procesul cel mai economic și de obicei este folosit pentru îndepărtarea poluanților organici "ușor degradabili" din apele uzate. Situația este complet diferită când apele uzate conțin poluanți organici refractari (rezistenți la epurarea biologică) sau când concentrația lor este mare sau foarte variabilă. În acest caz, trebuie utilizat un alt procedeu de epurare. Multe tehnologii de epurare sunt în uz sau a fost propuse pentru recuperarea sau distrugerea unor astfel de poluanți. Acestea includ adsorbție pe cărbune activ și extracție cu solvenți pentru recuperare chimică sau oxidare electrochimică pentru distrugere. Unele aplicații ale oxidării chimice (cu reactivi) au fost exemplificate în subcapitolul 3.1.3. Oxidanții folosiți includ clor, ozon și peroxid de hidrogen (în prezență de  $\text{Fe}^{2+}$ ).

Metoda oxidării electrochimice se referă la oxidare directă la anod [157-172] și oxidare indirectă utilizând oxidanți adecvați generați la anod (clor, hipoclorit, peroxid de hidrogen, ozon și reactivul Fenton) [173-183].

Un caz aparte îl constituie oxidarea electrochimică mediată, când se folosesc ioni de metale (de exemplu,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  și  $\text{Ni}^{2+}$ ) ca și mediatori de oxidare [184,185].

Dezvoltarea metodelor de oxidare anodică directă și indirectă cât și posibilitatea diversificării gamei de substanțe poluante de distrus se datorează în mare măsură introducerii unor noi materiale de electrod pe bază de oxizi (anozi cu dimensiuni stabile) și modele de electrod [186-208]. Anozii cu dimensiuni stabile pe bază de oxizi de titan și ruteniu s-au utilizat inițial în industria cloro-sodică. Mai recent, prin încorporarea altor oxizi de metale, sunt folosiți pentru oxidarea unor molecule organice, care constituie poluanți în ape.

O altă direcție de cercetare în ceea ce privește utilizarea unor noi materiale anodice o constituie diamantul dopat cu bor [209-212], care se caracterizează prin ferestre de potențial extinse și are proprietăți electrochimice deosebite cu referire la oxidarea anodică a compușilor organici din apele uzate.

Pe lângă cercetările referitoare la aplicarea oxidării anodice ca variantă unică de tratare, în literatură au început să apară și abordări de oxidare anodică combinate cu epurare biologică [213-215].

Aplicarea oxidării anodice pentru degradarea linar alchilbenzen sulfonatului și nonilfenolului etoxilat sunt redată în referințele bibliografice [216] și respectiv [217].

Comninellis [157,158] a dezvoltat un model teoretic care descrie cantitativ randamentul reacției de oxidare, care este însoțită de o reacție secundară de degajare de oxigen rezultând

într-o scădere a randamentului de curent al oxidării. Pentru determinarea randamentului de curent în timpul oxidării electrochimice a unui poluantului organic se pot folosi două metode: metoda debitului de oxigen și metoda consumului chimic de oxigen (CCO).

În metoda debitului de oxigen se măsoară debitul de oxigen în timpul electrolizei și se calculează randamentul de curent instantaneu (RCI) pentru oxidarea poluantului organic în condiții experimentale date prin relația următoare:

$$RCI = \frac{V_0 - V_p}{V_0} \quad (5.1)$$

în care:  $V_0$  = debitul de oxigen în absența poluantului organic în electrolit ( $\text{cm}^3/\text{min}$ );  
 $V_p$  = debitul de oxigen la un anumit timp în prezența poluantului organic ( $\text{cm}^3/\text{min}$ ).

În metoda CCO, se măsoară consumul chimic de oxigen în timpul electrolizei și RCI se calculează folosind următoarea relație:

$$RCI = \frac{[(CCO)_t - (CCO)_{t+\Delta t}] F \cdot V}{8I\Delta t} \quad (5.2)$$

în care:  $(CCO)_t$  = consumul chimic de oxigen la timpul  $t$  ( $\text{g [O]}/\text{dm}^3$ );  
 $(CCO)_{t+\Delta t}$  = consumul chimic de oxigen la timpul  $t + \Delta t$  ( $\text{g[O]}/\text{dm}^3$ );  
 $I$  = curent;  
 $F$  = constanta lui Faraday ( $96487 \text{ C}/\text{eq}$ );  
 $V$  = volumul de electrolit ( $\text{dm}^3$ ).

Alegerea metodei pentru măsurarea RCI depinde de solubilitatea produșilor de electroliză. Astfel, metoda CCO este folosită dacă produșii de electroliză sunt solubili în electrolit, contrar metodei debitului de oxigen când produșii de electroliză pot fi solubili sau insolubili. Măsurarea RCI prin ambele tehnici dă informații despre formarea produșilor polimerici la anod în timpul tratamentului. RCI scade în timpul electrolizei pentru ca în final să atingă aproape valoarea zero.

Apele uzate conțin în general o varietate de poluanți organici. Analiza acestor poluanți și a produșilor lor de oxidare nu este numai o problemă complexă, dar nu dă informații directe despre randamentul de curent și despre starea de oxidare a carbonului organic în timpul tratării.

S-au definit următorii parametrii globali pentru epurarea electrochimică a apelor uzate conținând poluanți organici [146]:

*Index de oxidare electrochimică (IOE)*

IOE exprimă randamentul de curent mediu și este o măsură a posibilității de oxidare electrochimică a poluantului organic în condiții experimentale date.

$$IOE = \frac{\int_0^\tau RCI dt}{\tau} \quad (5.3)$$

în care  $\tau$  = timpul de electroliză în care RCI este aproape zero.

Acest indicator exprimă cantitatea de oxigen generat “electrochimic” utilizat pentru oxidarea poluanților organici. Necesarul (consumul) electrochimic de oxigen (CEO) se poate calcula folosind relația :

$$CEO = \frac{8 \text{ IOE} \times Q}{F} \quad [\text{g O}_2 / \text{g PO (poluant organic)}] \quad (5.4)$$

în care  $Q$  = sarcina electrică specifică trecută prin celulă (Ah/g PO).

Metoda electrochimică pentru epurarea apelor uzate conținând poluanți organici este economic viabilă numai dacă se pot atinge valori mari pentru IOE și CEO.

Pentru a evalua posibilitățile acestei tehnici, Comninellis a studiat prima dată influența benzenului substituit asupra valorilor IOE folosind un anod de platină. În etapa a doua, s-a studiat influența concentrației substanței organice, pH-ului, densității de curent și materialului anodic asupra valorilor IOE și CEO (folosind fenol ca și poluant organic model) și în final influența naturii anionilor prezenți în apa reziduală și s-a pus la punct tipul de celulă electrochimică folosit pentru determinarea valorilor IOE.

Compararea produșilor de oxidare obținuți pe anodi de platină și  $\text{SnO}_2$  arată două diferențe principale:

- la anodul  $\text{SnO}_2$  există doar o mică cantitate de intermediari aromatici (hidrochinonă, catecol, benzochinonă), acești intermediari se formează în cantități mari la anodul de platină;
- acizii alifatici (fumaric, maleic, oxalic) sunt rapid oxidați pe anodul  $\text{SnO}_2$  și sunt practic electrochimic inactiv pe anodul de Pt.

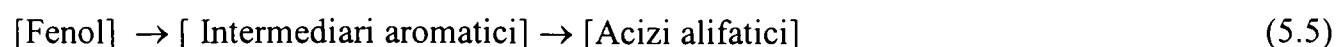
## **5.2. Comparație între oxidarea anodică și oxidarea cu reactivi**

Pentru o mai bună înțelegere a mecanismului oxidării electrochimice a fenolului s-a făcut un studiu comparativ [159] între oxidarea electrochimică (cu anodi de Pt și  $\text{SnO}_2$ ) și oxidarea chimică a fenolului cu  $\text{H}_2\text{O}_2$  în prezență de catalizator  $\text{Fe}^{2+}$  (reactivul Fenton), care are loc prin atacul electrofil al radicalilor hidroxil asupra compusului organic.

Sunt cunoscut două tehnici pentru oxidare cu reactivul lui Fenton:

1. Oxidare la temperatura camerei, în care oxidarea se efectuează la 20 - 30°C prin amestecarea fenolului cu un exces de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
2. Oxidare la temperatură ridicată, în care oxidarea se efectuează la temperatură ridicată (140°C) și presiune ridicată (5 bar) prin introducerea continuă de  $\text{H}_2\text{O}_2$  în mediu de reacție.

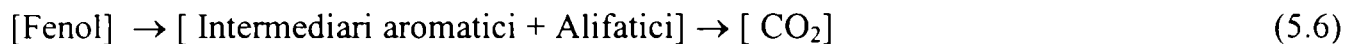
În cazul oxidării la temperatura camerei, se formează inițial cantități mari de intermediari aromatici (hidrochinone, catecoli, benzochinonă) și care sunt oxidați în continuare până la acizi alifatici (maleic, fumaric, oxalic). Acești acizi sunt:



Această schemă de reacție este similară cu aceea observată la anodul de platină. Principala diferență dintre oxidarea cu reactivul Fenton la temperatura camerei și oxidarea

electrochimică cu anod de platină este că nivelul de eliminare al carbonului organic total (TOC) este mai mare pentru oxidarea electrochimică cu anod de platină (eliminare de TOC în proporție de 60 %) decât la oxidarea chimică la temperatura camerei cu reactivul lui Fenton (eliminare de TOC în proporție de 30 %).

În ceea ce privește oxidarea la temperatură și presiune ridicată (140°C, 5 bar) cu reactivul Fenton, s-a format doar o mică cantitate de intermediari aromatici. Principalii intermediari sunt acizi alifatici care sunt oxidați în continuare la dioxid de carbon .



Această schemă de reacție este practic similară cu cea observată pentru anozii de SnO<sub>2</sub>. Pentru ambele tipuri de oxidare nivelul de eliminare al TOC a fost mai mare de 90 %.

Rezultatele experimentale obținute [146] au arătat că materialele anodice tradiționale (Pt, Ti/IrO<sub>2</sub>, Ti/RuO<sub>2</sub>, Ti/PbO<sub>2</sub>) dau randamente de curent relativ scăzute (IOE mic) în cazul oxidării anodice a fenolului. Pe de altă parte, la anodul Ti/SnO<sub>2</sub> se obține nu doar IOE mare, dar permite eliminarea aproape completă a carbonului organic total (TOC).

Comparația dintre oxidarea electrochimică și chimică (utilizând H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) a arătat că schema de reacție pe anozii de platină și SnO<sub>2</sub> este similară cu cea obținută cu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> la temperatura camerei (20-30°C) și respectiv la temperatură înaltă (140°C, 5 bar).

Pentru a explica aceste rezultate, Cominellis a propus un mecanism pentru oxidarea electrochimică a fenolului. În conformitate cu acest mecanism, radicalii hidroxil sunt produși inițial prin oxidarea electrochimică a apei. Radicalii hidroxil astfel formați se adsorb pe suprafața electrodului și reacționează cu fenolul într-un proces în trei etape: hidroxilare (k<sub>1</sub>), ruperea inelului aromatic (k<sub>2</sub>) și combustie (k<sub>3</sub>), sau poate reacționa pentru a da O<sub>2</sub> (k).

Constantele de viteză de reacție k, k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> și k<sub>3</sub> depind puternic de materialul anodului. Este interesant de menționat că constanta de viteză k<sub>3</sub> (combustie) este foarte mică pe anodul de platină, spre deosebire de Ti/SnO<sub>2</sub> unde k<sub>3</sub> este foarte mare.

### 5.3. Electrocoagulare – Electroflotație – Electrofloclare

Electrocoagularea a fost utilizată pentru a separa ioni și particule coloidale din ape naturale și ape uzate prin generare de agenți de destabilizare (coagulanți), care acționează prin neutralizarea sarcinii și adsorbția poluanților [144,145,218-220].

Electrocoagularea definită riguros se referă la coagularea unor sisteme coloidale sub acțiunea câmpului electric. În sensul folosit în tehnologia apei, electrocoagularea se poate defini ca o metodă de tratare (purificare) la trecerea curentului electric în celule de electroliză, prevăzute cu electrozi solubili [150]. De aceea, un termen mai exact ar fi cel de coagulare electrochimică sau electrolitică.

Electrocoagulării propriu-zise îi revine doar componenta dată de acțiunea directă a câmpului electric. În esență, termenul de electrocoagulare, așa cum se folosește în mod curent, se referă însă la generarea electrochimică de coagulant. Ionii de metal (fier, aluminiu și magneziu) și ionii de hidroxil se formează și interacționează în celulele de electrocoagulare. În aceste celule are loc totodată și colectarea, respectiv separarea impurificatorilor, aflați în suspensie sau în soluție, precipitatul rezultat (coagulatul) se poate separa prin decantare sau flotație.



Electroflotația este o metodă de destabilizare a sistemelor impurificatori - apă (de exemplu, în stare coloidală sau suspensie) prin acțiunea unor microbule de gaz (oxigen și hidrogen sau numai hidrogen) generate electrochimic, prin electroliză [135,137,147]. În electroflotație se folosesc, de obicei, anodi insolubili, de exemplu de grafit sau titan activat [221,222].

Principalele caracteristici ale electroflotației sunt după cum urmează [147]:

- se degajă bule de gaz (hidrogen, oxigen sau clor) foarte mici, ale căror dimensiuni se situează între 5-100  $\mu\text{m}$ , care favorizează separarea substanțelor aflate sub formă de suspensii fine;
- este posibilă reglarea dimensiunii bulelor și a concentrației lor în unitatea de volum de lichid, fapt care permite intensificarea separării printr-o corelare optimă a raportului bule-substanțe separabile;
- este însoțită de procese electrochimice (oxidare și reducere) și fizice (adsorbție) asupra sistemului dispers supus tratării, ceea ce are un efect favorabil asupra acțiunii de separare.
- bulele de gaz generate se încarcă negativ (hidrogen) sau pozitiv (oxigen și clor), semnul fiind dictat de natura ionilor adsorbiți pe suprafața bulelor ( $\text{OH}^-$  sau  $\text{H}^+$ ).

Electroflotația poate însoți însă și electrocoagularea când are ca rezultat un efect cumulativ. În acest caz, se generează coagulant folosind anodi solubili de aluminiu sau fier și bule de hidrogen la catod, separarea coagulatului încărcat cu impurificatori realizându-se prin flotație cu microbulele de gaz rezultate. Pentru o asemenea variantă combinată se poate folosi termenul electroflotocoagulare [151,152], electro-coagulo-flotație [223] sau electrofloculare [145].

În Figura 5.1 este redată schematic o variantă constructivă de celulă de electrocoagulare – electroflotație [224].

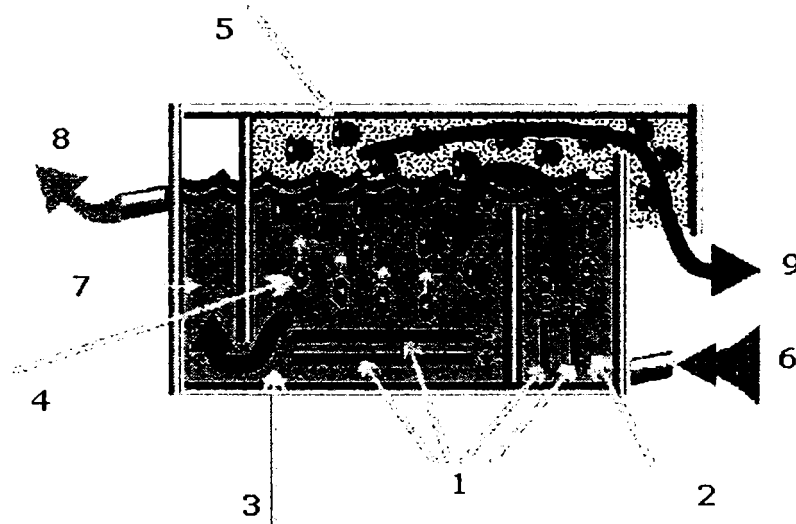


Fig. 5.1. Reprezentare schematică a unei celule de electrocoagulare – electroflotație.

- 1 – Anodi și catodi; 2 – Cameră de reacție primară; 3 - Cameră de reacție secundară; 4 – Efect de flotație; 5 – Spumă flotată (substanțe organice și anorganice adsorbite pe floccule sau atașate de bulele de gaz încărcate; 6 – Intrare apă uzată; 7 – Cameră de evacuare; 8 – Ieșire apă purificată; 9 – Evacuare spumă flotată („flotonămol”).

Celula de electrocoagulare sau electrofloculare este o celulă de electroliză, reactor electrochimic, cu o construcție adecvată scopului. Celula de electroliză sau reactorul electrochimic se definește ca sistemul electrochimic în care energia electrică este transformată în energie chimică în urma decurgerii proceselor de electrod și respectiv a reacțiilor de celulă. Curentul electric din sistem este impus de o sursă externă [225,226].

Epurarea apelor prin generare *in situ* de coagulanți se bazează pe electroliza probelor în celule cu electrozi solubili [150]. Metalele electrozilor pot fi solubile sau pasive în soluția de lucru. În cel de al doilea caz se impune folosirea activatorilor, de exemplu anionul clorură.

În electrocoagulare se poate realiza destabilizarea și agregarea particulelor coloidale sau solide în suspensie, a ionilor metalici produși *in situ*, prin dizolvarea electrolitică a unui anod, de exemplu, de fier sau aluminiu. Acești ioni intervin ca și cei folosiți în coagularea chimică cu săruri metalice (clorură sau sulfat feric, sulfat de aluminiu); ei neutralizează direct sarcina particulelor sau neutralizează ioni  $\text{OH}^-$  făcuți disponibili prin reacția de reducere catalitică a ionilor  $\text{H}^+$  rezultând produși hidroxilici de tipul  $\text{Me}_q(\text{OH})^{z+}_p$ . Se formează astfel complecși polimerici (hidroxo-complecși) amorfi, foarte activi, cu suprafață specifică mare, capabili să coaguleze și să adsoarbă poluanții la scurt timp de la generarea lor *in situ*. Ulterior se formează punți polimerice cu generare de flocule (floculare - microfloculare), iar rezultatul este separarea impurificatorilor [150,227,228].

Două procese (reacții) de electrod opuse (reducere și oxidare) decurg concomitent în timp și separat în spațiu, aceasta fiind o particularitate esențială a proceselor electrochimice asociate. Separarea în spațiu a reacțiilor electrochimice duce la o serie de calități specifice care nu se întâlnesc la reacțiile chimice uzuale.

În volumul soluției supuse electrolizei, pe seama proceselor de electrod, are loc schimbarea reacției active a mediului (pH) și potențialului de oxido-reducere ( $E_h$ ) ale sistemului, cât și transformări de fază dispersă ale impurităților apei.

Ținând cont de aceste aspecte, rezultă că metoda electrocoagulării aplicată pentru epurarea apelor uzate este o separare în care poluanții nu suferă modificări chimice majore sau fizico-chimice asociate destabilizării sistemului poluant - apă.

Interesul pentru studierea electrocoagulării s-a relansat în ultimii 10 ani, când s-au publicat o serie de lucrări care au luat în considerare aspecte tehnice și economice ale procedurii [229-242]. Astfel, se menționează o nouă variantă de instalație de electrocoagulare, care este compusă dintr-o serie de celule așezate în scară conținând anodi de fier și catodi de oțel inoxidabil. Apa de epurat curge în celulele de electrocoagulare printr-un labirint de orificii practicate în catodi. Efectele specifice metodei se manifestă în spațiul anular dintre electrozi prin acțiunea câmpului electric rezultat prin aplicarea unei tensiuni de 3 V curent continuu [240].

Într-o altă lucrare [230] s-a arătat o constanță a costurilor cu materialul anodic (aluminiu) în jur de 80% din costurile de operare. Randamentul de curent la dizolvarea aluminiului nu a arătat o corelare cu formarea straturilor pasivatoare.

Ca o expresie a interesului deosebit pe care metoda electrocoagulării îl stârnește din nou în comunitățile științifice, se poate menționa faptul că la Congresul Mondial al Apei din anul 2002 s-au prezentat 4 lucrări având ca subiecte studii de caz pentru epurarea unor ape uzate prin electrocoagulare și electroflotație [243-246].

Îndepărtarea cromului hexavalent prin electrocoagulare se realizează cu electrozi de fier. Cromul (VI) se reduce la crom (III) și hidroxidul de crom coprecipită apoi cu  $\text{Fe(OH)}_2$  sau cu  $\text{Fe(OH)}_3$  rezultat prin oxidarea cu aer [247-256] sau prin reducere la crom(III) și precipitare pe electrozi de carbon fibros [257].

Aplicarea procedurii de electrocoagulare pentru îndepărtarea unor surfactanților de sinteză este descris în lucrările [258,259].

Folosirea anozilor de aluminiu are uneori efecte superioare asupra gradului de epurare (de exemplu, pentru ape din industria alimentară) comparativ cu a celor din fier. Totodată consumul electrozilor din aluminiu este de aproximativ 4,5 ori mai mic decât a celor din fier. În general, pentru ape uzate, deși majoritatea studiilor din literatură folosesc aluminiu, se consideră mai adecvată folosirea anozilor de fier având în vedere costul mai scăzut al materialului [148].

#### 5.4. Caracteristici comparative ale procedurilor de coagulare și electrocoagulare

În Figura 5.2 se prezintă schematic și comparativ o instalație de electrocoagulare și una de coagulare cu adaos de sulfat de aluminiu.

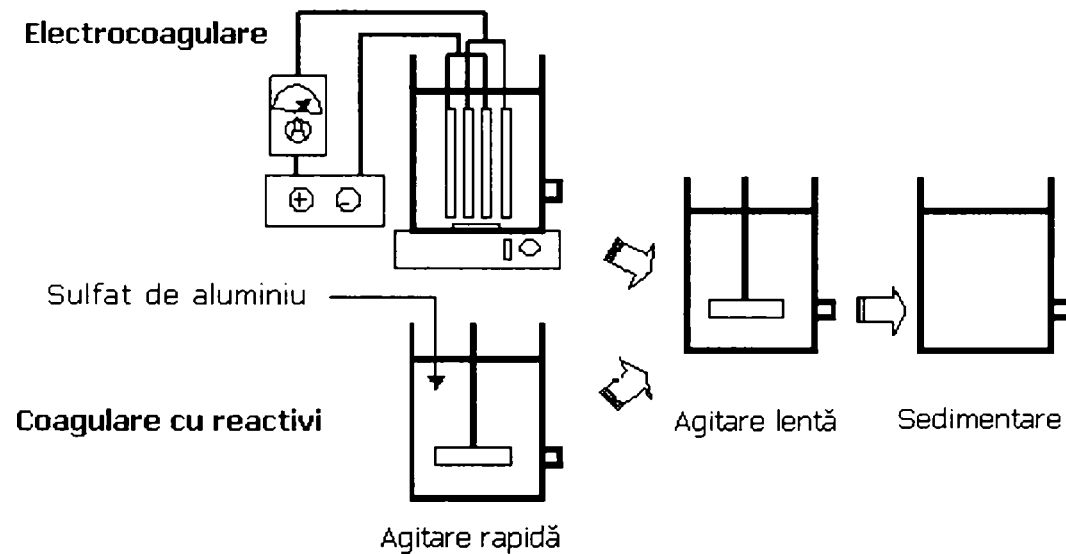


Fig. 5.2. Comparație între electrocoagulare și coagularea cu reactivi [246].

În experimente realizate în instalația prezentată în Fig. 5.2 s-a studiat comparativ variația potențialului zeta și îndepărtarea turbidității prin coagulare cu reactivi și electrocoagulare. Rezultatele au arătat că dozele de aluminiu necesare au fost mai mici la electrocoagulare pentru aceleași eficiențe de îndepărtare. În plus, metoda electrocoagulării s-a dovedit a fi mai puțin sensibilă la variația pH-ului și iar eficiențele de îndepărtare au fost mai mari decât în coagularea cu sulfat de aluminiu. Potențialul zeta a variat de la -17 mV pentru apa brută la 11,7 mV pentru electrocoagulare și 15,5 mV respectiv pentru coagularea cu sulfat de aluminiu [246].

Pentru a anula efectul de respingere al coloizilor încărcăți, în coagularea clasică se amestecă reactivii cu apa de tratat, realizându-se fazele ortocinetică și respectiv pericinetică ale

coagulării. În electrocoagulare, sub acțiunea curentului electric, coloizii sunt puși în mișcare independent de mișcarea provocată de mișcarea apei. Viteza obținută de coloizi sub acțiunea curentului electric depinde de dimensiunea sau mai exact de raportul sarcină electrică / masă de coloid. Se stabilește deci un gradient de viteză care se traduce printr-o mișcare dispersă cu accentuarea probabilității de ciocnire a coloizilor.

Trecerea curentului electric de la un electrod la altul se face prin intermediul ionilor existenți în apă. Între electrozi există importante cantități de sarcină, de semne diferite care se deplasează în sens contrar și această mișcare de sarcină are drept consecință anularea sarcinii electrice superficiale a coloizilor. În raport cu coagularea chimică clasică în cazul electrocoagulării se poate produce destabilizarea unui sistem coloidal în care coloizii au dimensiuni foarte mici (până la  $10^{-8}$  m).

În cazul coagulării clasice, ionii metalici ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) sunt aduși în soluție prin dizolvarea sărurilor acestora. La electrocoagulare, ionii sunt trimiși în soluție prin intermediul dizolvării anodice a metalului corespunzător. Dizolvarea anodului aduce în apă ioni metalici, care participă la coagulare prin sarcina electrică a ionului și care în același timp generează hidroxidul respectiv servind drept schelet al flocculei.

Într-o altă lucrare [259] s-a făcut un studiu de coagulare și electrocoagulare pentru soluții de surfactanți: lauril alchil sulfat (LAS) și clorură de diizobutil fenoxietoxietil dimetil benzil amoniu (hiamină 1622). Hidroxidul metalic a fost generat fie prin dizolvarea unui anod de fier, fie prin aportul aceleași cantități de ioni de fier sub formă de  $FeCl_2$  în apa de epurat.

Rezultatele au arătat că în cazul substanțelor tensioactive anionice (LAS) nu se poate afirma superioritatea uneia sau alteia dintre metode. Volumele de nămol au fost comparabile în cele două cazuri, randamentul de eliminare dând un ușor avantaj procedurii chimice.

În cazul surfactantului cationic (hiamină) rezultatele au fost diferite. Eficiențele de îndepărtare au fost net superioare pentru varianta electrochimică la doze de fier mai mari de 200 ppm. Pe de altă parte, în varianta de coagulare cu  $FeCl_2$  nu s-a observat o eficiență satisfăcătoare indiferent de doza de coagulant introdusă.

Un alt studiu comparativ al eliminării unor poluanți organici prin coagulare cu reactivi și electrocoagulare este redat în lucrarea [260].

### **5.5. Depunere catodică de metale grele din soluții apoase diluate**

În cazul îndepărtării (recuperării) metalelor din ape uzate sunt valabile următoarele considerații generale de proiectare pentru un reactor electrochimic [261-264]:

1. Costuri moderate
2. Adecvare și fiabilitate în funcționare
3. Ingineria reacțiilor: coeficienți de transfer de masă și suprafețe specifice de electrod
4. Adecvare și versatilitate în utilizare
5. Simplitate.

Viteza unei reacții electrochimice este de obicei limitată la un anumit domeniu de densitate de curent operațională,  $i$ , pentru a realiza un randament de curent mare împreună cu o formă potrivită de produs metalic. La curent constant,  $I$ , viteza masică de îndepărtare a ionului de metal este dată de legile electrolizei ale lui Faraday, după cum urmează:

$$dw/dt = \phi MI/zF \quad (5.7)$$

în care  $w$  este masa de metal,  $t$  timpul,  $\phi$  randamentul de curent catodic,  $I$  este curentul,  $M$  este masa molară a metalului,  $z$  este numărul de electroni și  $F$  constanta lui Faraday.

Densitatea de curent catodică este definită după cum urmează:

$$i = I/A \quad (5.8)$$

permițând ca ecuația (5.7) să fie rescrisă astfel:

$$dw/dt = \phi i A M / z F \quad (5.9)$$

care indică importanța menținerii valorilor ridicate ale  $\phi$ ,  $i$  și  $A$ .

Epurarea electrochimică a multor efluenți de proces determină o reacție electrochimică care este controlată de transportul de masă datorită difuziunii convective limitate a speciilor spre (sau de la) electrod. Aceasta este în special adevărată în soluții diluate, unde concentrația reactantului în volum,  $c_V$  este scăzută. Situația se poate caracteriza printr-un coeficient de transport de masă,  $k_L$ :

$$k_L = i_L / z F c_V \quad (5.10)$$

în care  $i_L$  este densitatea de curent limită. Combinând ecuațiile 5.9 și 5.10 rezultă ecuația pentru viteza maximă de îndepărtarea a ionului de metal:

$$dw/dt = - c_V k_L A M \quad (5.11)$$

Ecuația 5.11 indică clar importanța menținerii de valori ridicate pentru  $\phi$ ,  $c_B$ ,  $k_L$  și  $A$ . Parametrul combinat  $k_L A$  este un indicator util în proiectarea reactorului electrochimic. Astfel o valoare mare a ariei suprafeței electrodului (pe unitatea de volum de reactor) poate fi atinsă folosind diferiți electrozi tridimensionali în timp ce viteze de transport de masă ridicate pot fi atinse printr-o mișcare electrod/electrolit intensificată prin promotori de turbulență.

În Tabelul 5.2. [261] sunt prezentate câteva tipuri de reactoare electrochimice pentru îndepărtarea metalelor și ecuațiile corespunzătoare pentru conversia fracționară,  $X_A$  presupunând control complet de transport de masă.

Tab. 5.1. Expresiile conversiei fracționare sub control complet de transport de masă.

Tipul reactorului model	Mod de operare	Expresia conversiei fracționare, $X_A$
Reactor cu șarjă simplă	Șarjă	$1 - \exp(-k_L A / V)$
Reactor cu flux oprit (RFO)	Șarjă recirculată	$1 - \{\exp(-t/\tau) [1 - \exp(-k_L A / Q)]\}$
Reactor vas cu agitare continuă (RVAC)	Șarjă recirculată	$1 - \{\exp(-t/\tau) [1 - 1 / (1 + (k_L A / Q))]\}$
RFO	Trecere unică	$1 - [\exp(-k_L A / Q)]$
RVAC	Trecere unică	$1 - 1 / (1 + (k_L A / Q))$
RFO	Cascadă de $n$ reactoare identice	$1 - \exp(-n(k_L A / Q))$
RVAC	Cascadă de $n$ reactoare identice	$1 - 1 / (1 + (k_L A / Q))^n$

În multe cazuri practice, o operare în două etape este atractivă, în timp ce majoritatea ionului metalic este îndepărtat din soluție (ca metal) într-un reactor primar, rămânând ca în reactorul secundar să fie finisată soluția reziduală. Este de asemenea posibil ca una dintre etape (în special cea de finisare) să fie ne-electrochimică, adică se pot utiliza tehnici chimice sau fizice pentru separarea ionului metalic împreună cu una electrochimică.

Reactoarele s-au clasificat după tipul de electrod și mișcarea sa. Catodul poate fi static sau dinamic (în mișcare) în variante bi- sau tridimensionale ca subdiviziuni [261].

După natura metalului depus și după frecvența îndepărtării sale din reactor se poate face următoarea clasificare:

A) Recuperare de metal discontinuă:

1. concentrat de ion metalic;
2. anod reutilizabil;
3. pulbere de metal.

B) Recuperare de metal continuă:

1. metal compact;
2. pulbere de metal.

Produsul metalic recuperat poate avea mai multe destinații. Astfel, el poate fi:

- recirculat direct într-un anumit proces de producție;
- recirculat la un alt proces;
- reprocesat în instalația de la care a provenit;
- vândut pentru rafinare sau ca șpan.

În prezent, mai multe companii oferă tehnologii pentru îndepărtarea ionilor metalici prin depunere catodică. Dintre aceste tehnologii se pot enumăra: Electrowin, MHV cells, Chemelec, enViro-cell, Martineau și Porocell [264].

Alte exemple de modele de reactoare sunt: celula cilindrică concentrică, reactorul cu electrod cilindric rotativ, reactorul turn cu curgere în strat subțire, bipolar și reactorul cu celulă din grafit vitros reticulat [261].

Cu toate că sunt disponibile tehnologii puse la punct din punct de vedere comercial, în literatura de specialitate, de-a lungul ailor s-au prezentat numeroase lucrări cu studii de caz pentru îndepărtarea ionilor metalici din ape uzate [265-271].

Metalele care se pot depune catodic din efluenți diluați sunt următoarele: Au, Ag, Cu, Sn, Cd, Zn, Hg, As și Sb. Este dificilă electrodepunerea Ni, Co, Cr și nu este posibilă pentru Pb, Al, Ti [137].

Îndepărtarea cuprului din soluții apoase acide simulând apele de spălare din industria galvanotehnică a fost studiată într-o celulă compartimentată [272]. Compartimentele anodice și catodice au fost separate de o membrană schimbătoare de ioni. Gradul de extracție al cuprului s-a situat între 60 și 90% în funcție de concentrația inițială a cuprului.

## **6. Studiul proceselor de electrod în prezența și absența surfactanților prin experimente de cinetică electrochimică**

### **6.1. Introducere**

Viteza unui proces de electrod [74] poate fi exprimată printr-o relație de forma

$$i = zF\tilde{v} \quad (6.1)$$

unde:  $\tilde{v}$  este viteza propriu-zisă a reacției de electrod,  $z$  (sau  $n$ ) - numărul de sarcină,  $F$  - constanta lui Faraday, iar  $i$  - densitatea de curent corespunzătoare. Această ecuație este de fapt o formă a relației lui Faraday.

Referirea la procese (parțiale sau sumă) se face în mod uzual la densități de curent (rapoarte curent  $I$  pe suprafața  $S$ , adică  $i = I/S$ , exprimate, de exemplu, în  $A/m^2$  sau submultipli  $A/cm^2$  și  $A/dm^2$ ), deoarece acestea sunt proporționale cu vitezele de transformare ale speciilor electrochimic active la electrozi. Astfel, viteza de reacție se echivalează prin densitatea de curent sau curent la  $S = 1 m^2$ . Cinetica electrochimică folosește densitatea de curent ca măsură a vitezei de reacție exprimată în unități electrice. Densitatea de curent se măsoară precis și rapid, ceea ce constituie un avantaj considerabil.

Câteva aspecte de bază ale cineticii de electrod sunt descrise prin relația densitate de curent-potențial. Curbele voltametrice (curbe de polarizare) reflectă atât aspecte legate de natura speciilor implicate în procesele de electrod cât și a materialului propriu-zis de electrod. La rândul lor, speciile implicate pot fi specii electrochimic-active ca atare (se implică în procese faradaice) sau specii co-participante (se adsorb, participă la reacții chimice cu speciile electrochimic-active pe suprafața electrodului sau în imediata vecinătate a acestuia).

Suplimentar, prezintă interes și reacțiile din volumul soluției, în măsura în care influențează procesele fizico-chimice care decurg la suprafața de adsorbție a coagulantului generat electrochimic. Acestea însă nu pot fi prinse direct în caracteristicile voltametrice de electrod. Singurul indicator care leagă cele două aspecte poate fi considerat evoluția pH-ului în volumul soluției și la suprafața electrodului [106].

Datele de polarizare furnizează totodată o orientare primară clară privind bilanțul de energie electrică la constituirea unei celule de generare electrochimică de coagulanți. În anumite cazuri se manifestă o corelație între datele de polarizare și prezența speciilor neimplicate direct în reacțiile de electrod ca atare, dar care afectează desfășurarea acestora (prin activare sau inhibare).

Substanțele prezente ca poluanți pot avea acțiuni activatoare sau inhibitoare asupra proceselor de electrod atât la anod cât și la catod. Un anod pasiv, de exemplu, poate determina tensiuni pe celulă foarte mari, descărcarea oxigenului la anod ca proces nedorit sau străpungerea stratului anodic până la pericol de explozie. Din acest motiv, studiul caracteristicilor de polarizare ale electrozilor în mediul de lucru, înaintea experimentelor de epurare electrochimică propriu-zise se impune în mod categoric.

Studiul proceselor de electrod în absența și prezența unor surfactanți (ca și poluanți potențiali) constituie o sursă utilă de informații pentru generarea electrochimică *in situ* de coagulanți de aluminiu sau fier pentru îndepărtarea surfactanților în celule de electrocoagulare.

## 6.2. Condiții de lucru pentru evaluarea comportării electrozilor: materiale de electrozi, echipamente, reactivi și soluții

Influența naturii materialului de electrod solubil, pH-ului, compoziției anionice și a efectelor superficial active ale surfactanților asupra proceselor de electrod s-au pus în evidență prin măsurători de polarizare în condiții potențiostatice, potențiodinamice și galvanodinamice.

Electrozii de lucru au fost confecționați din aluminiu (produs ALRO), oțel slab aliat (OL 37, produs Sidex) și fier pur (produs Johnson Matthey, Materials Technology, UK). Compoziția chimică (ca procente de masă) a aluminiului a fost după cum urmează: Al 99,34%, Cu 0,05%, Mn 0,05%, Fe 0,08%, Mg 0,036% și Si 0,49% iar a oțelului slab aliat: Fe 99,2%, C 0,09%, Mn 0,49%, Si 0,17%, P 0,022%, Cr și V lipsă. Suprafața aparentă utilă ( $1 \text{ cm}^2$ ) a electrozilor de lucru folosiți la trasarea curbelor de polarizare s-a delimitat prin manșoane de cauciuc siliconic în asociere cu teflon. Astfel, pentru voltamogramele obținute, curentul (A) a fost echivalent cu densitatea de curent ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ). Electrozii de lucru au fost fixați într-un dispozitiv de susținere special, confecționat din titan. Înaintea fiecărei măsurători de voltametrie, electrozii de lucru au fost curățați cu două tipuri de hârtie abrazivă, hârtie de filtru, degresați cu acetonă și în final spălați cu apă distilată. Contraelectrodul utilizat, având o suprafață de circa  $50 \text{ cm}^2$ , a fost confecționat din același material ca și electrodul de lucru.

Ca electrod de referință s-a utilizat un electrod de calomel (notat SCE în figuri) și o punte de sare (KCl saturată) cu agar-agar. S-a lucrat la temperatura de  $22^\circ\text{C}$ .

Într-o primă etapă, curbele de polarizare curent-potențial (I-E) au fost trasate în condiții potențiostatice și stare staționară. S-a utilizat un potențiostat - galvanostat AMEL - Model 549 (Italia), cu domenii de lucru pentru potențial:  $-2 - +2 \text{ V}$  și  $-5 - +5 \text{ V}$ , și pentru curent:  $100 \text{ mA}$  și  $1 \text{ A}$ . Potențialul și curentul s-au măsurat cu ajutorul unor multimetre digitale. Schema aranjamentului experimental este redată în Figura 6.1. Valorile curenților corespunzătoare variației potențialului s-au citit pentru fiecare valoare a potențialului după un minut. Curbele de polarizare au fost reprezentate prin puncte cu ajutorul programului Microsoft Excel.

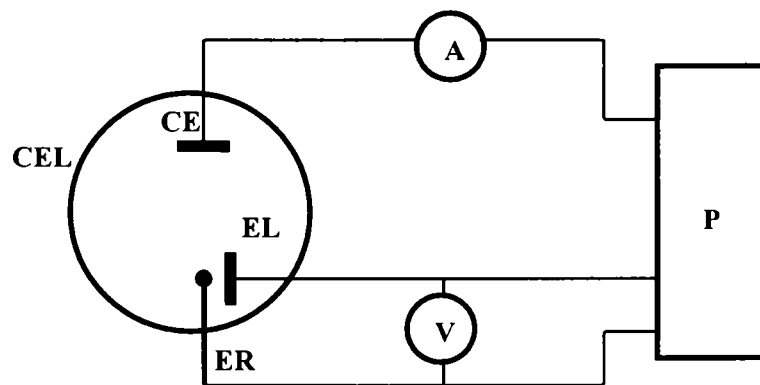


Fig. 6.1. Schema montajului electric utilizat pentru măsurătorile de polarizare potențiostatică  
P - potențiostat AMEL - Model 549; V - milivoltmetru digital;  
A - miliampermetru digital; EL – electrod de lucru ; ER - electrod de referință;  
CE - contraelectrod; CEL – celulă .



Pentru trasarea curbelor de polarizare potențiodinamice și galvanodinamice s-a utilizat sistemul digital Autolab-PGSTAT 20, al firmei EcoChemie, controlat de computer prin programul GPES 4 (Figura 6.2).

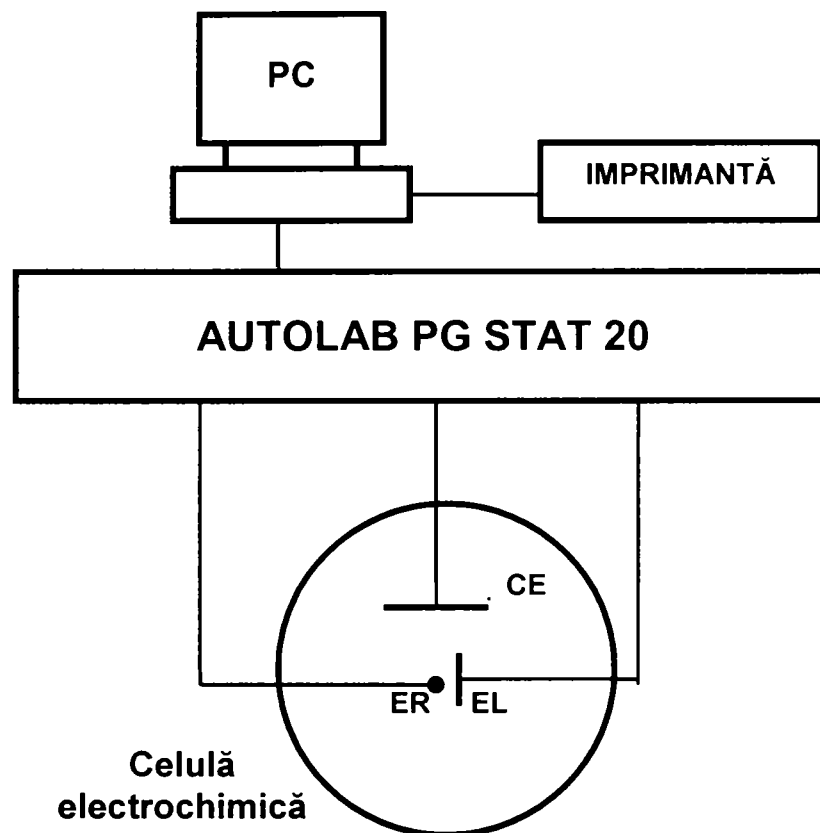


Fig. 6.2. Aranjament experimental pentru măsurătorile de polarizare dinamice

EL - Electrode de lucru, CE - Contraelectrod, ER - Electrode de referință.

Procesele de electrod globale au fost studiate prin tehnici de voltametrie ciclică și liniară. În cea de a doua metodă, s-au utilizat două variante: potențiodinamic - baleiaj liniar de potențial controlat cu răspuns curent și galvanodinamic – baleiaj liniar de curent controlat cu răspuns potențial. Domeniul de potențial s-a situat între -2 și +2 V, față de electrodul de referință, pentru măsurătorile potențiodinamice, iar cel de curent a variat între -0,02 A (curent catodic) și +0,02 A pentru măsurătorile galvanodinamice. Vitezele de baleiaj s-au situat în domeniul 0,002 - 200 V/s și respectiv 0,0001 – 0,01 A/s în cazul curbelor galvanodinamice. Fiecare experiment de voltametrie a fost precedat de prepolarizare timp de 3 minute pentru a asigura condiții convențional reproductibile.

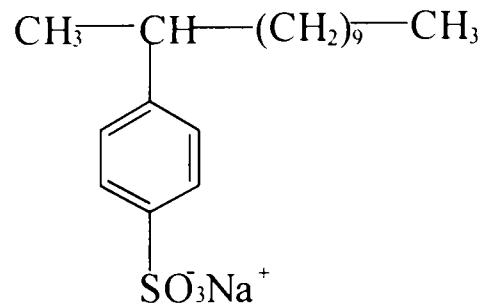
Electrolitii suport au fost soluții apoase de 0,05 - 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> plus 0,01 M NaCl ca și activator și 0,1 M NaCl. Pentru prepararea soluțiilor s-au folosit săruri de puritate *pro analisi* și apă bidistilată.

Simularea unor ape uzate industriale cu surfactanți s-a realizat folosind diferite soluții de surfactanți (produse tehnice de la Romtensid S.A. Timișoara și Rhodia România) în concentrație de 0,1 – 2,5 g/L.

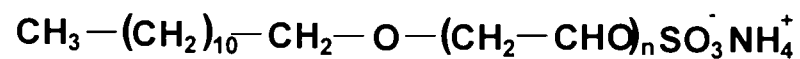
Structurile moleculare ale surfactanților folosiți sunt redată în continuare:

a. Anionici:

- Linear alchil benzensulfonat de sodiu (LABS):

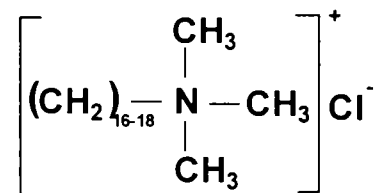


- Laurileter sulfat de amoniu (ALES):



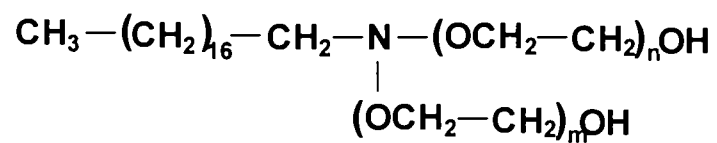
b. cationic:

- Clorură de trimetil alchil amoniu (TMAC):

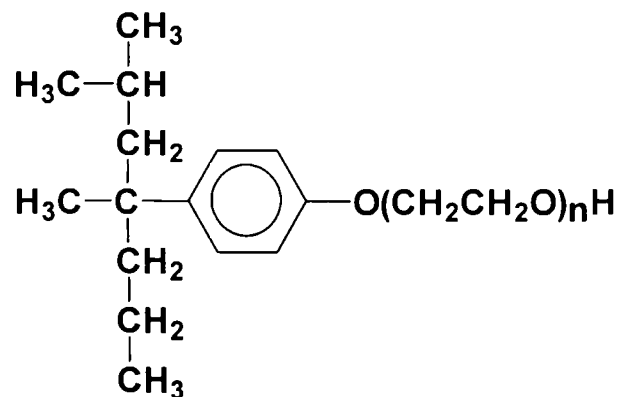


c. neionici:

- Amină grasă etoxilată (AGE) având grad de etoxilare  $n + m$  cuprins între 2 și 4:



- Nonilfenol etoxilat având diferite grade de etoxilare:  $n = 4$  (NF4EO),  $n = 16$  (NF16EO) și  $n = 40$  (NF40EO)



### 6.3. Curbe de polarizare în condiții potențostatice și stare staționară

#### 6.3.1. Influența naturii electrolitului suport, pH-ului și concentrației surfactantului

Experimente preliminare pentru investigarea comportării anozilor în celule de electroliză pentru generare de coagulanți s-au realizat prin urmărirea evoluției tensiunii pe celulă și evaluarea calitativă a flocoanelor de coagulant rezultate [154]. Astfel, pentru anozii confecționați din oțel slab aliat în funcție de densitatea de curent aplicată și compoziția soluției din celulă s-au putut pune în evidență situații de pre-pasivare, pasivare și dizolvare transpasivă a anodului.

O mai bună cunoaștere a proceselor de electrod a fost posibilă prin trecerea la experimente de polarizare a electrozilor prin intermediul unui potențostat - galvanostat AMEL - Model 549 (Italia) în condițiile de lucru descrise în subcapitolul 6.2.

În Fig. 6.3 este redată polarizarea anodică a electrozilor din aluminiu și oțel slab aliat în prezența și absența LABS. Electrolitul suport a fost o soluție de 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Se observă că în această situație electrozul de aluminiu a fost inhibat total (pasiv), dar această stare pasivă nu este cauzată de adausul de surfactant. În aceleași condiții, electrozul din oțel slab aliat a fost activ, iar adausul de surfactant (LABS) provoacă o ușoară inhibare a procesului anodic.

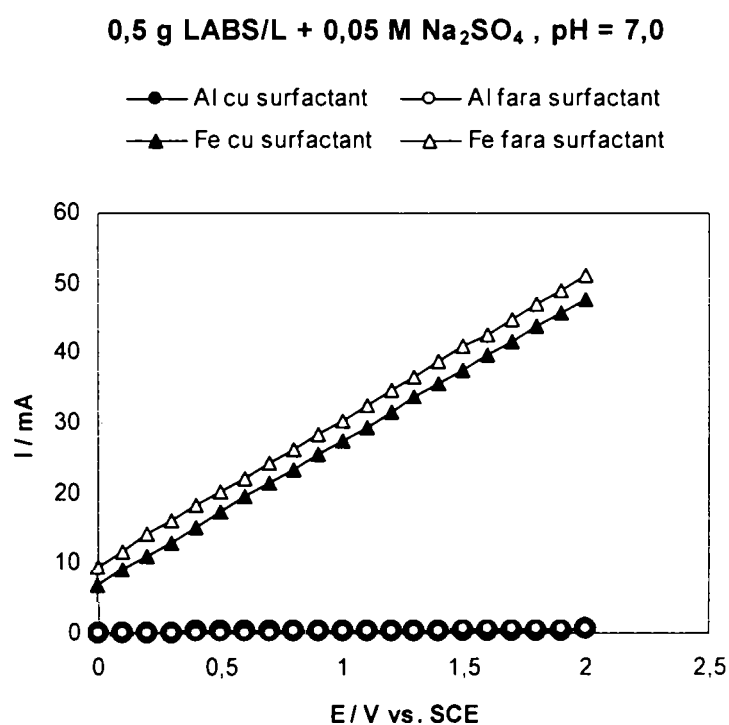


Fig. 6.3. Curbe de polarizare (0 la +2 V, vs. SCE) în condiții potențostatice și stare staționară (prin puncte) pentru electrozi de aluminiu și oțel slab aliat în absența și prezența LABS (electrolit suport - 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

În cazul aluminiului, adausul de anion  $\text{Cl}^-$  (sub forma de  $\text{NaCl}$ ) chiar la concentrații scăzute a dus la activarea rapidă a electrodului, chiar dacă acesta s-a pasivat preliminar. Prezența LABS provoacă o scădere a curentului până la potențiale de circa 1,5 V (SCE). Aceasta indică consecința adsorbției surfactantului pe suprafața anodului. În cazul electrozilor de oțel slab

aliat, efectul adausului de surfactant este neglijabil. Influența adausului de clorură este arătată în Fig. 6.4.

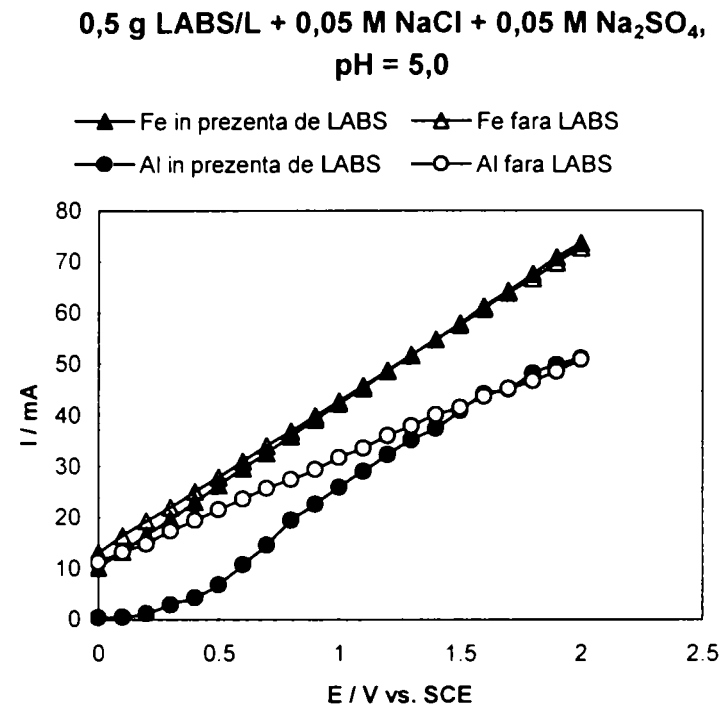


Fig. 6.4. Curba de polarizare (0 la +2 V, vs. SCE) prin puncte pentru electrozi de aluminiu și oțel slab aliat în absența și prezența LABS (electrolit suport - 0,05 M NaCl + 0,05 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Pentru aceeași concentrație de surfactant (0,5 g/L), dar electrolit suport modificat (0,02 M NaCl + 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), creșterea pH-ului de la 3 la 7 are ca efect o scădere a curentului înregistrat datorită scăderii concentrației de activator. Situația este redată în Figurile. 6.5 și 6.6.

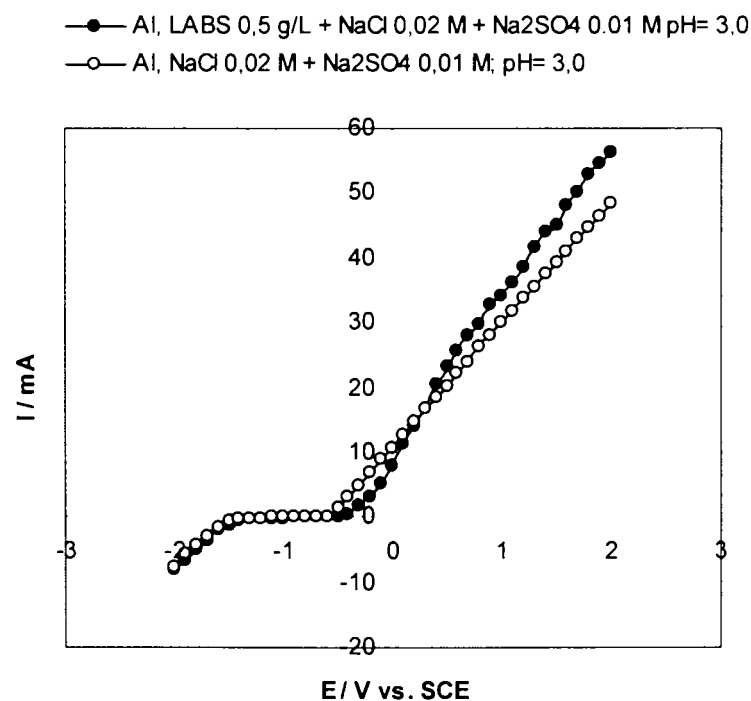


Fig. 6.5. Curba de polarizare (-2 la +2 V, vs. SCE) prin puncte pentru electrodul de aluminiu în absența și prezența LABS (electrolit suport - 0,02 M NaCl + 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pH 3,0.

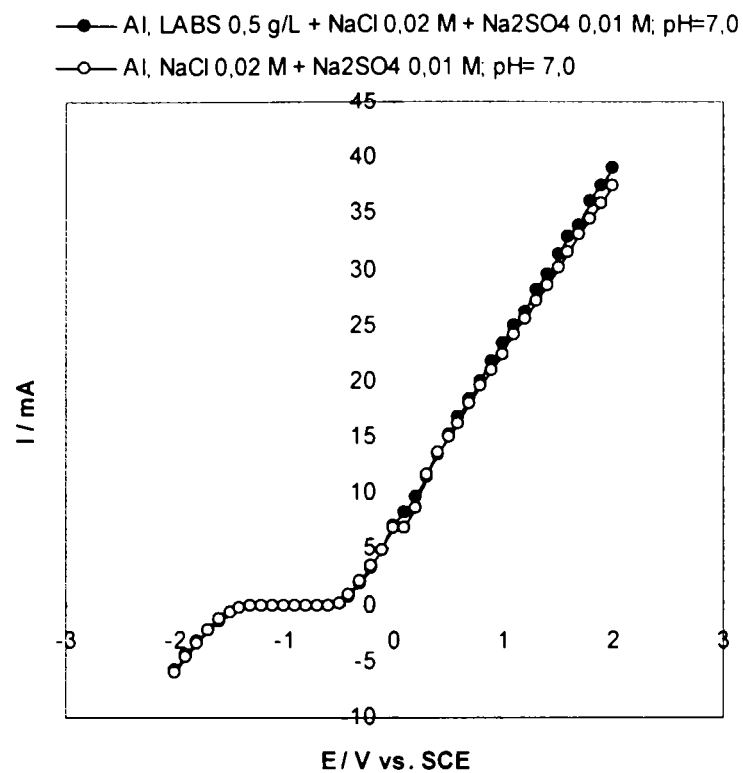


Fig. 6.6. Curba de polarizare (-2 la +2 V, vs. SCE) prin puncte pentru electrodul de aluminiu în absența și prezența LABS (electrolit suport - 0,02 M NaCl + 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pH 7,0.

Influența concentrației surfactantului LABS este redată în Figurile 6.7 și 6.8.

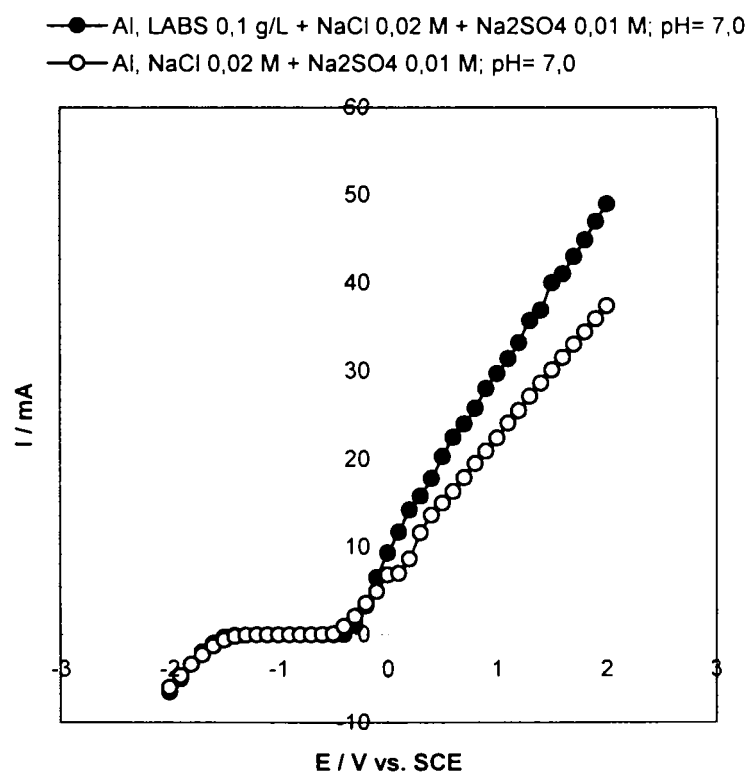
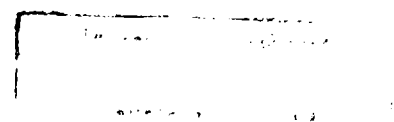


Fig. 6.7. Curba de polarizare (-2 la +2 V, vs. SCE) prin puncte pentru electrod de aluminiu în absența și prezența 0,1 g/L LABS (electrolit suport - 0,02 M NaCl + 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pH 7,0.



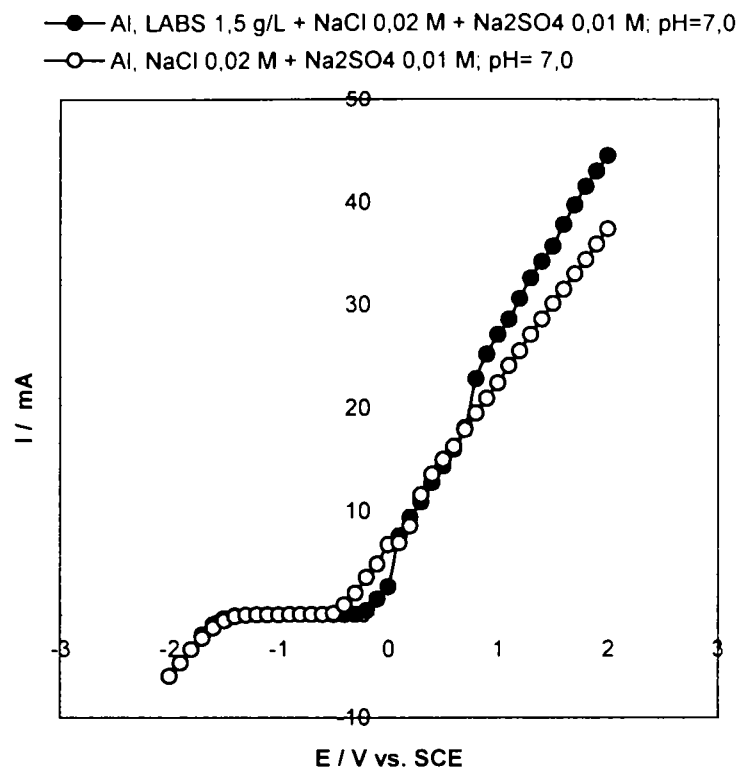


Fig. 6.8. Curba de polarizare (-2 la +2 V, vs. SCE) prin puncte pentru electrod de aluminiu în absența și prezența 1,5 g/L LABS (electrolit suport - 0,02 M NaCl + 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pH 7,0.

În cazul ramurilor anodice, după caz, s-au delimitat sectoare de scădere și creștere a curentului pe domenii de potențial, când se regăsesc efecte de suprafață legate de adsorbția tensioactivului pe electrod, respectiv de desorbție, asociată cu udarea electrodului. La concentrații mari de surfactant de 1,5 g/L apare efectul de inhibare (scăderea curentului). În general, s-au observat zone de adsorbție și inhibare cu creșteri ale polarizabilității ( $\Delta E/\Delta I$  mai mare) și respectiv de activare, cu scăderi ale polarizabilității ( $\Delta E/\Delta I$  mai mic).

O asemenea comportare se poate modifica semnificativ pentru concentrații de LABS de 0,1 g/L și domeniu de polarizare -1 la +2 V când prezența tensioactivului diminuează semnificativ polarizabilitatea electrodului la polarizare anodică. În acest caz, se constată un efect de activare care se poate atribui unei udări intensificate a anodului prin modificarea tensiunii interfaciale.

Se poate concluziona că exceptând aspectele de proximitate interfacială, efectul surfactantului s-a relevat relativ puțin asupra caracteristicilor curent-potențial, în special în domeniul curenților 0-25 mA, corespunzătoare densităților de curent 0-250 A/m<sup>2</sup>. În toate situațiile, comportarea electrodului de aluminiu, în special ca anod, a depins de istoria electrodului (activare preliminară, curățare și prepolarizare).

### 6.3.2. Comportarea anormală a electrodului de aluminiu

Experimentele de polarizare cu potențiostatul AMEL, în ciuda uzurii sale morale, au avut meritul că au permis o mai bună observare a ceea ce se întâmplă în celula electrochimică. Astfel, la polarizare de la -2 spre +2 V, primul fenomen observat a fost masiva degajare de gaz (hidrogen) la electrodul de lucru în intervalul de potențial -2 la -1,5 V, față de electrodul de referință. Pe porțiunea de la -1,5 la -0,5 V, degajarea de bule de gaz practic a încetat, iar curentul a oscilat strâns în jurul 0 mA. Dincolo de -0,5 V, s-a observat reluarea degajării de

bule fine de gaz și care a continuat până la capătul intervalului de polarizare, +2 V, aparent independent de valoarea potențialului.

A doua degajare de bule de gaz putea să fie oxigen dacă s-ar fi intrat în domeniul de potențial corespunzător, dar conform literaturii [104,110,111] dizolvarea activă a aluminiului este asociată cu o degajare anormală de hidrogen.

Dizolvarea anormală a unor metale, printre care și aluminiul, a fost relatată în literatură prin prisma abaterii aparente de la Legea lui Faraday [95,104,110,111]. Comportarea potrivit căreia în condiții de polarizare anodică, degajarea de hidrogen nu se atenuează la deplasarea spre potențiale mai pozitive, ci dimpotrivă se păstrează sau se poate accentua, este denumită „dizolvare chimică”, sau, într-o altă formulare, „efect diferență negativă”. Această comportare este considerată ca anormală în contrast cu normalul „efect diferență pozitivă”. În ultimul caz, dizolvarea suplimentară la polarizare anodică se adaugă normal la curentul anodic impus ca un proces de coroziune cu depolarizare de hidrogen. Viteza excedentară va trebui să scadă când potențialul este deplasat spre valori mai pozitive.

Ținând cont de constatările din experimentele de polarizare și referințele bibliografice referitoare la comportarea anormală a aluminiului, s-a urmărit efectul anionilor anorganici uzuali, clorură și sulfat, asupra dizolvării aluminiului. Dizolvarea electrozilor de aluminiu (anod și catod) s-a evaluat prin cântăriri înainte și după electrolyze. Rezultatele s-au folosit pentru calcularea randamentelor de curent.

Tabelele 6.1 și 6.2 redau randamentele de curent ale dizolvării anodului de aluminiu într-o celulă de electroliză. În prezența ionului sulfat singur și în absența activatorilor, electrodul a fost pasivat, iar dizolvarea transpasivă a evoluat cu randament de curent sub 100% (calculat pe baza ecuației lui Faraday). Chiar la concentrație mică de ion de clorură, randamentele de curent au înregistrat valori mai mari decât 100%, ceea ce s-a putut considerat dizolvare supraactivă sau “suprafaradaică”.

Tab. 6.1. Influența concentrației anionilor  $\text{Cl}^-$  și  $\text{SO}_4^{2-}$  asupra randamentului de curent la dizolvarea aluminiului ( $i_A = 200 \text{ A/m}^2$ ;  $Q = 0,6 \text{ Ah}$ ;  $22 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

	Concentrația $\text{Cl}^- /$ $n \cdot 10^{-3} \text{ M}$	$\text{pH}_i$	$\text{pH}_f$	$U_i /$ V	$U_f /$ V	Randament de curent/ %
n =	4	7,1	9,2	9,5	9,5	107,5
	8	7,1	9,2	6,3	6,3	113,1
	12	7,2	9,2	4,4	4,4	120,1
	17	7,2	9,2	3,6	3,6	123,0
	21	7,2	9,3	3,3	3,3	126,1
	25	7,2	9,3	2,9	2,9	135,2
<hr/>						
	$\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-} (n \cdot 10^{-3} \text{ M})$					
	17	7,2	9,7	29,0	14,0	93,0
	21	7,2	9,7	37,0	21,0	67,6
	15	7,2	9,7	38,0	20,0	55,0

Legendă tabel:  $i_A$  - densitate de curent anodică,  $Q$  – cantitate de electricitate trecută prin celulă,  $U$  – tensiune pe celulă,  $i$  și  $f$  – inițial și final

Tabelul 6.2 arată valori calculate pentru randamentul de curent anodic (RCA, %) și randamentul de curent catodic (RCC, %), cu referire la dizolvarea electrozilor de aluminiu polarizat catodic. S-au confirmat astfel relațiile din literatură [104,120] despre degajarea

hidrogenului pe aluminiul polarizat catodic asociată cu dizolvarea aluminiului (de asemenea, o abatere de la normalitatea scăderii vitezei de dizolvare la creșterea polarizării catodice), fenomen motivat uneori ca o dizolvare chimică a stratului de oxid și reformarea sa.

Tab 6.2. Randamente de curent la polarizarea electrozilor de aluminiu într-o celulă de electroliză: RCA - randament de curent anodic, RCS – randament de curent catodic (pentru dizolvarea catodică a aluminiului)

I/ A	Q/ C	U <sub>i</sub> / V	U <sub>r</sub> / V	pH <sub>i</sub>	pH <sub>r</sub>	RCA/ %	RCC/ %
0,3	540	1,6	1,3	6,9	8,9	125,0	59,5
0,6	540	2,4	2,2	6,9	8,9	111,9	35,7
0,9	540	2,8	2,7	6,9	8,9	111,1	39,7
1,2	540	3,6	3,5	6,9	9,0	115,1	11,9

Pe baza observației vizuale, a curbelor de polarizare prin puncte și randamentelor de curent calculate din ecuația lui Faraday, s-a elaborat un model teoretic pentru explicarea comportării electrodului de aluminiu într-o celulă electrochimică. Modelul a fost reprezentat prin curbe de polarizare într-o diagramă tip Wagner-Traud și a descris dizolvarea anormală a aluminiului în condiții de polarizare anodică și supraactivare când suprafața electrodului s-a curățat progresiv. Pentru un domeniu de potențial, curbele de polarizare au descris un proces de dizolvare impus peste care s-a suprapus un proces autoimpus de dizolvare a aluminiului și degajare de hidrogen, caracterizat de creșterea vitezei de degajare a hidrogenului cu deplasarea potențialului spre valori mai pozitive (efect diferență negativă).

Rezultatele acestei cercetări au fost comunicate în cadrul Simpozionului „Energie și procese electrochimice pentru un mediu înconjurător mai curat”, ca parte a Întâlnirii comune a Societății de Electrochimie și Societății Internaționale de Electrochimie din 1997. Ulterior, textul integral al lucrării a fost publicat în volumul simpozionului [273].

Curentul total, care trece printr-o celulă de electroliză dotată cu anod de aluminiu, se poate exprima ca sumă a două componente: curentul impus și curentul autoimpus (ecuația 6.2).

$$I = I_i + I_{ai} \quad (6.2)$$

în care, I – curent total, I<sub>i</sub> – curent impus și I<sub>ai</sub> – curent autoimpus.

Pentru evaluarea curentului autoimpus, s-au efectuat electrolize la curenți impuși cu valori cuprinse între 0,1 și 0,9 A. Intervalul de curent a fost baleiat în trepte de curent de 0,1 A. Fiecare electroliză corespunzând incrementului de curent de 0,1 A a durat 15 minute. Celula de electroliză a avut un anod de aluminiu sub formă de placă paralelipipedică cu suprafață de 60 cm<sup>2</sup>. Înainte de prima electroliză la 0,1 A, s-a efectuat o electroliză în scopul activării anodului de aluminiu. Apoi, anodul de aluminiu a fost curățat cu hârtie abrazivă, spălat cu apă bidistilată, uscat la 60°C și cântărit. Între două electrolize succesive, procedura de curățare și cântărire s-a repetat. Din diferența a două cântăriri succesive s-a calculat masa de aluminiu dizolvată, care a inclus și componenta suprafaradaice. Astfel, aplicând relația lui Faraday, s-au calculat curenții totali corespunzători etapelor de electroliză, iar prin diferență, din ecuația 6.2 s-au calculat curenții autoimpuși. Rezultatele obținute sunt redate în Tabelul 6.3. Electrolitul introdus în celulă a fost o soluție de NaCl 0,01 M.



Tab. 6.3. Exemplu de efect diferență negativă la dizolvarea anodului de aluminiu într-o celulă de electroliză în prezența NaCl 0,01 M.

$I_i /$ A	Q/ C	$U_i /$ V	$U_f /$ V	$m_t /$ g	$m_p /$ g	RCA/ %	I/ A	$I_{ai} /$ A
0,1	90	1,1	1,1	0,0084	0,0111	132	0,13	0,03
0,2	90	1,8	1,6	0,0168	0,0226	134	0,27	0,07
0,3	90	2,0	2,0	0,0252	0,0304	121	0,36	0,06
0,4	90	2,6	2,5	0,0336	0,0401	119	0,48	0,08
0,5	90	3,1	3,0	0,0420	0,0496	118	0,59	0,09
0,6	90	3,6	3,5	0,0504	0,0580	115	0,69	0,09
0,7	90	4,1	4,1	0,0588	0,0709	120	0,84	0,14
0,8	90	5,0	4,9	0,0672	0,0816	121	0,97	0,17
0,9	90	5,2	5,2	0,0756	0,0885	117	1,05	0,15

Legendă tabel:  $I_i$  – curent impus, Q – cantitate de electricitate,  $U_i$ ,  $U_f$  – tensiune inițială respectiv finală pe celulă,  $m_t$  – masa de aluminiu dizolvată teoretic,  $m_p$  – masa de aluminiu dizolvată practic, RCA – randament de curent anodic, I – curent total,  $I_{ai}$  – curent autoimpus.

S-a putut remarca tendința crescătoare pentru curentul autoimpus (Figura 6.9), răspunzător de degajarea hidrogenului, o dată cu creșterea polarizării anodice, ceea ce a fost în concordanță cu relațiile din literatură despre efectul diferență negativă.

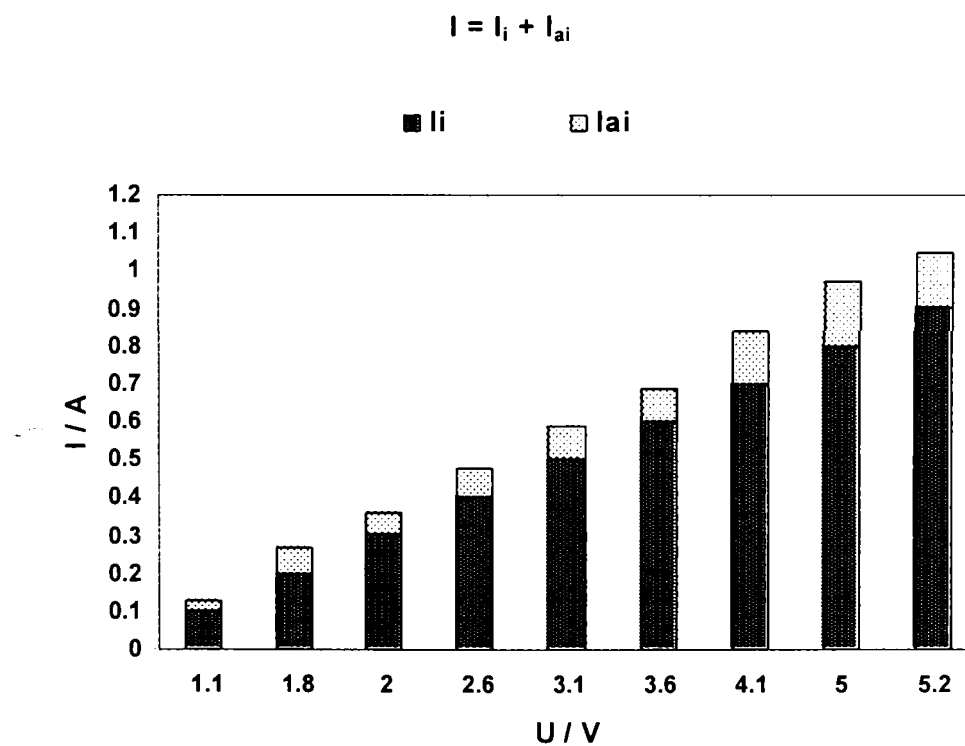


Fig. 6.9. Efect diferență negativă la dizolvarea electrodului de aluminiu într-o celulă de electroliză cu electrozi orizontali (schema din Fig. 7.3) pentru generarea electrochimică de coagulanți.

Un al doilea model teoretic [274] s-a bazat pe observația că la polarizarea anodică a aluminiului, în prezență ionului de clorură ca activator, s-a observat apariția unei mase pulverulente de metal, de culoare gri închis, înconjurată de un precipitat alb de hidroxid de aluminiu. Pe acea materie în suspensie și detașată de electrod s-a degajat hidrogen în continuare. Pe suprafața electrodului s-au observat ciupituri adânci ca rezultat al desprinderii de mici bucăți din electrodul de aluminiu.

Astfel, acest model postulează că dizolvarea electrodului de aluminiu și degajarea de hidrogen au loc simultan la polarizare anodică, dar în două domenii diferite de potențial. Dizolvarea supraactivă autoimpusă s-a manifestat în domeniul potențialelor mai negative însoțită de degajarea hidrogenului pe fragmentele de material (microelectrozi) desprinse din corpul electrodului. În domeniul potențialelor mai pozitive a avut loc dizolvarea activă impusă a (macro)electrodului polarizat anodic.

Reacțiile care pot avea loc sunt după cum urmează:

Microelectrozi:



Macroelectrod:

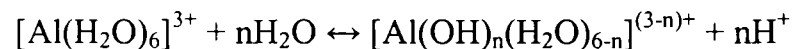


În imediata vecinătate a electrodului poate avea loc formarea hidroxidului de aluminiu, care prin învechire se structurează sub forma unor oxizi de aluminiu hidratați ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – bohmite și  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – hidrargilit și baierit) [106]:



Reacția formulată astfel are caracter rezumativ, fără alte detalieri privind speciile Al - OH, deoarece accentul se pune pe acidularea care rezultă lângă electrod și în micro-cavitățile generate pe suprafața electrodului care se dizolvă.

Alte aspecte privind generarea speciilor polimerice în volumul soluției ca urmare a interacțiunii cu ionii OH, rezultați într-o celulă de electrocoagulare la catod, sunt menționate la subcapitolul 3.1.2 prin reacția generică (3.2):



Dizolvarea activă a aluminiului asociată cu curbele de polarizare prin puncte și randamentele de curent anodice mai mari de 100% a fost interpretată ca sumă a mai multor efecte: a) dizolvare impusă; b) dizolvare autoimpusă, asociată cu autodescărcare și descărcare de hidrogen – de tip coroziv pe suprafața aluminiului curățat și c) desprinderi de material anodic și dizolvarea autoimpusă în imediata vecinătate a electrodului (efect de “desprindere”).

## 6.4. Curbe de polarizare în condiții potențiodinamice

Datele de polarizare prezentate în subcapitolul anterior au sugerat că situațiile de activare respectiv inhibare a electrozilor determinate de prezența surfactantului au fost precedate sau însoțite de adsorbția acestuia pe suprafața electrodului. Aceste aspecte au fost relevate din nou cu ajutorul curbelor de polarizare potențiodinamice la viteze de baleiaj a domeniului de potențial cuprinse între 0,02 și 20 V/s și sunt prezentate în continuare.

Utilizarea sistemului Autolab PG STAT 20 pentru realizarea experimentelor de voltametrie a permis o abordare sistematică a desfășurării proceselor de electrod.

### 6.4.1. Influența naturii electrolitului suport

Preliminar urmării implicării surfactanților în procesele de electrod, s-a stabilit un model de comportare a electrozilor în electroliți suport. În cazul acestor experimente s-au folosit trei electroliți suport (soluții apoase):

- electrolitul suport 1: 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (notat ES1 în legendele figurilor);
- electrolitul suport 2: 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M NaCl (notat ES2 în legendele figurilor);
- electrolitul suport 3: 0,1M NaCl (notat ES3 în legendele figurilor).

Astfel, în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M electrodul de aluminiu a rămas pasivat într-un domeniu extins de potențial și indiferent de pH. Adăosul de soluție de NaCl 0,01 M peste soluția de sulfat de sodiu a determinat dizolvarea activă a electrodului de aluminiu. În cazul celui de al treilea electrolit suport, soluție de NaCl 0,01 M, dizolvarea activă a început de la un potențial mult mai negativ, iar la capătul intervalului de potențial baleiat, curentul înregistrat a fost în jur de 3,5 ori mai mare decât pentru electrolitul suport 2 (0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M NaCl). Situația este redată în Figura. 6.10.

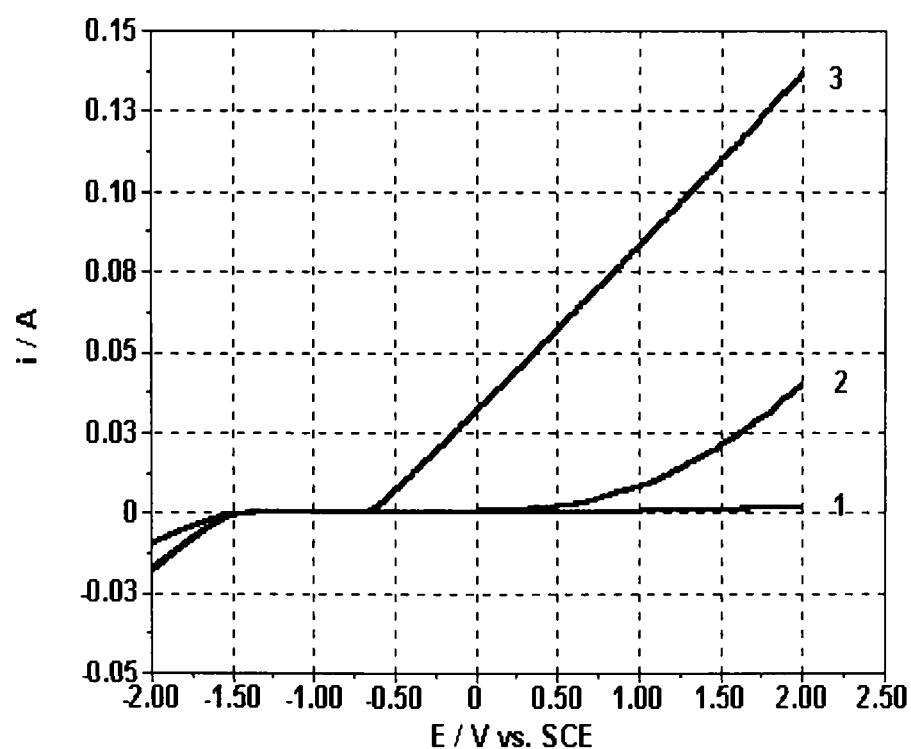


Fig. 6.10. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența (1) ES1; (2) ES2; (3) ES3 la 0,02 V/s, pH 7,0.

În experimentele următoare s-a renunțat la electrolitul suport preparat doar din NaCl 0,1 M deoarece efectul său de activare excesivă ar fi acoperit influența dată de prezența surfactanților.

Figura 6.11 redă comparativ comportarea electrozilor de aluminiu și oțel slab aliat în prezența electroliților suport 1 și respectiv 2.

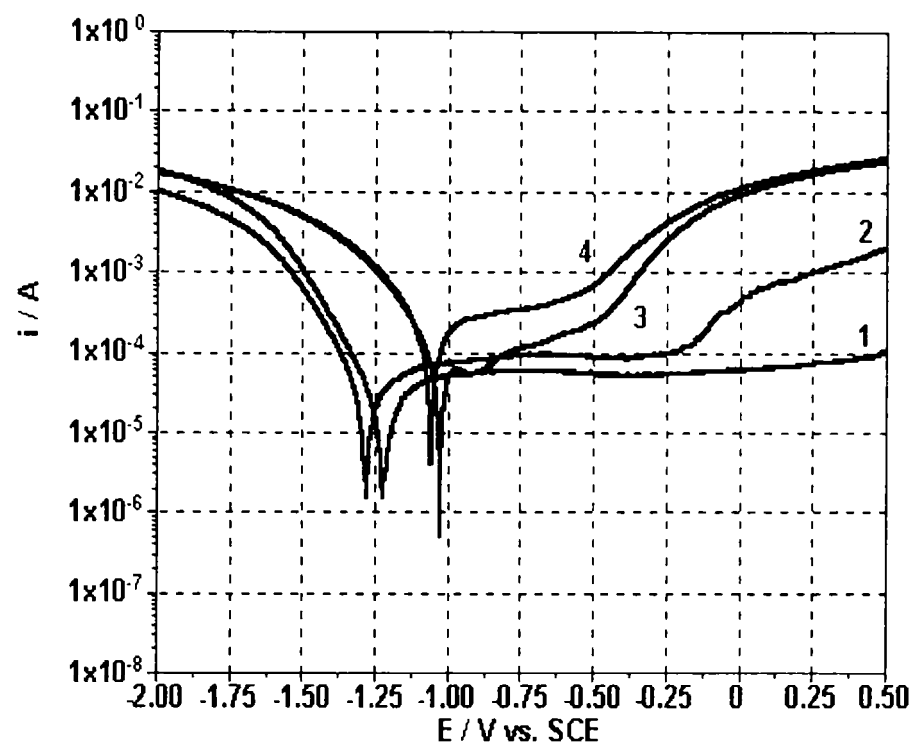


Fig. 6.11. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența (1) ES1; (2) ES2 și oțel slab aliat în prezența (3) ES1; (4) ES2 la 0,02 V/s; pH 7,0.

În prezența electrolitului suport 1 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M), electrodul de aluminiu (curba 1) a rămas pasivat într-un domeniu larg de potențial, în timp ce pentru electrodul de oțel slab aliat (curba 3) s-a relevat un sector de potențial mai puțin extins în care s-a produs pasivarea. Totuși, dizolvarea activă a electrodului de oțel slab aliat s-a produs destul de ușor la valori de potențial mai mari de -0,5 V vs. Electrode de referință.

Când s-a lucrat cu electrolitul suport 2 (0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,01 M NaCl), s-a observat dizolvarea activă a electrodului de aluminiu (curba 2) și doar o ușoară creștere a curentului în intervalul de potențial de la -1,00 la 0 V pentru electrodul de oțel slab aliat (curba 4).

#### 6.4.2. Influența vitezei de baleiaj

Particularitățile comportării electrozilor, în prezența electroliților suport fără adaos de surfactanți, s-au investigat prin varierea vitezei de baleiaj în domeniul de potențial baleiat.

Pentru electrodul de aluminiu în prezența electrolitului suport 1: 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , curbele de polarizare înregistrate la viteze cuprinse între 0,02 și 20 V/s sunt redată în Figura 6.12.

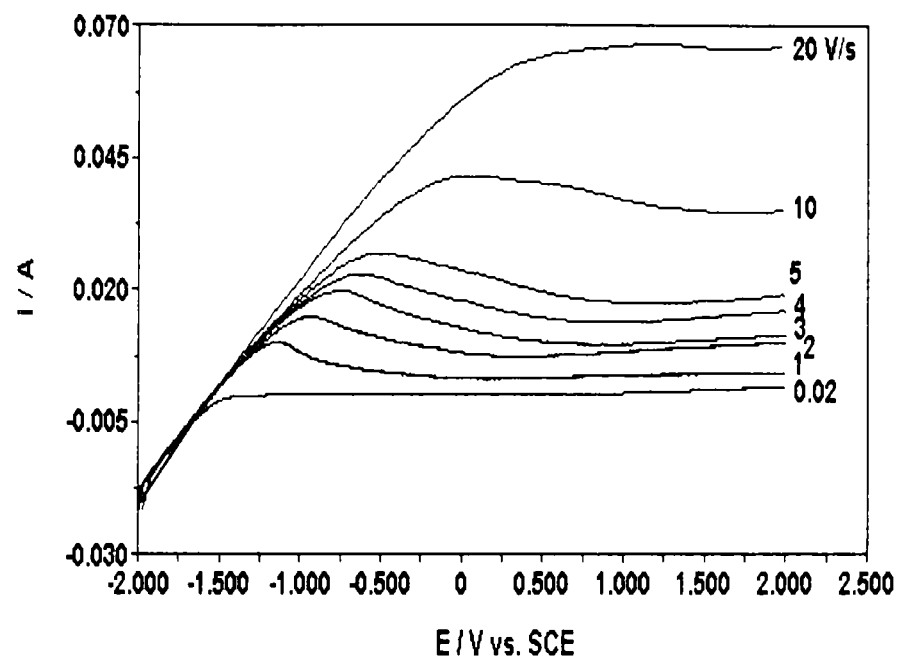


Fig. 6.12. Dependente curent - potențial pentru un electrod de aluminiu în prezența ES1 la diferite viteze de baleiaj , pH 7,0.

Creșterea vitezei de baleiaj în scopul relevării unor situații de activare și pasivare ca și în Figura 4.1 nu a dus la rezultatele scontate. La viteză de baleiaj mică (0,02 V/s) electrodul a rămas practic pasiv într-un domeniu larg de potențial. Variația vitezei de baleiaj a avut ca efect creșterea curentului, însă la viteze mari contribuția curentului capacitiv în valoarea curentului total înregistrat este semnificativă [125]. Se poate considera o rezultantă între formarea unui strat superficial izolator și limitarea posibilă a proceselor de transport de masă sau de conducție.

În Figura 6.13 sunt redată curbele curent (scară logaritmică) în funcție de potențial la viteze de baleiaj de 20, 2 și 0,02 V/s pentru electrodul de aluminiu în prezența electroliților suport ES1 și ES2 .

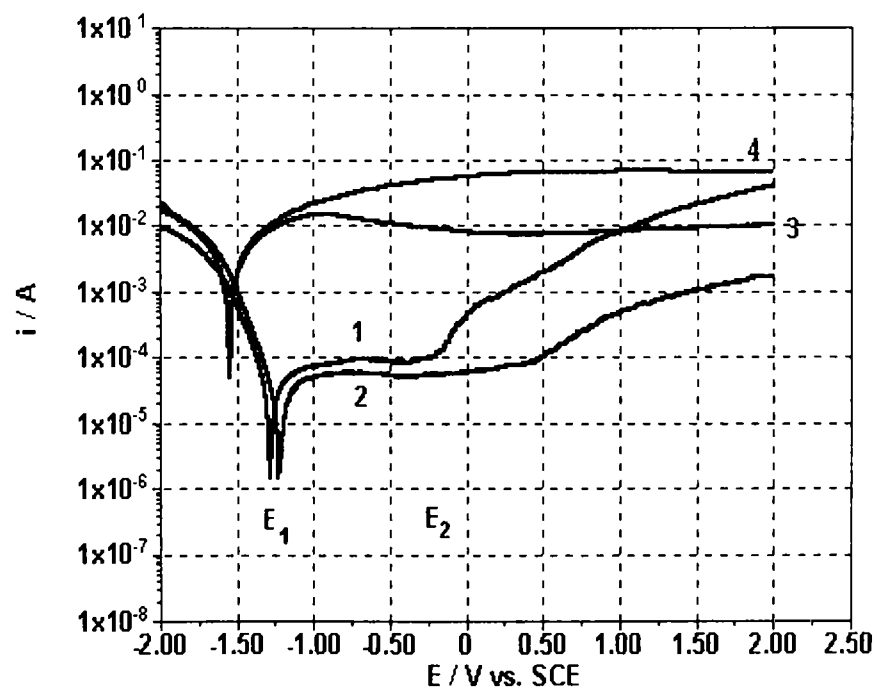


Fig. 6.13. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența ES2 la (1) 0,02 V/s și în ES1 la: (2) 0,02 V/s; (3) 2 V/s; (4) 20 V/s; pH 7,0.

La viteza de baleiaj cea mai mare s-a observat creșterea rapidă a curentului anodic urmată de o limitare la curenți mai mari. Această dependență, care a fost obținută în prezență de sulfat de sodiu 0,1 M (ES1), nu a fost diferită de curba similară în prezență de adaos de clorură de sodiu 0,01 M (ES2). Scăderea vitezei la 2 V/s a corespuns unei limitări manifestate odată cu creșterea potențialului. Pe de altă parte, la 0,02 V/s comportarea anodică a fost complet diferită: sectorul de pasivare a fost mai larg pentru sulfat decât cel pentru clorură, ceea ce este în acord cu datele de literatură privind efectul naturii anionilor [275].

Limita inferioară a domeniului de potențial de pasivare poate fi stabilită la  $E_1$ , care corespunde trecerii prin curent zero.  $E_1$  poate fi considerat convențional ca și "potențial de coroziune". Limita superioară,  $E_2$ , este potențialul de străpungere, corespunzând începutului dizolvării active, care are loc predominant în prezență de clorură. Prepolarizarea catodică a generat ioni  $\text{OH}^-$ , care apoi au fost implicați în formarea unui film superficial (oxid hidratat) cu ionii de aluminiu generați anodic. Pe ramura anodică s-au suprapus două efecte: limitări de difuziune și formarea stratului superficial de oxid hidratat. Ultimul aspect a implicat permeabilitatea stratului, care poate fi de asemenea un factor limitativ. Efectul activator al clorurii [275] a fost confirmat numai pentru viteza de baleiaj de 0,02 V/s. Această constatare poate fi motivată prin timpul de inducție necesar pentru formarea și compactarea stratului și prin timpul de inducție necesar pentru străpungerea sa.

Și în cazul folosirii oțelului slab aliat ca și electrod solubil este importantă cunoașterea comportării sale în desfășurarea proceselor catodice și anodice cât și în succesiunea de procese care au loc în volumul soluției din celula de electrogenerare a coagulanților.

Ionul sulfat este un component obișnuit al apele uzate industriale, în special al apelor uzate rezultate la sinteza surfactanților. Pentru a evidenția situații de activare și pasivare a electrodului din oțel slab aliat, s-au efectuat determinări de polarizare potențiodinamică la viteze cuprinse între 0,002 și 200 V/s în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M la pH 7,0. Rezultatele obținute sunt redată în Figura 6.14.

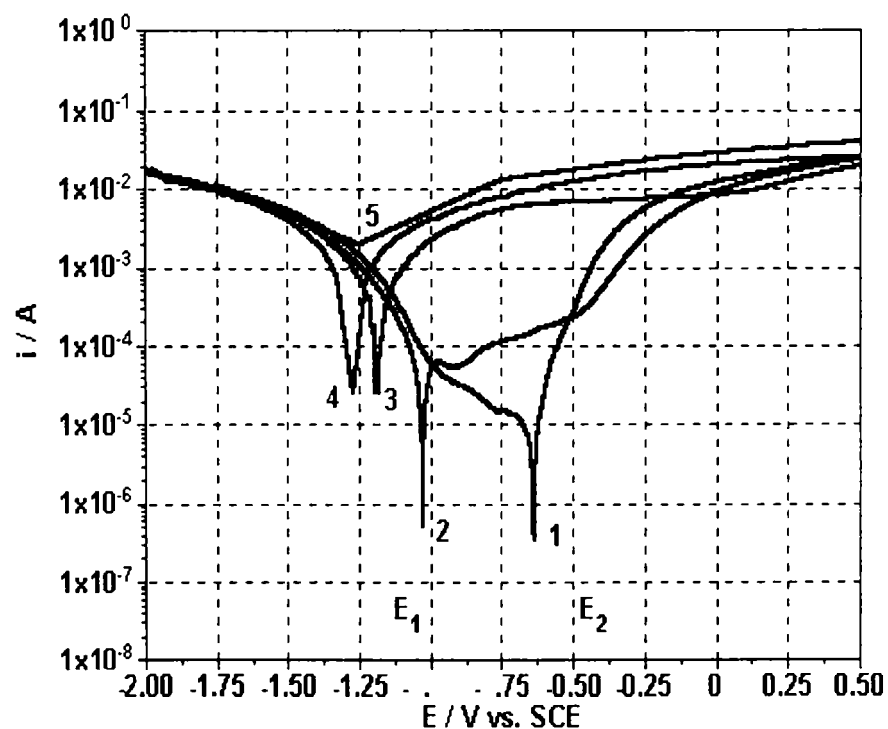


Fig. 6.14. Curbe de polarizare potențiodinamică pentru electrodul de oțel slab aliat în prezența ES1 la (1) 0,002 V/s; (2) 0,02 V/s; (3) 2 V/s; (4) 20 V/s; (5) 200 V/s; pH 7,0.

Și în acest caz, limita inferioară a domeniului de potențial de pasivare poate fi stabilită la  $E_1$ , care corespunde trecerii prin curent zero.  $E_1$  poate fi considerat convențional ca și "potențial de coroziune". Limita superioară,  $E_2$ , este potențialul de străpungere, corespunzând începutului dizolvării active. Se observă că scăderea vitezei de baleiaj a determinat împingerea potențialului de trecere prin zero spre valori mai pozitive. Această situație s-a datorat unei istorii diferite a electrodului și unei creșteri diferite a stratului de oxid superficial. La viteze de baleiaj mari (2 - 200 V/s) concentrația speciilor generate la catod a fost mică iar stratul de oxid a avut o structură incomplet realizată. La viteza de baleiaj cea mai mică a apărut o limitare a curentului dată de formarea stratului superficial în apropierea potențialului de trecere prin zero, care este împins înspre valori mai pozitive.

Alura curbelor la viteze de polarizare mari a fost practic identică cu situația electrodului de aluminiu. În aceste condiții, și interpretarea efectele date de creșterea vitezei de baleiaj pentru electrodul de aluminiu a fost considerată ca valabilă pentru electrodul de oțel slab aliat.

La viteze mai mari, timpul de inducție pentru ruperea filmului a fost prea scurt și densitățile de curent mari au corespuns în principal creșterii filmului superficial și unei încărcări capacitive.

Comportarea electrodului de oțel slab aliat în prezență de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M cu adaus de NaCl 0,01 M (ES2) la pH 7,0 este redată în Figura. 6.15. Alura curbelor și poziția potențialelor de trecere prin zero sunt practic identice cu cele din Figura 6.14. Influența adausului de clorură a fost practic limitată la vitezele de baleiaj mici (0,002 V/s – 0,02 V/s). Pe ramura catodică, la 0,002 V/s, limitarea dată de formarea stratului superficial a fost mai puțin manifestă. Pe ramura anodică, la 0,02 V/s, pasivarea s-a manifestat între aceleași limite de potențial (între -1 V și -0,5 V, vs. SCE) ca și în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M, dar la densități de curent ceva mai mari.

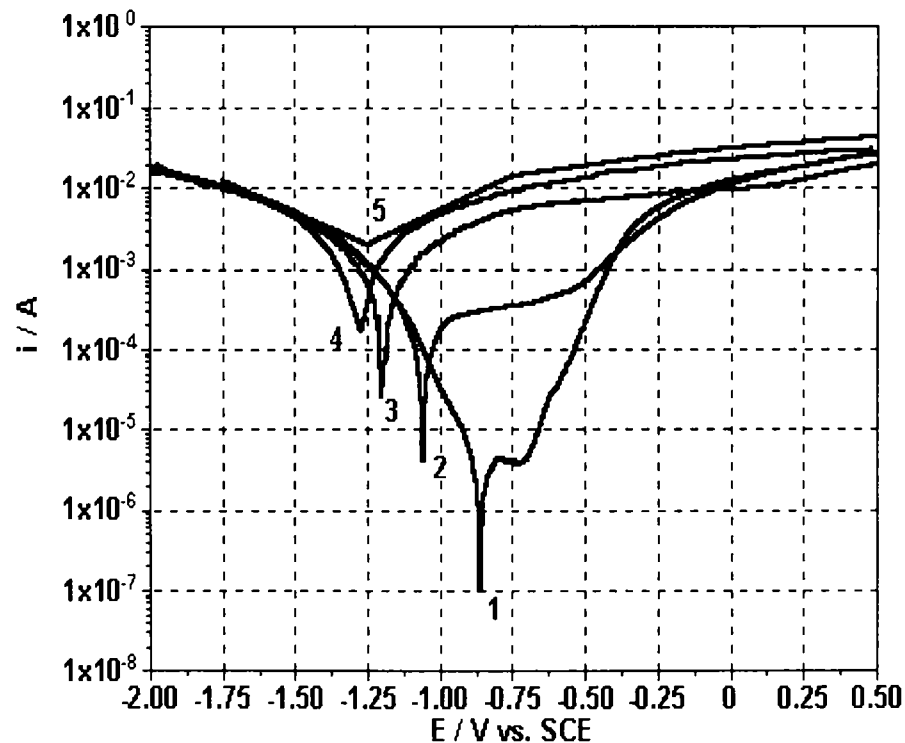


Fig. 6.15. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrodul de oțel slab aliat în prezența ES2 la (1) 0,002 V/s; (2) 0,02 V/s; (3) 2 V/s; (4) 20 V/s; (5) 200 V/s; pH 7,0.

Atât pentru electrodul de aluminiu cât și pentru cel de oțel slab aliat în prezența doar a electroliților suport, creșterea vitezei de baleiaj a fost urmată de creșterea rapidă a curentului anodic urmată de o limitare la curenți mai mari.

Alte date privind influența vitezei de baleiaj, cu referire la comportarea electrozilor în prezența surfactanților, sunt prezentate în subcapitolul 6.4.4. (Corelație între natura surfactantului și materialul de electrod).

### 6.4.3. Influența pH-ului

Dizolvarea aluminiului în prezență de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (ES1) a fost practic blocată indiferent de pH (Figurile 6.17 – 6.19). Adăugarea de NaCl în concentrație de 0,01 M (ES2) a schimbat complet alura curbelor de polarizare. La potențiale mai mari de +0,5 V s-a observat creșterea semnificativă a curenților anodici. Această creștere a fost mai mare la pH 4 și pH 9 (Figurile 6.16 și 6.17).

Rezultatele care relevă influența pH-ului sunt în acord cu descrierea comportării aluminiului din punct de vedere termodinamic în sistemul aluminiu – apă, dată de diagrama Pourbaix [106]. Conform acestei diagrame aluminiul poate fi pasivat în mediu neutru și poate fi activ în mediu acid și alcalin. Pe curbele din Figura 6.16 s-a observat o activare mai slabă la pH 7.

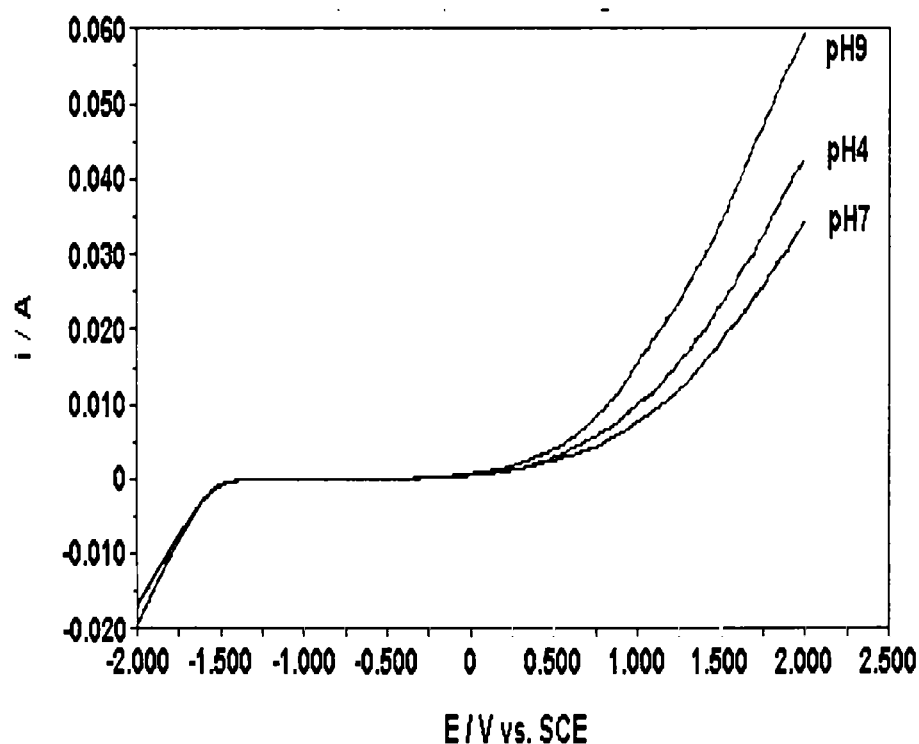


Fig. 6.16. Dependențe curent - potențial pentru un electrod de aluminiu la 0,02 V/s în prezența ES2 și la diferite pH-uri (voltametrie liniară cu integrarea curentului).

În mod similar, alte experimentele au urmărit influența pH-ului asupra comportării electrodului de oțel slab aliat în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (ES1). Curbele de polarizare s-au trasat la 0,02 V/s iar rezultatele sunt prezentate comparativ cu comportarea electrodului de aluminiu în aceleași condiții experimentale (Fig. 6.17 - 6.19).



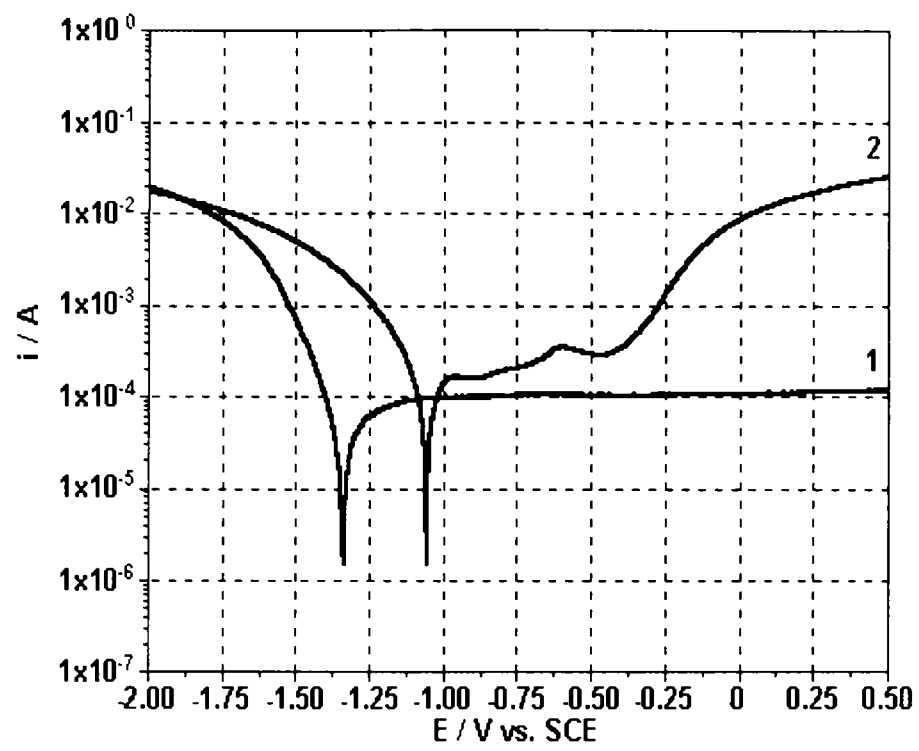


Fig. 6.17. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrozii de aluminiu (1) și oțel slab aliat (2) la 0,02 V/s în prezența ES1, pH 4.0.

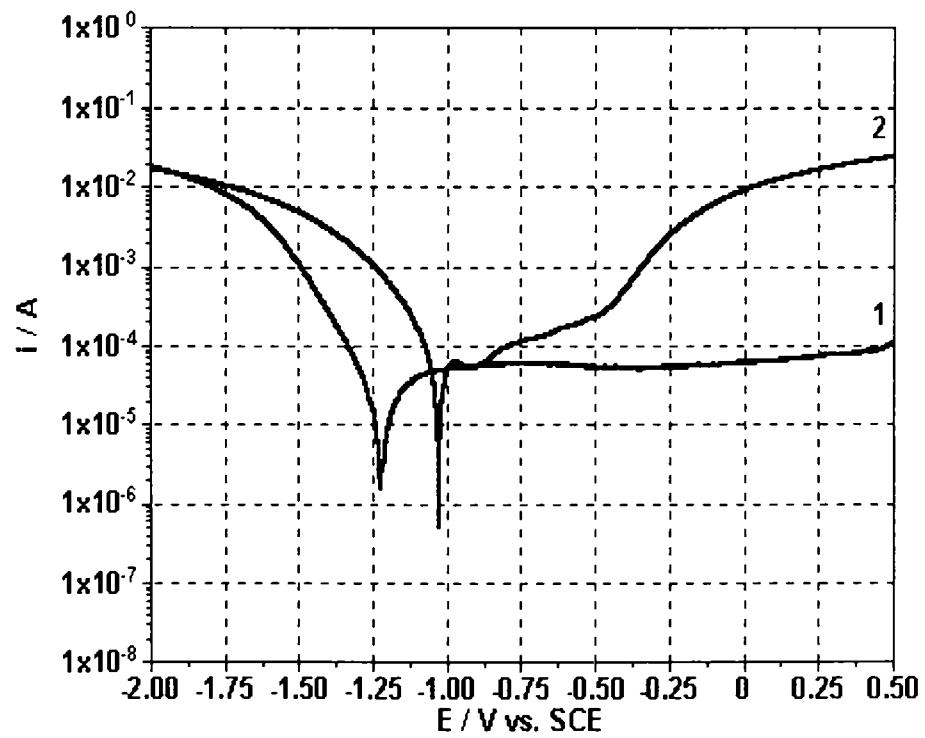


Fig. 6.18. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrozii de aluminiu (1) și oțel slab aliat (2) la 0,02 V/s în prezența ES1, pH 7.0.

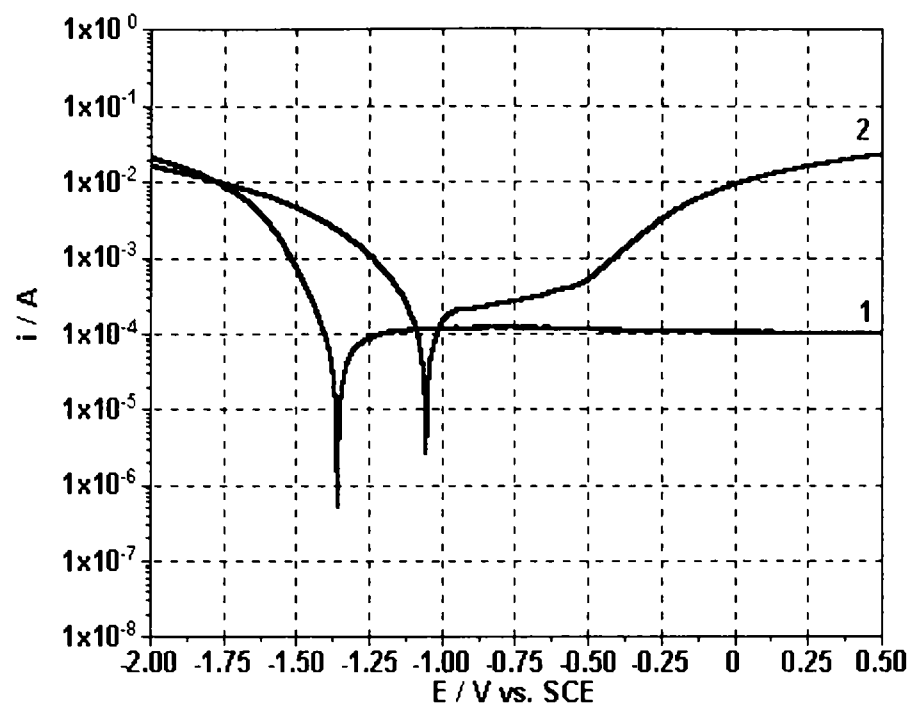


Fig. 6.19. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrozii de aluminiu (1) și oțel slab aliat (2) la 0,02 V/s în prezența ES1, pH 9.0.

Dacă aluminiul a fost pasivat în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M pe un interval larg de potențial și indiferent de pH, comportarea electrodului de oțel slab aliat a fost complet diferită. La toate pH-urile studiate s-a observat apariția unui sector de pasivare corespunzător domeniului de potențial între -1 V și -0,5 V, după care stratul de oxid a fost străpuns și dizolvarea fierului a decurs activ. Pe ramura catodică, curenții înregistrați au fost net superiori în comparație cu situația electrodului de aluminiu. Poziția potențialului de trecere prin zero nu a fost afectată de variația pH-ului și s-a situat în apropierea valorii de -1 V.

Influența pH-ului pentru comportarea electrodului de oțel slab aliat în prezență de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M cu adăug de  $\text{NaCl}$  0,01 M (ES2) este redată în Figurile 6.20 – 6.22. Curbele de polarizare sunt prezentate comparativ cu electrodul de aluminiu în aceleași condiții experimentale, și cu electrodul de oțel slab aliat în prezență doar de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (ES1).

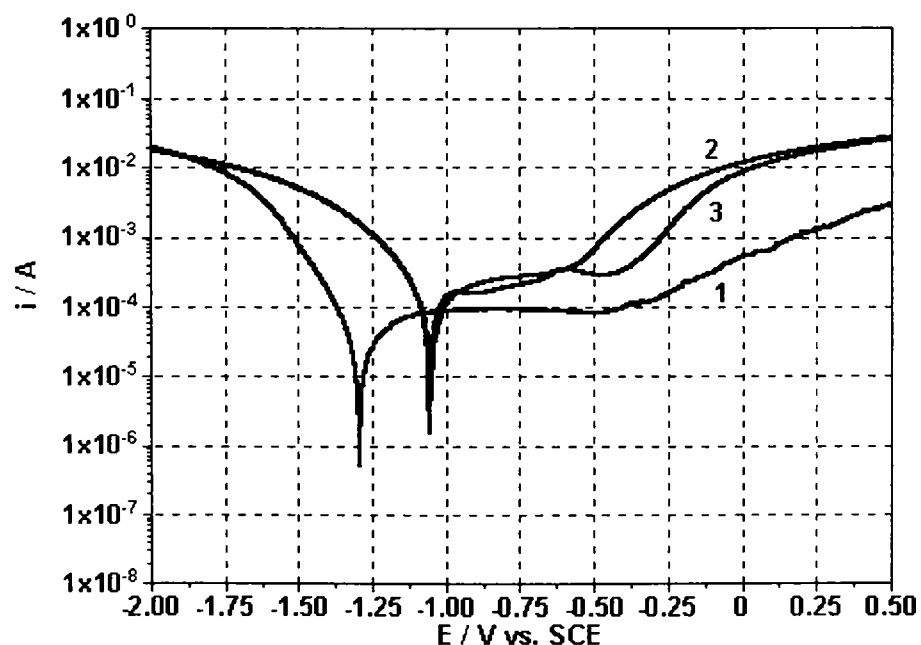


Fig. 6.20. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrozii de aluminiu (1) și oțel slab aliat (2) la 0,02 V/s în prezența ES2 și oțel slab aliat (3) în prezența ES1, pH 4.0.

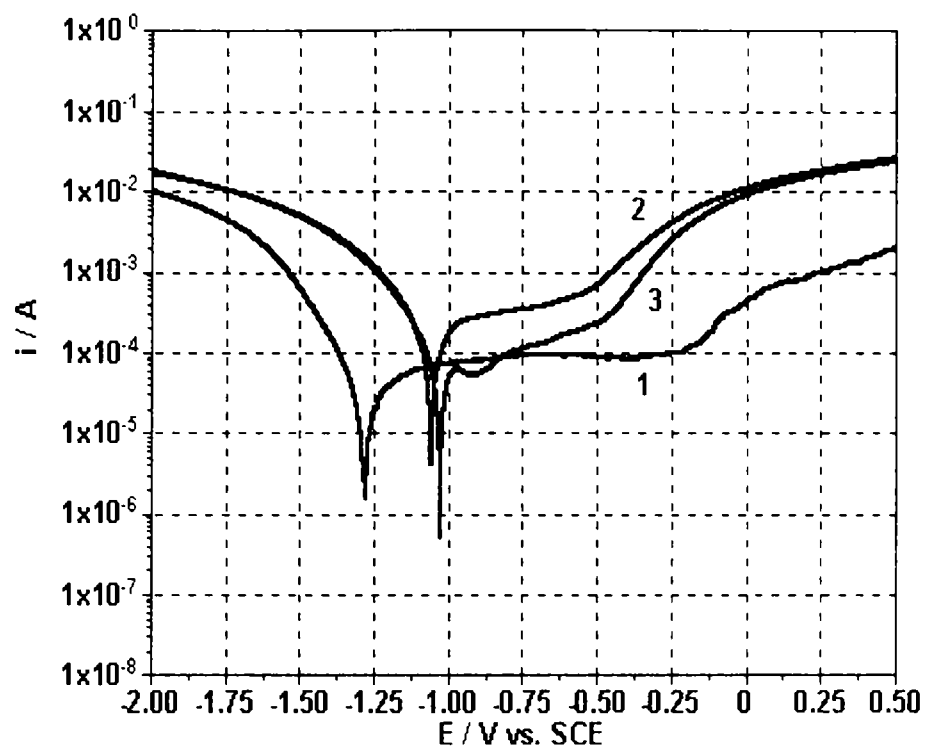


Fig. 6.21. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrozii de aluminiu (1) și oțel slab aliat (2) la 0,02 V/s în prezența ES2 și oțel slab aliat (3) în prezența ES1, pH 7,0.

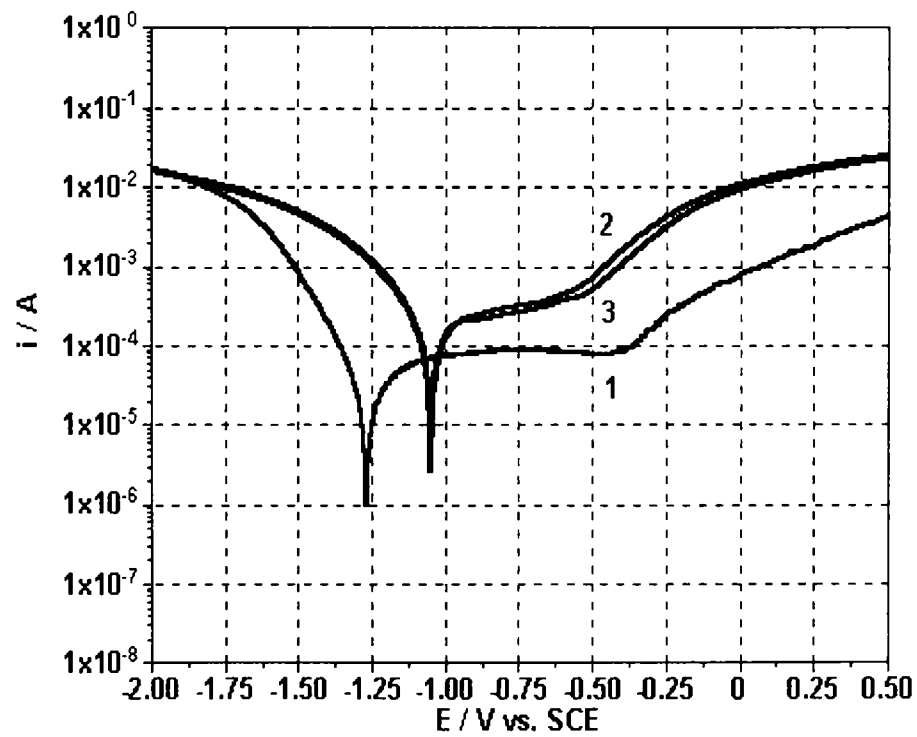


Fig. 6.22. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrozii de aluminiu (1) și oțel slab aliat (2) la 0,02 V/s în prezența ES2 și oțel slab aliat (3) în prezența ES1, pH 9,0.

Efectul activator al clorurii s-a manifestat diferențiat mai ales la pH 7,0. În toate situațiile de pH, dizolvarea electrodului de oțel slab aliat a fost mult mai activă decât dizolvarea anodului de aluminiu. Procesele catodice nu au fost influențate de prezența clorurii.

Alte date privind influența pH-ului, cu referire la comportarea electrozilor în prezența surfactanților, sunt prezentate în subcapitolul 6.4.4 (Corelație între natura surfactantului și materialul de electrod).

#### 6.4.4. Corelație între natura surfactantului și materialul de electrod

Pentru surfactantul linear alchilbenzen sulfonat de sodiu (LABS), interacțiunea sa cu electrodul de aluminiu este redată prin curbele de polarizare din Figura 6.23 [276].

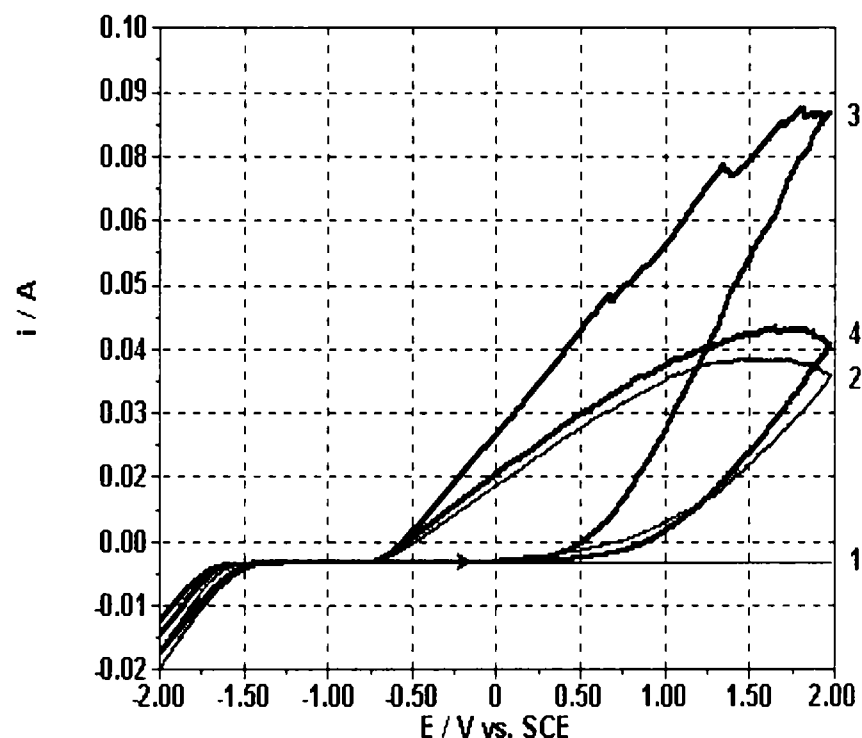


Fig. 6.23. Curbe de polarizare potențiodinamice (voltametrie ciclică) pentru electrodul de aluminiu la 0,02 V/s în prezența ES1 (1); ES2 (2); LABS 0.5 g/L + ES2 (3) și LABS 1.5 g/L + ES2 (4); pH 4.0.

Alura curbelor nu s-a schimbat esențial în prezența surfactantului LABS. Voltamogramele ciclice din Figura 6.23 în absența și prezența surfactantului au evidențiat din nou rolul de activator al ionului de clorură. Chiar și în prezența surfactantului nota dominantă a fost imprimată de comportarea intrinsecă a electrodului.

Forma curbelor de polarizare nu s-a schimbat esențial nici în prezența lauril eter sulfatului de amoniu (ALES) (Figura 6.24) [277]. Singura diferență observată a fost un palier mai scurt pentru domeniul de pasivare corespunzător  $E_1$ - $E_2$  de pe curba 1. Acel aspect a putut fi corelat cu diferența manifestată pe ramura catodică privită ca și curbă rezultantă (dizolvare de aluminiu și degajare de hidrogen) [120]. Și în acest caz s-a observat un domeniu mai extins al descărcării hidrogenului și potențial de trecere prin zero mai pozitiv pentru viteza de baleiaj cea mai mică.

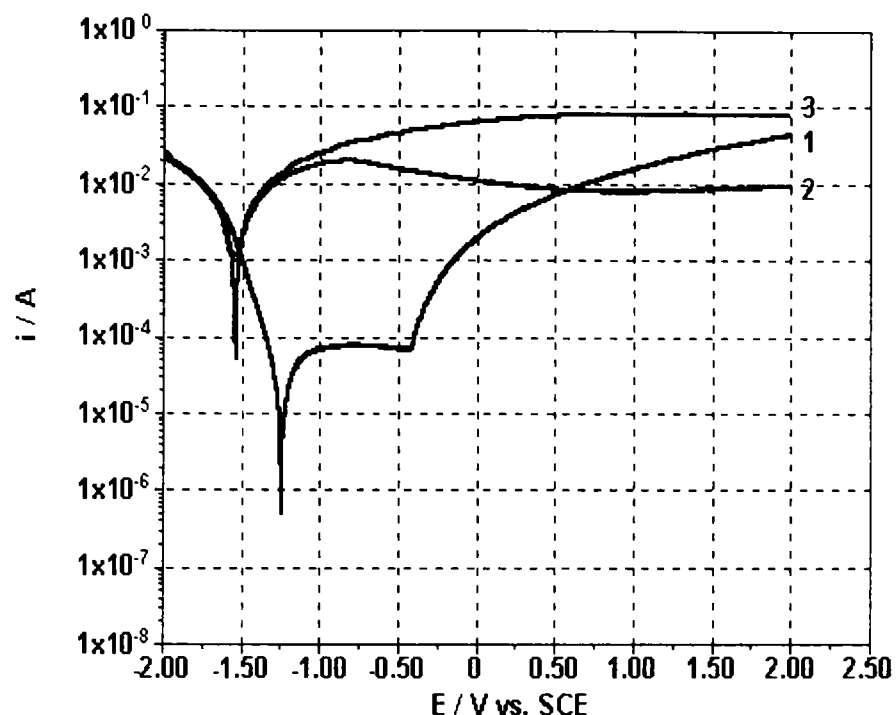


Fig. 6.24. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența ALES 0,1 g/L + ES2 la pH 7,5: (1) 0,02 V/s; (2) 2 V/s; (3) 20 V/s.

În prezența surfactantului clorură de trimetil alchil amoniu (TMAC), voltamograma ciclică 1 (Figura 6.25) a relevat o activare suplimentară și remanentă pe ramura înapoi la baleierea domeniului de potențial cu 0,02 V/s. În aceste condiții, s-a atins timpul de inducție necesar pentru ruperea filmului superficial, a crescut rugozitatea suprafeței electrodului și a fost timp suficient pentru difuziunea speciilor generate anodic. Pe de altă parte, pe ramura înainte la baleierea domeniului de potențial cu 20 V/s, s-a observat creșterea rapidă a curentului urmată de un efect de activare pe ramura înapoi. La 20 V/s, timpul de inducție pentru ruperea filmului a fost prea scurt și densitățile de curent mari au corespuns în principal creșterii filmului superficial și unei încărcări capacitive [277].

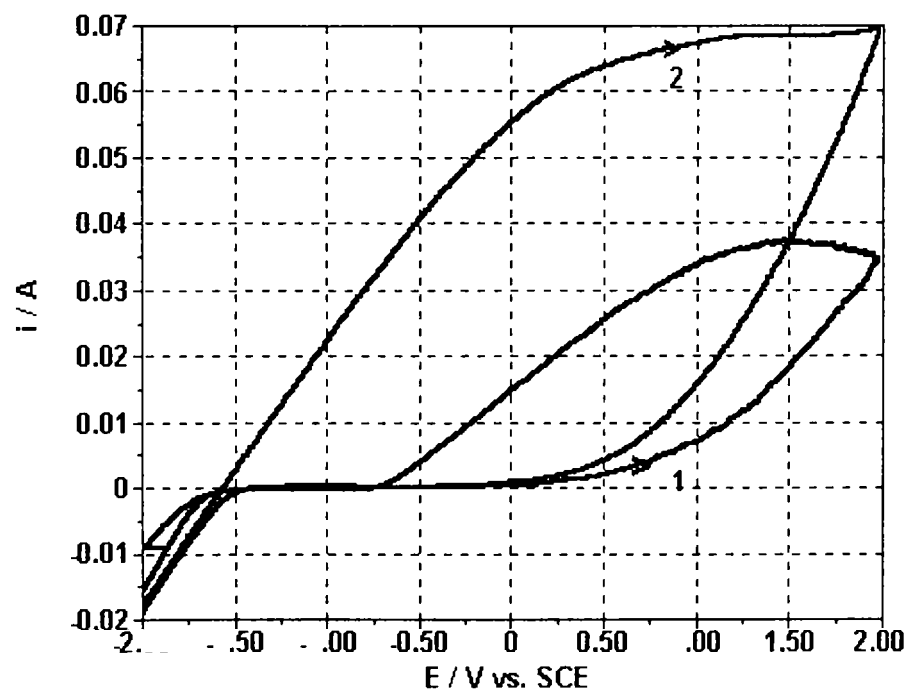


Fig. 6.25. Curbe de polarizare potențiodinamice (voltametrie ciclică) pentru electrodul de aluminiu la 0,02 V/s în prezența TMAC 0,1 g/L + ES2 la pH 7,5: (1) 0,02 V/s; (2) 20 V/s.

În Figurile 6.26 – 6.28 se arată efectul surfactanților ALES, TMAC și AGE (amină grasă etoxilată) în diferite condiții [277].

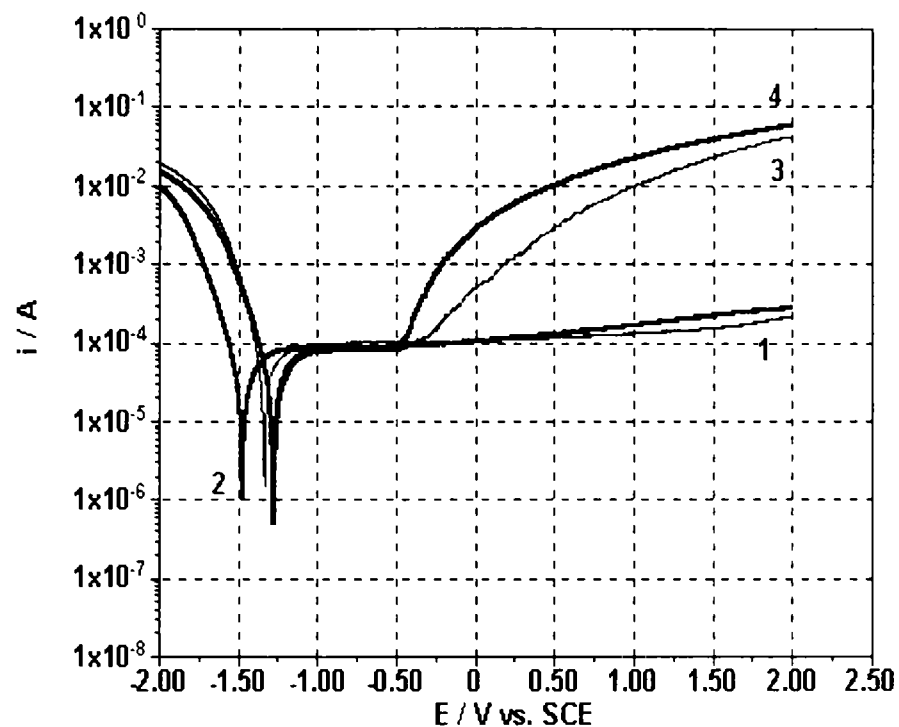


Fig. 6.26. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrodul de aluminiu la 0,02 V/s în prezența (1) ES1; (2) ALES 0,1 g/L + ES1; (3) ES2; (4) ALES 0,1 g/L + ES2; pH 4,0.

O activare anodică mai pronunțată s-a observat pentru ALES și AGE în prezență de clorură (Fig. 6.26 și respectiv 6.28). Procesul catodic rezultat a fost mai activ la pH 4 în prezență de ALES și sulfat de sodiu decât în situația de adaos de clorură de sodiu în concentrație mică. La pH 7, electrolit suport sulfat de sodiu și adaos de clorură de sodiu, procesul catodic rezultat a fost ușor inhibat în prezența surfactanților studiați (Figurile 6.27 și 6.28).

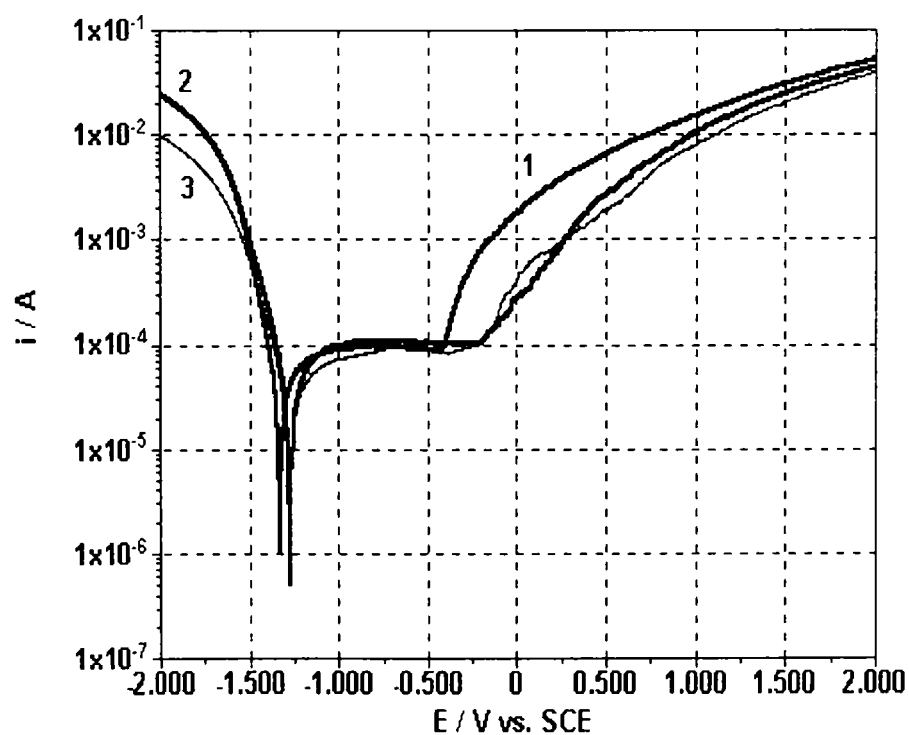


Fig. 6.27. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrodul de aluminiu la 0,02 V/s în prezența (1) ALES 0,1 g/L + ES2; (2) TMAC 0,1 g/L + ES2; (3) ES2; pH 7,5.

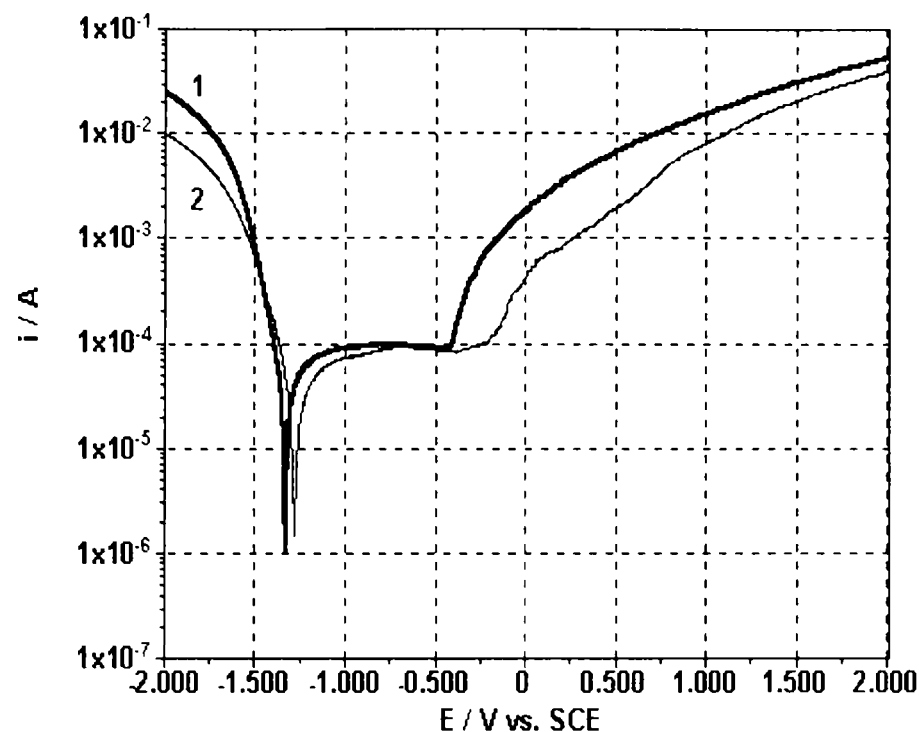


Fig. 6.28. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrodul de aluminiu la 0,02 V/s în prezența (1) AGE 0,1 g/L + ES2; (2) ES2; pH 7,5.

Influența nonilfenolilor etoxilați asupra comportării electrodului de aluminiu [278] în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  0,01 M (ES2) este prezentată în Fig. 6.29. Cea mai pronunțată influență s-a remarcat pentru nonilfenolul cu 16 grupe etoxilate. Toate voltamogramele ciclice au arătat o activare suplimentară și remanentă pe ramura înapoi la 0,02 V/s.

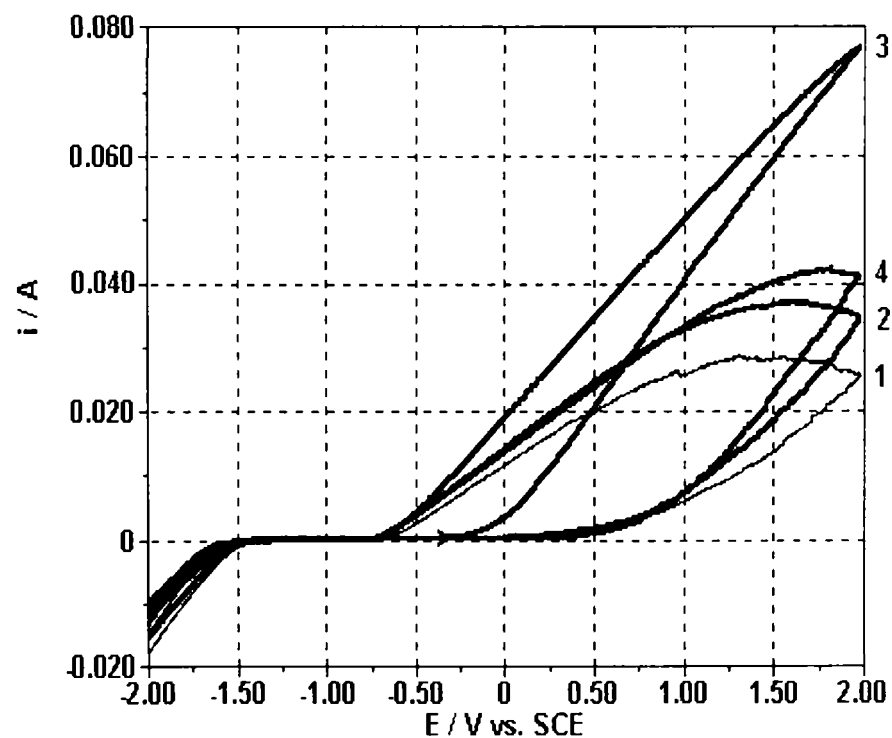


Fig. 6.29. Curbe ciclice de polarizare potențiodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența (1) ES2; (2) NP4EO 0,1 g/L + ES2; (3) NP16EO 0,1 g/L + ES2; (4) NP40EO 0,1 g/L + ES2 la 0.02 V/s; pH 7,0.

Voltamogramele ciclice pentru electrodul de oțel slab aliat au fost aproape identice în prezența nonilfenolilor etoxilați atât în electrolitul suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M cât și în electrolitul suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  0,01 M (Figurile 6.30 și 6.31) [279]. Totuși, în primul electrolit suport, dizolvarea activă a început la un potențial ușor mai pozitiv. Picurile de pe curbele înapoi în intervalul de potențial de la -1.1 la -1.2 V au reflectat posibilă reducere a ionilor de fier din precipitatul format chiar pe suprafața electrodului. Curbele de polarizare nu au relevat asemănarea cu comportarea altor compuși etoxilați studiați în literatură ca și inhibitori de coroziune [280].

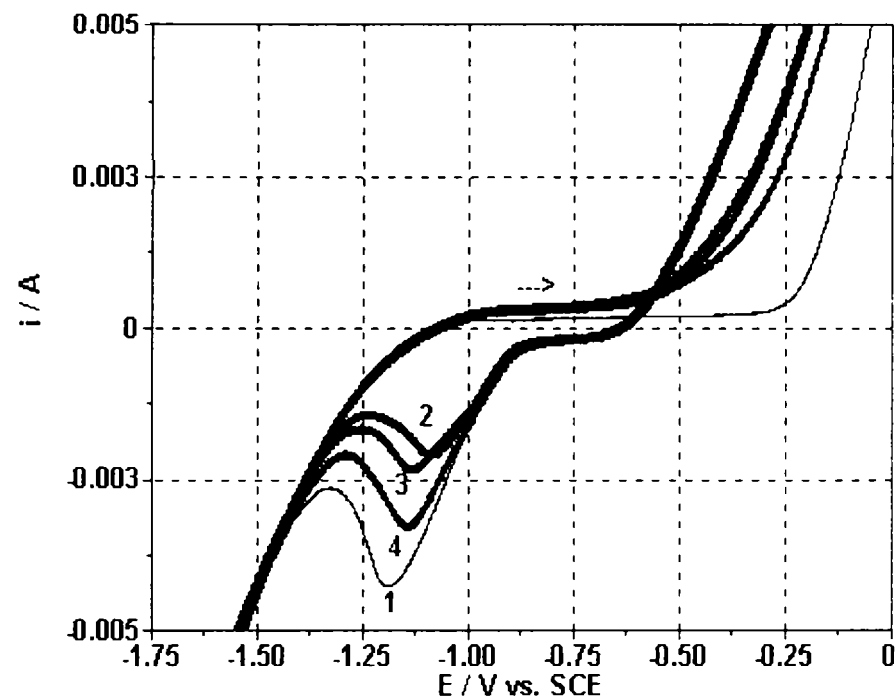


Fig. 6.30. Curbe ciclice de polarizare potențiodinamice pentru electrodul de oțel slab aliat în prezența (1) ES1; (2) NP4EO 0,1 g/L + ES1; (3) NP16EO 0,1 g/L + ES1; (4) NP40EO 0,1 g/L + ES1; la 0,02 V/s; pH 7,0.

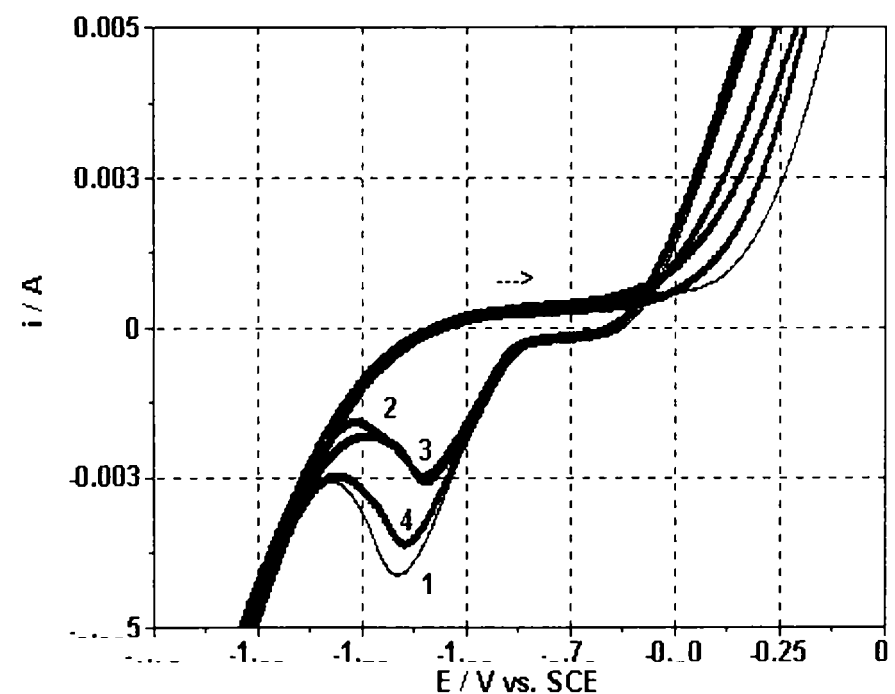


Fig. 6.31. Curbe ciclice de polarizare potențiodinamice pentru electrodul de oțel slab aliat în prezența (1) ES2; (2) NP4EO 0,1 g/L + ES2; (3) NP16EO 0,1 g/L + ES2; (4) NP40EO 0,1 g/L + ES2; la 0,02 V/s; pH 7,0.



Comportarea la polarizare a unui electrod de fier pur în prezența de surfactantului lauril eter sulfatului de amoniu (ALES) și electrolitul suport  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (ES1) este redată în Figura. 6.32. Se observă o mărire a curentului critic de pasivare când surfactantul a fost adăugat soluției de electrolit suport formată în exclusivitate din sulfat de sodiu. Acest efect s-ar putea datora unei umectări și curățiri mai bune a suprafeței electrodului de fier pur în prezența lauril eter sulfatului de amoniu.

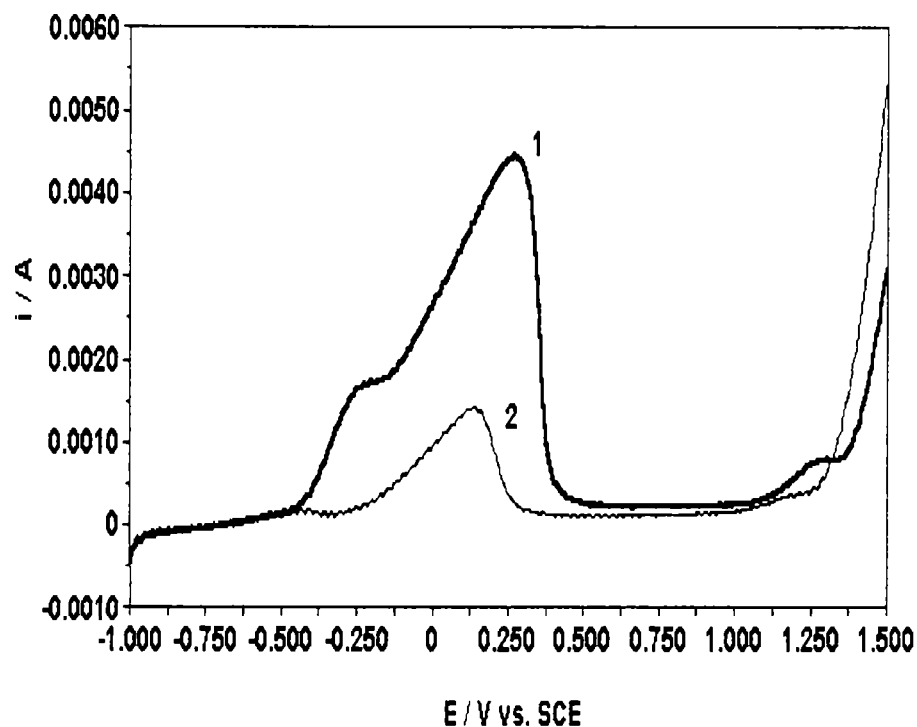


Fig. 6.32. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrodul de fier pur în prezența (1) ALES 0,1 g/L + ES1; (2) ES1; pH 4,0.

Pentru toți surfactanții luați în studiu, a fost destul de dificil de a corela natura surfactantului cu efectele observate. Totuși, implicarea surfactantului în procesul de electrod se poate discuta ca și efect de umectare la potențial controlat, adsorbție sau interacțiune cu speciile ionice generate electrochimic și schimbarea pH-ului chiar pe suprafața electrodului. La viteze de baleiaj relativ mari nu mai este posibilă surprinderea etapelor de activare, respectiv inhibare, care ar putea fi corelate cu etapa de adsorbție.

## 6.5. Curbe de polarizare în condiții galvanodinamice

Datele de polarizare galvanodinamică au fost necesare pentru o abordare mai adecvată a condițiilor de lucru galvanostatice din cadrul experimentelor de generare de coagulanți. Rezultate experimentale comparabile și reproductibile s-au putut obține printr-o prepolarizare catodică urmată de baleiaj galvanodinamic de la  $-0,020$  A la  $+0,020$  A. Aceste valori au corespuns densităților de curent convențional considerate ca practice pentru generarea *in situ* de coagulanți în celula de electrocoagulare [276,277,279,281,282].

### 6.5.1. Influența vitezei de baleiaj

Figura 6.33 arată influența vitezei de baleiaj asupra blocării prin film superficial în domeniul anodic, care sunt caracteristice electrodului de aluminiu în prezența ionului de clorură. Prepolarizarea catodică a generat hidrogen și de asemenea ioni  $\text{OH}^-$ , care au interacționat apoi cu speciile ionice de aluminiu generate anodic. Durata de difuziune, formarea stratului superficial și ruperea sa s-au corelat cu viteza de baleiaj. La viteze de baleiaj mai mari și intermediare s-au observat limitări ale procesului anodic. Astfel, la viteza cea mai mare (curba 1) s-a manifestat o ușoară limitare anodică, în timp ce la o viteză de baleiaj intermediară (curba 2) procesul de limitare s-a manifestat pe întreg domeniul de potențial. La viteza de baleiaj cea mai mică ( $0,0001$  A/s, curba 3) s-au creat condiții pentru formarea filmului superficial, dar au fost satisfăcute și condițiile de inducere a activării și difuziunii produșilor anodici. Din acest motiv, viteza de baleiaj de  $0,0001$  A/s a fost aleasă pentru măsurătorile efectuate în continuare [277]. Fără prepolarizare catodică controlată, formarea stratului superficial ar fi avut loc la întâmplare.

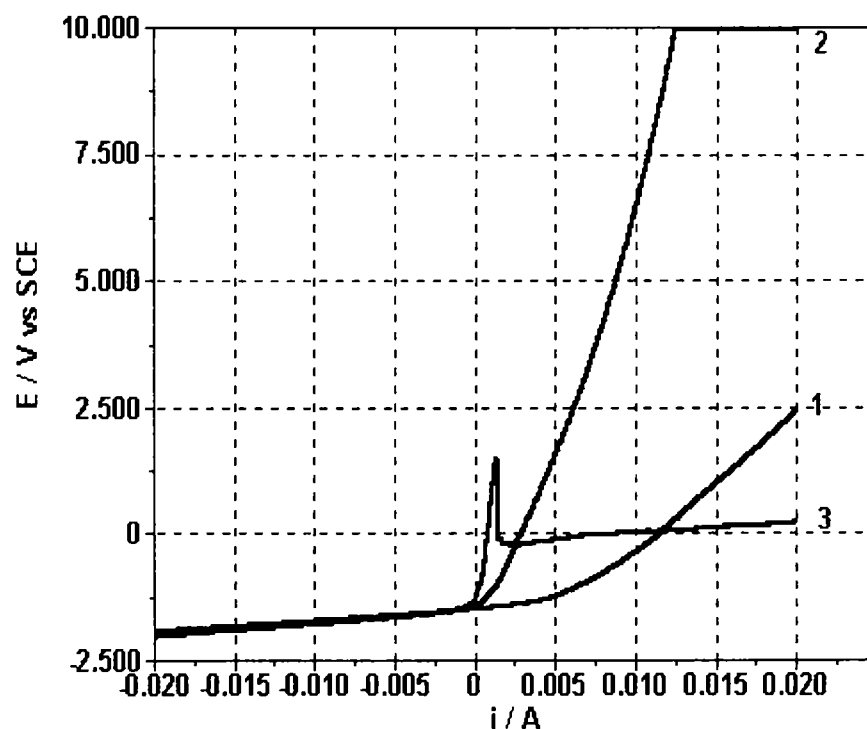


Fig. 6.33. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența ES2 la (1)  $0,01$  A/s; (2)  $0,001$  A/s; (3)  $0,0001$  A/s; pH 7,5.

Alte date privind influența vitezei de baleiaj, cu referire la comportarea electrozilor în prezența surfactanților, sunt prezentate în subcapitolul 6.5.3 (Influența naturii surfactantului).

### 6.5.2. Influența pH-ului

Figura 6.34 prezintă influența pH-ului asupra proceselor catodice și anodice în prezența  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M (ES1) pentru electrozii de aluminiu și oțel slab aliat în varianta polarizării galvanodinamice. Efectul pH-ului asupra ramurilor catodice și anodice ale curbelor în prezența  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M pentru electrozii de aluminiu și oțel slab aliat în varianta polarizării galvanodinamice a fost practic neînsemnat. Indiferent de pH, electrodul de aluminiu a rămas pasiv în domeniul anodic, iar electrodul de oțel slab aliat a fost la fel de activ.

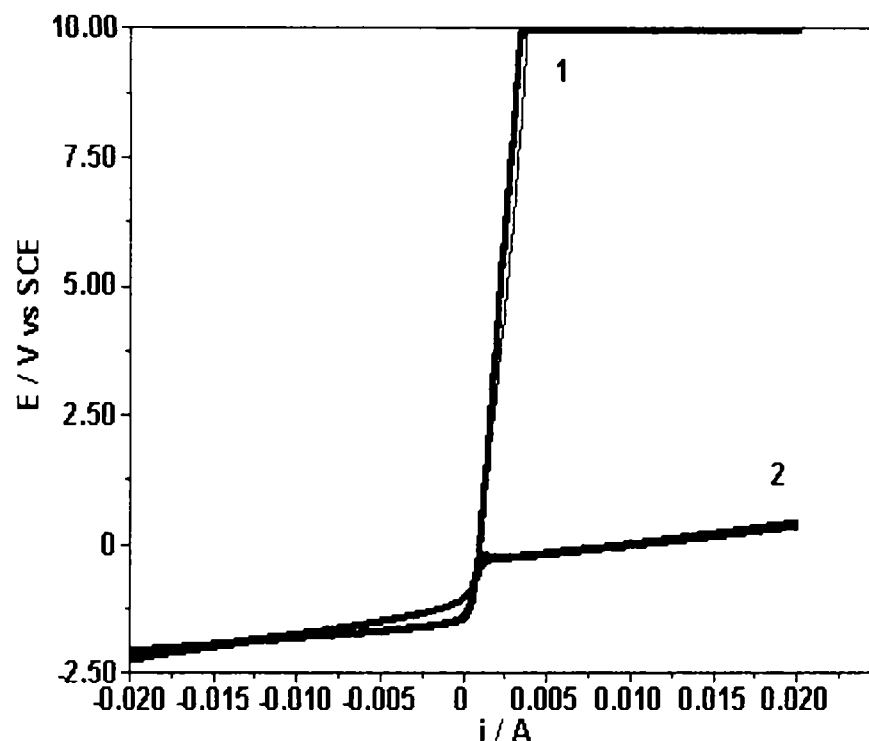


Fig. 6.34. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de aluminiu (1) și oțel slab aliat (2) la 0,0001 A/s în prezența ES1, pH 4,0 - 9,0.

În cazul adausului de  $\text{NaCl}$  0,01 M (ES2), influența pH-ului este redată în Figurile 6.35 și 6.36. În domeniul densităților de curent catodice degajarea hidrogenului s-a făcut cu o supratensiune mai mică pe oțel slab aliat decât pe aluminiu, în special la pH 4,0. În domeniul densităților de curent anodice, adausul de clorură de sodiu a determinat o blocare mai puțin accentuată a electrodului de aluminiu, pe când în cazul electrodului de oțel slab aliat efectul a fost neînsemnat indiferent de pH.

Alte date privind influența pH-ului, cu referire la comportarea electrozilor în prezența surfactanților, sunt prezentate în subcapitolul 6.5.3 (Influența naturii surfactantului).

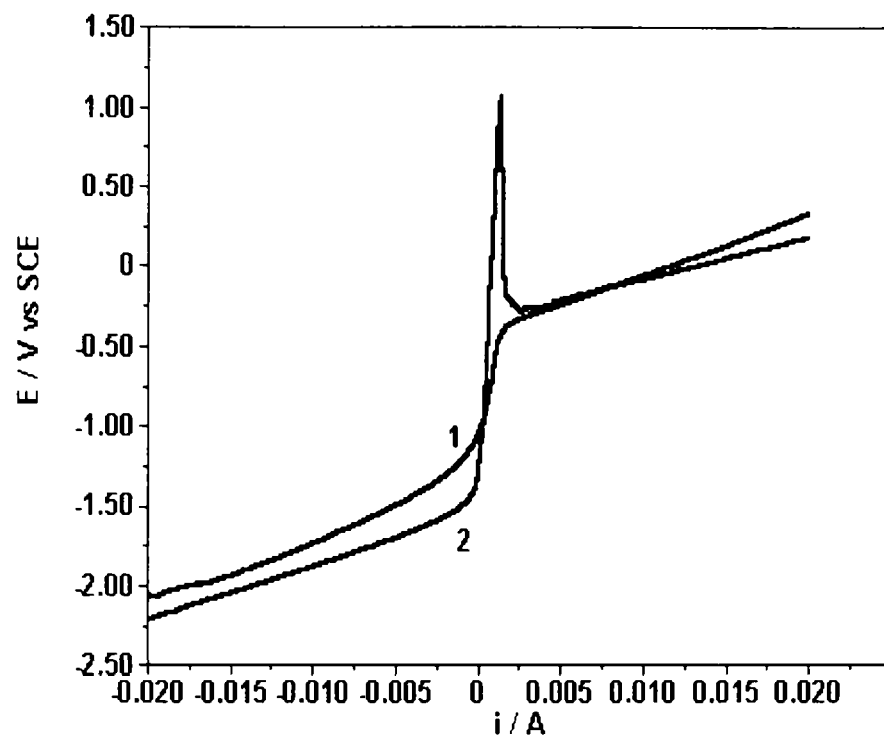


Fig. 6.35. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de aluminiu (1) și oțel slab aliat (2) la 0,0001 A/s în prezența ES2, pH 4,0.

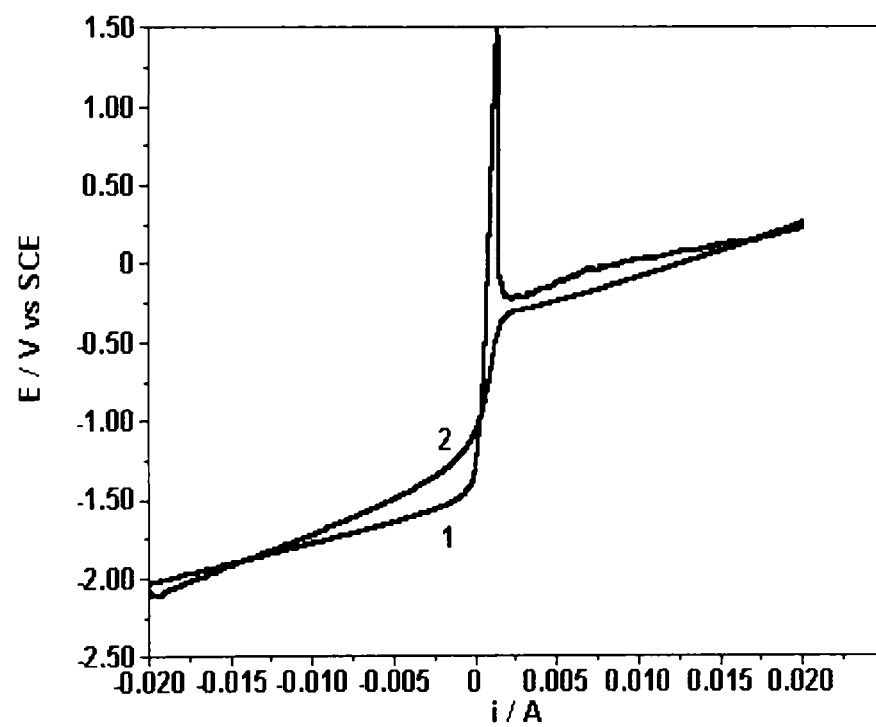


Fig. 6.36. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de aluminiu (1) și oțel slab aliat (2) la 0,0001 A/s în prezența ES2, pH 7,0.

### 6.5.3. Influența naturii surfactantului

Figura 6.37 arată efectul surfactantului linear alchilbenzen sulfonat de sodiu (LABS) și a componentelor anorganici (ES2) la pH 4,0. Formarea stratului superficial a determinat creșterea polarizării. Cea mai pronunțată creștere a fost dată de ionul sulfat. Picurile anodice au fost mai mici în prezența LABS, dar la densități de curent mai mari, curba 4 a corespuns unei creșteri a polarizării. Acest aspect s-a interpretat ca și creștere a grosimii stratului superficial [276].

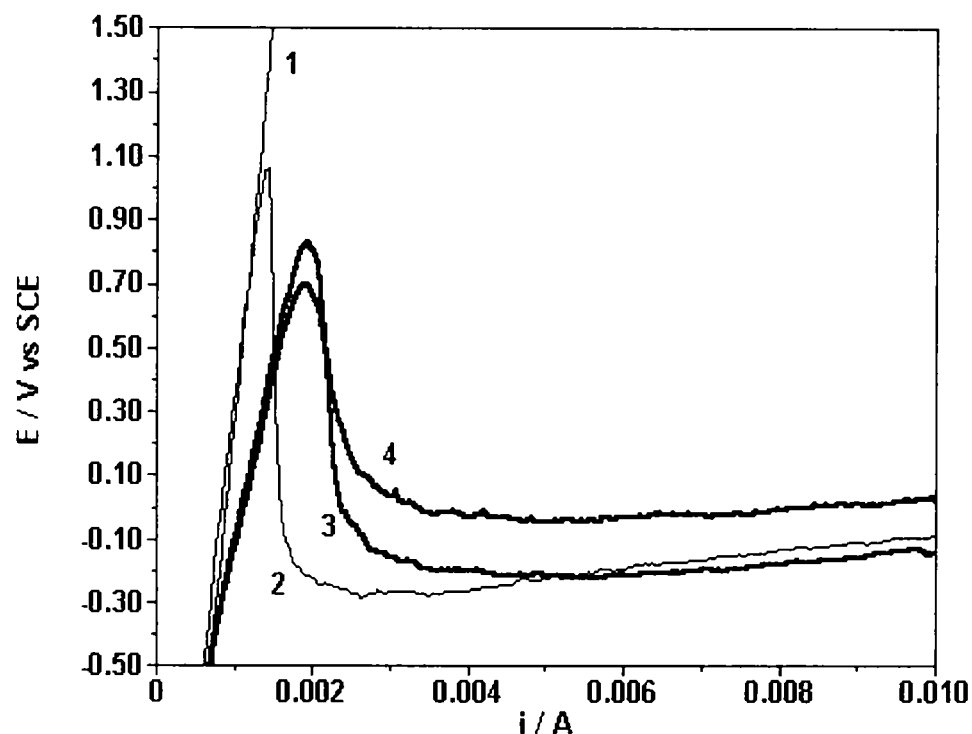


Fig. 6.37. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de aluminiu la 0.0001 A/s în prezența ES1 (1); ES2 (2); LABS 0,5 g/L + ES2 (3); LABS 1,5 g/L + ES2 (4); pH 4,0.

În Figurile 6.38 – 6.40 se arată efectul surfactanților ALES, TMAC și AGE la pH 4,0; 7,5 și 9,0. În toate cazurile, metoda folosită a permis evidențierea unor tendințe caracteristice. În diferite condiții. Similar surfactantului LABS, formarea stratului superficial a determinat creșterea polarizării. Cea mai pronunțată creștere a fost dată de surfactantul neionic AGE [277].

S-au luat în considerare următoarele aspecte: grosimea și porozitatea care au determinat permeabilitatea rezultantă a stratului. Dacă stratul superficial era compact, electrodul ar fi fost polarizat mult mai mult chiar la curenți mici. În situația unui strat superficial gros, dar mai permeabil, polarizarea mai mare s-ar fi atins la curenți mai mari (de exemplu, curba 1 în Figura 6.40). Uneori, mărirea pH-ului a extins domeniul de formare a stratului superficial (de exemplu, Figurile 6.38 și 6.39). Prezența surfactantului AGE corelată cu mărirea pH-ului a determinat creșterea polarizării în domeniul curenților mari. Acest aspect a fost interpretat ca o creștere a grosimii și scăderii permeabilității stratului.

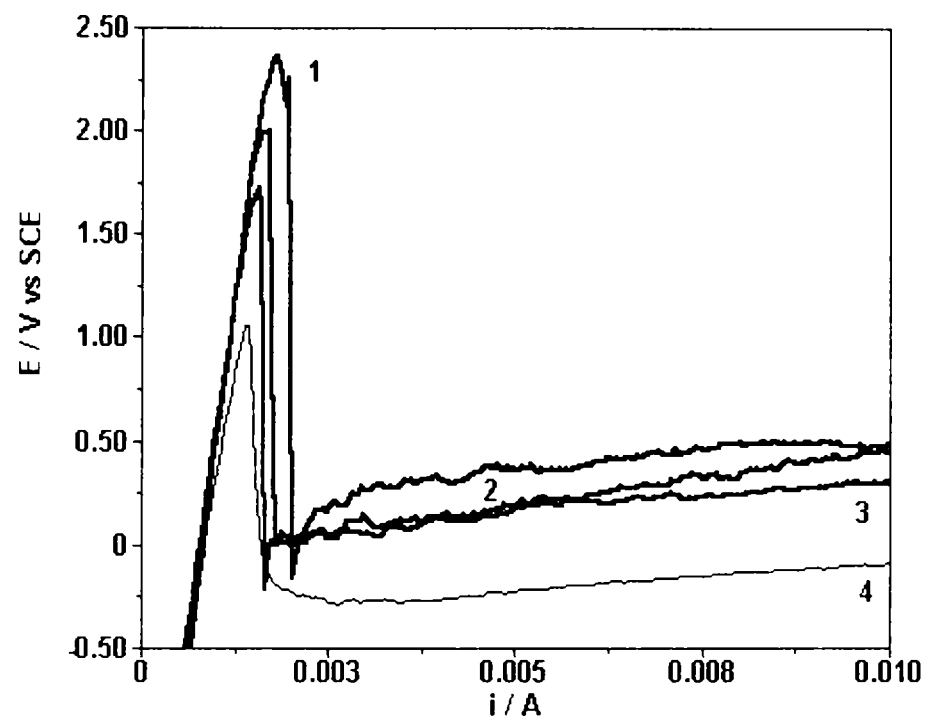


Fig. 6.38. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența (1) AGE 0,1 g/L + ES2; (2) TMAC 0,1 g/L + ES2; (3) ALES 0,1 g/L + ES2; (4) ES2; pH 4,0.

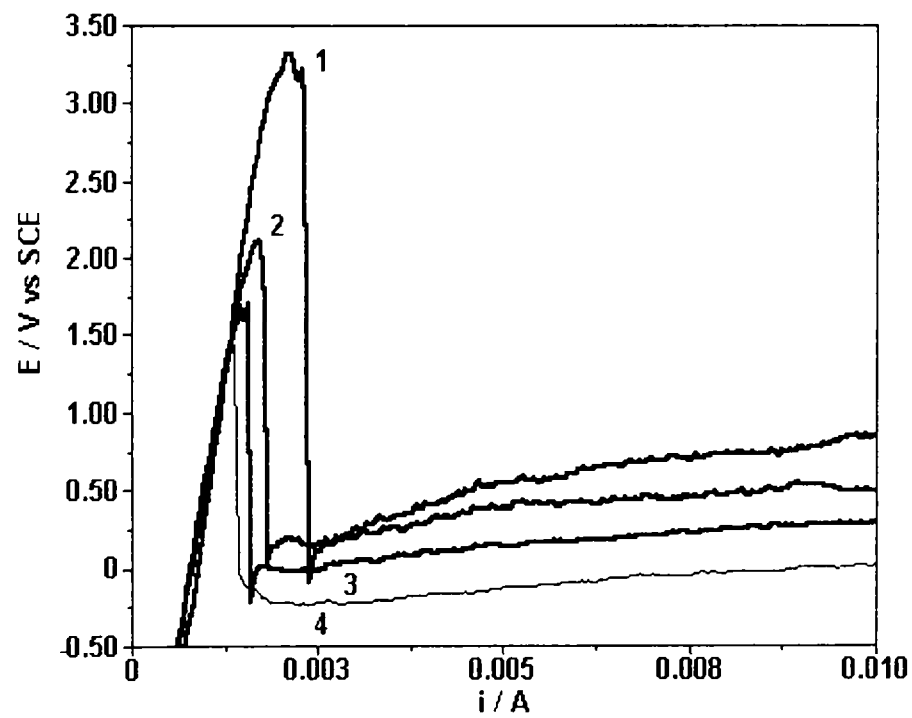


Fig. 6.39. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența (1) AGE 0,1 g/L + ES2; (2) TMAC 0,1 g/L + ES2; (3) ALES 0,1 g/L + ES2; (4) ES2; pH 7,5.

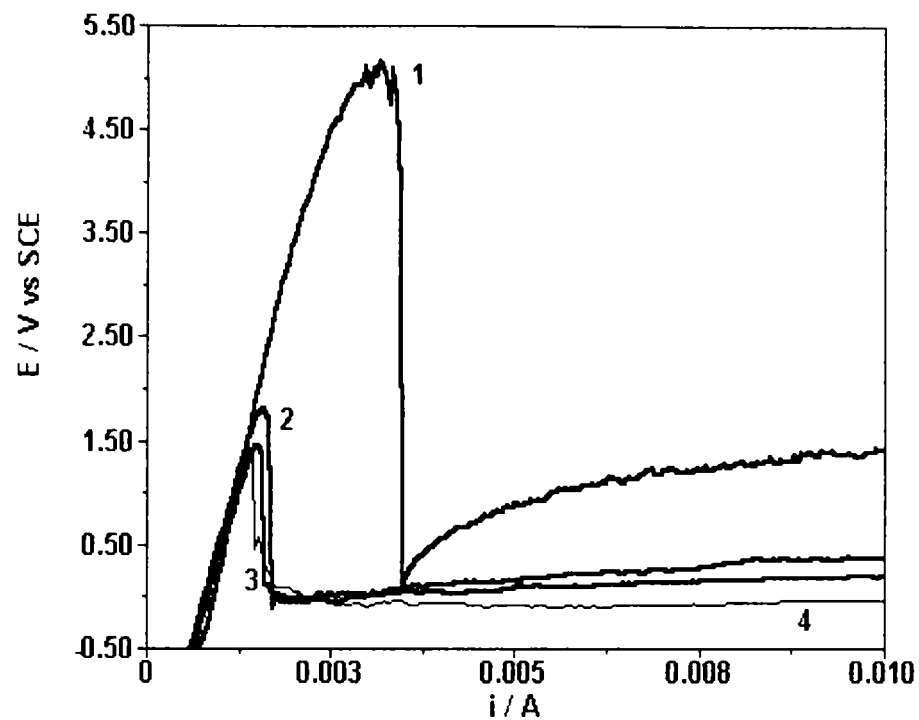


Fig. 6.40. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența (1) AGE 0,1 g/L + ES2; (2) TMAC 0,1 g/L + ES2; (3) ALES 0,1 g/L + ES2; (4) ES2; pH 9,0.

Pentru electrodul de aluminiu, variația pH-ului de la 4 la 9 a condus la o influență diferită a nonilfenolilor etoxilați. Pe măsură ce pH-ul a crescut, polarizarea s-a diminuat mai mult pentru nonilfenolul cu 16 unități de etoxilare și respectiv nonilfenolul cu 40 unități de etoxilare decât pentru cel cu 4 unități de etoxilare [279]. Situația este redată în Fig. 6.41 – 6.43.

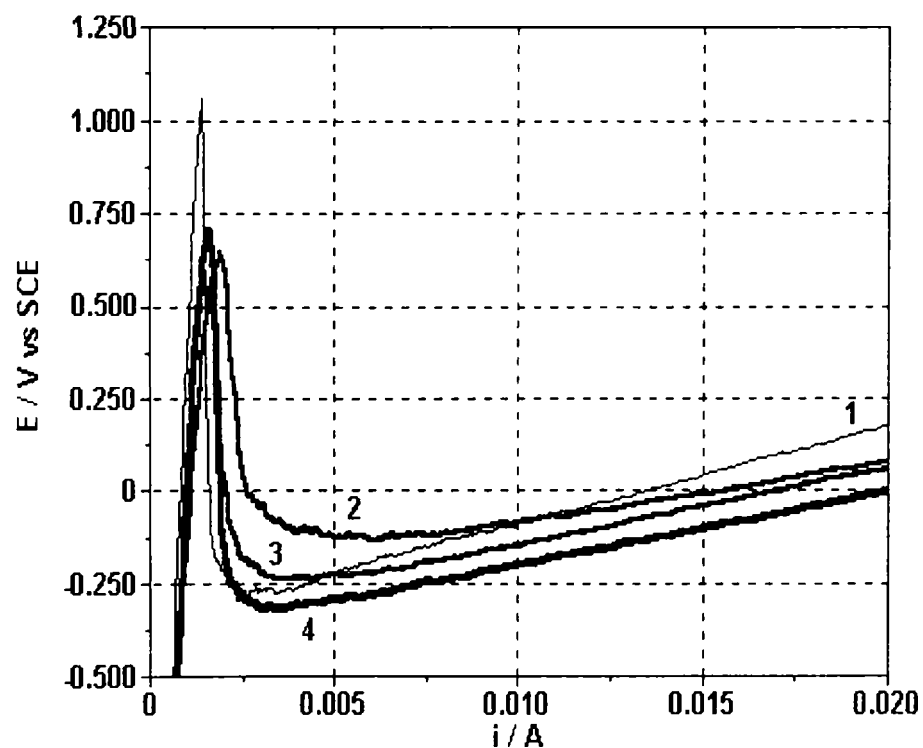


Fig. 6.41. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența (1) ES2; (2) NP4EO 0,1 g/L + ES2; (3) NP16EO 0,1 g/L + ES2; (4) NP40EO 0,1 g/L + ES2; la 0,0001 A/s; pH 4,0.

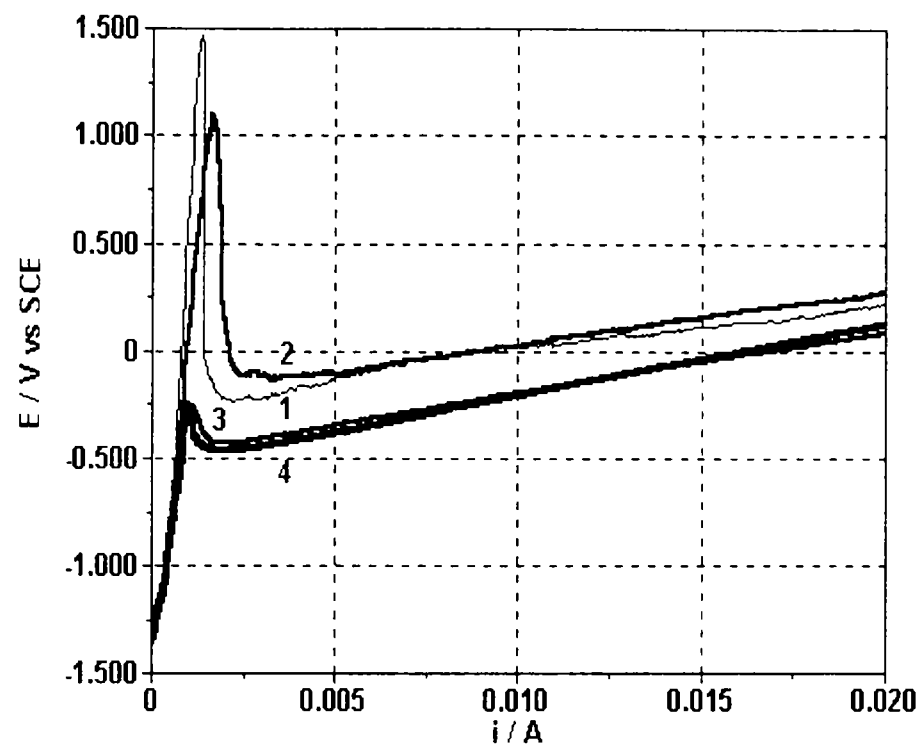


Fig. 6.42. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența (1) ES2; (2) NP4EO 0,1 g/L + ES2; (3) NP16EO 0,1 g/L + ES2; (4) NP40EO 0,1 g/L + ES2; la 0,0001 A/s; pH 7,0.

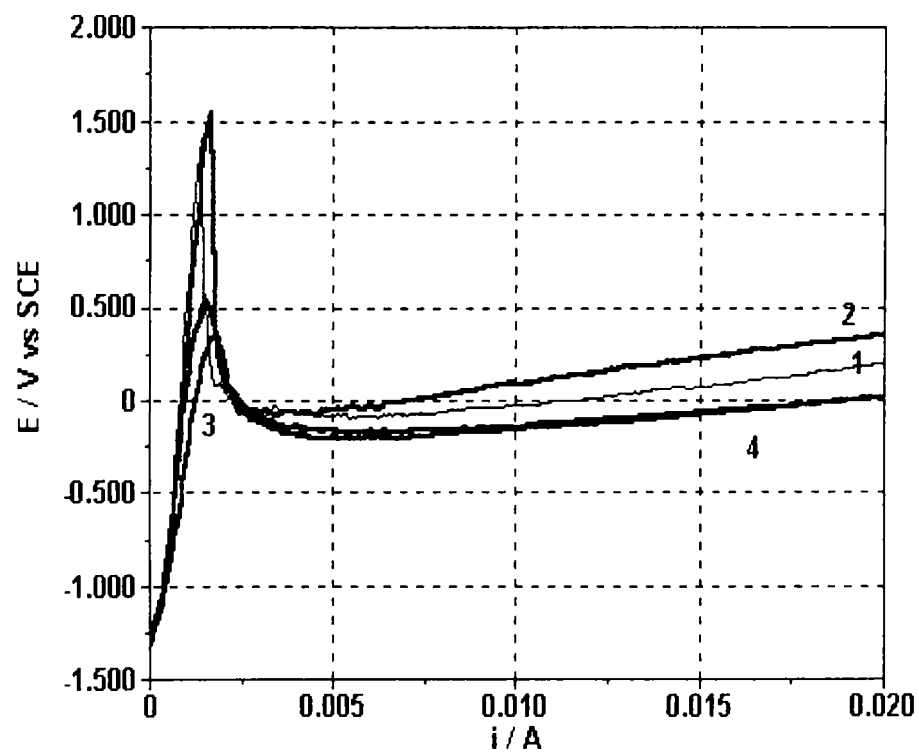


Fig. 6.43. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența (1) ES2; (2) NP4EO 0,1 g/L + ES2; (3) NP16EO 0,1 g/L + ES2; (4) NP40EO 0,1 g/L + ES2; la 0,0001 A/s; pH 9,0.



Din Fig. 6.44 - 6.46 se poate observa că aceeași variație de pH nu a determinat schimbarea pronunțată a polarizării electrodului de oțel slab aliat în funcție de numărul de grupe etoxi. Totuși, polarizarea a fost mai mică în prezența nonilfenolilor etoxilați în comparație cu electrolitul suport până la 0,005 A, sau ca și densitate de curent, până la 50 A/m<sup>2</sup> [279].

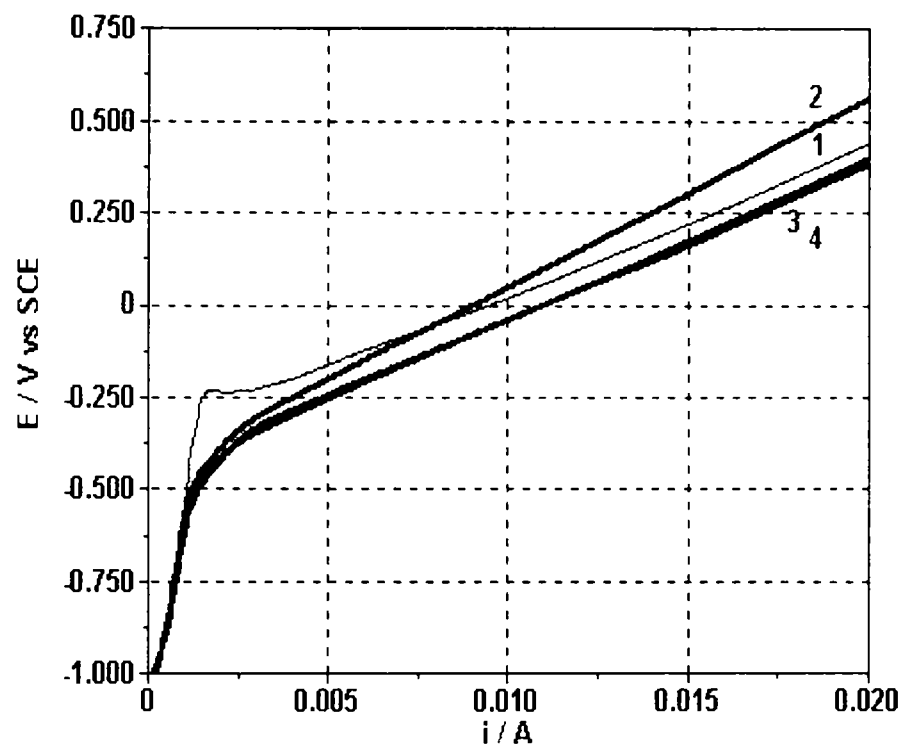


Fig. 6.44. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de oțel slab aliat în prezența (1) ES2; (2) NP4EO 0,1 g/L + ES2; (3) NP16EO 0,1 g/L + ES2; (4) NP40EO 0,1 g/L + ES2; la 0,0001 A/s; pH 4,0.

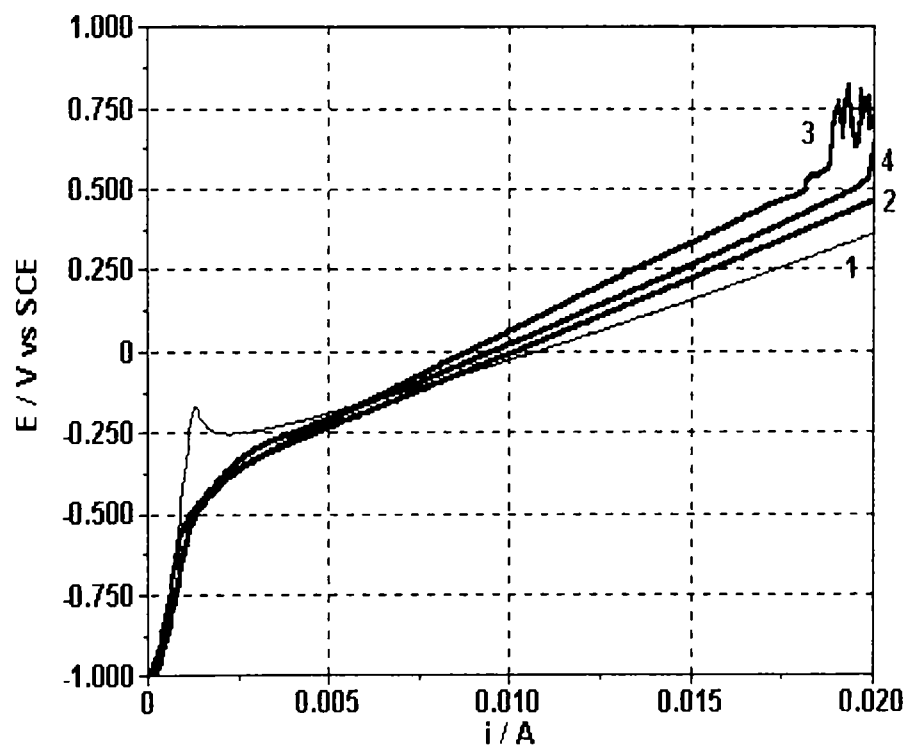


Fig. 6.45. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de oțel slab aliat în prezența (1) ES2; (2) NP4EO 0,1 g/L + ES2; (3) NP16EO 0,1 g/L + ES2; (4) NP40EO 0,1 g/L + ES2; la 0,0001 A/s; pH 7,0.

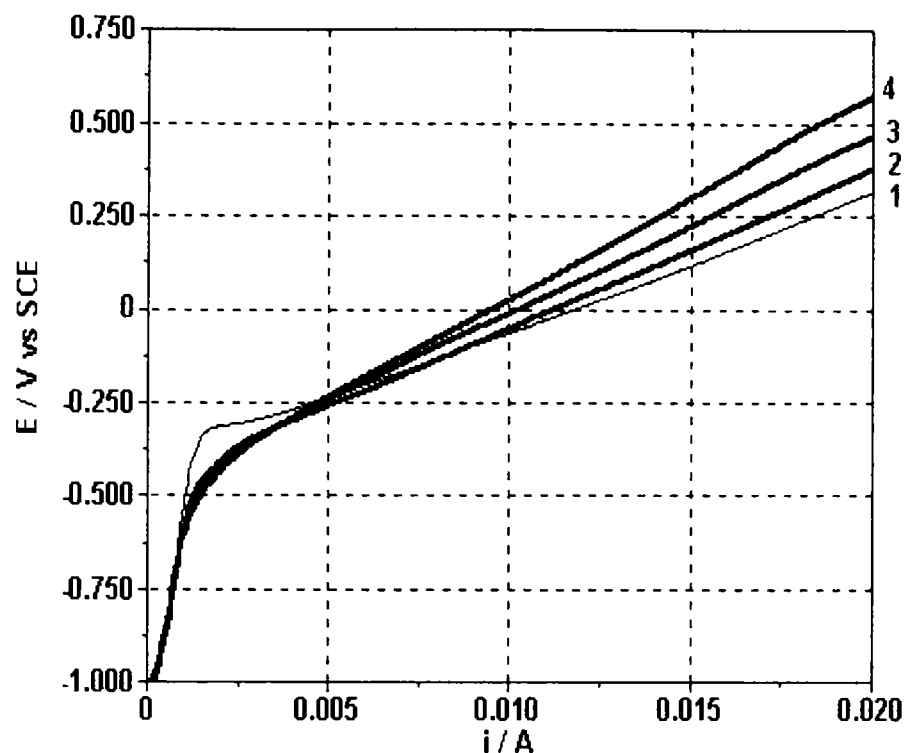


Fig. 6.46. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de oțel slab aliat în prezența (1) ES2; (2) NP4EO 0,1 g/L + ES2; (3) NP16EO 0,1 g/L + ES2; (4) NP40EO 0,1 g/L + ES2; la 0,0001 A/s; pH 9,0.

În Figura 6.47 sunt reprezentate curbele de polarizare pentru electrodul de aluminiu (curbă completă) și respectiv pentru electrodul de oțel inoxidabil (ramura catodică). Curbele permit o evaluare orientativă a tensiunii dintr-o celulă de electrocoagulare pentru generarea electrochimică *in situ* de coagulanți. Astfel, de exemplu, pentru o densitate de curent de 50 A/m<sup>2</sup> tensiunea pe celulă este de 1,9 V în cazul folosirii aluminiului ca și material de electrod, cu 0,3 V mai mare decât în cazul în care catodul ar fi confecționat din oțel inoxidabil.

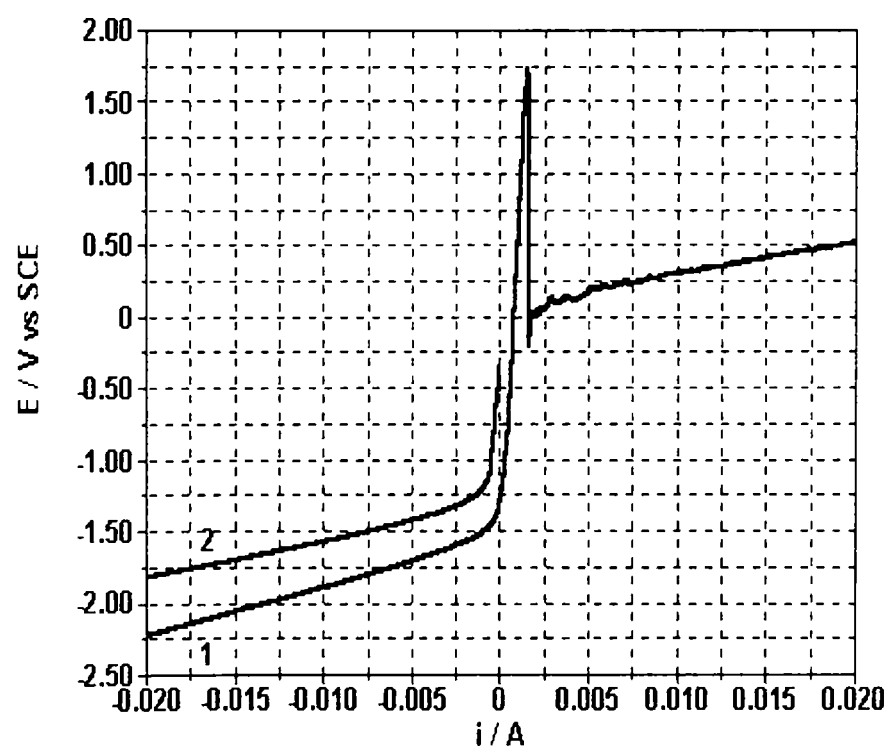


Fig. 6.47. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de aluminiu (1) și electrodul de oțel inoxidabil (2) în prezența ALES 0,1 g/L + ES2; pH 4,0.

Este bine cunoscut că din cauza efectului diferență negativă [111], degajarea hidrogenului nu este diminuată la creșterea polarizării anodice pentru un electrod de aluminiu în prezența clorurii de sodiu. În consecință, posibilitatea oxidării simultane a ionului clorură pe electrodul de aluminiu și, ca rezultat, formarea de compuși clorurați era puțin probabil să aibă loc în domeniul de potențial -0,25 la +0,10 V față de electrodul de referință de calomel (Figurile 6.41 și 6.42), care au corespuns densităților de curent (10 și respectiv 116 A/m<sup>2</sup>) folosite în celulele de electrocoagulare. Valorile potențialului erau mult sub potențialul standard al electrodului Cl/Cl<sub>2</sub> de +1,36 V. Pe electrozii de oțel slab aliat (Figurile 6.44 și 6.45), aceleași densități de curent au împins potențialele spre valori mai negative. Degajarea clorului are loc, chiar pe materiale electrocatalitice (cum ar fi RuO<sub>2</sub> – TiO<sub>2</sub>/Ti) și în prezență de concentrații ridicate de clorură, la potențiale mai mari de +1,0 – 1,1 V față de electrodul de referință de calomel [283]. Domeniul de potențial este net diferit față de cel rezultat din curbele de polarizare galvanodinamice obținute în prezența nonilfenolilor etoxiați.

Din cauza structurii moleculare complicate a nonilfenolilor etoxilați, oxidarea lor anodică directă a fost puțin probabil să se fi întâmplat pe electrozii de aluminiu și oțel slab aliat. Oxidarea anodică directă a fenolului necesită potențiale anodice sensibil ridicate, chiar pentru materiale de electrod cu bune proprietăți electrocatalitice (cum ar fi, spre exemplu, dioxidul de plumb dopat cu bismut [162]) sau cu ferestre de potențial extinse (de exemplu, diamant dopat cu bor [209,211]). Pe de altă parte, compuși fenolici ușor oxidabili (de exemplu, flavonoide utilizate ca și antioxidanți) încep să se oxideze la potențiale cuprinse între 0,15 și 0,35 V față de electrodul de referință de calomel pentru oxidarea lor pe carbon vitros [284], în timp ce potențiale de lucru pe electrozii de aluminiu și oțel slab aliat nu au fost mai mari de 0 V față de același electrod de referință (Figurile 6.42 și 6.45).

## 7. Îndepărtarea surfactanților anionici și cationici prin generare electrochimică de coagulanți

În urma unor cercetări preliminare [281] a rezultat posibilitatea îndepărtării surfactanților din apă printr-o abordare electrochimică. Astfel, pentru soluții conținând acid linar alchil benzensulfonic s-au efectuat experimente de epurare electrochimică, rezultând eficiențe de îndepărtare cuprinse între 50-80% în funcție de densitatea de curent aplicată și cantitatea de electricitate trecută prin celula de lucru.

Ulterior, cercetările s-au aprofundat prin studiul influenței densității de curent, pH-ului, concentrației și naturii surfactanților. Efectele unor astfel de variabile au făcut obiectul lucrărilor [276,277,279,282] și sunt redată în cele ce urmează.

### 7.1. Condiții de lucru: reactivi și soluții - determinarea încărcării organice

Generarea electrochimică de coagulanți s-a realizat *in situ* în soluții apoase de surfactanți anionici: linar alchil benzensulfonat de sodiu și lauril etersulfat de amoniu și respectiv cationic: clorură de trimetil alchil amoniu. Structurile moleculare ale acestor surfactanți sunt redată în subcapitolul 6.2. Simularea unor ape uzate cu surfactanți s-a realizat folosind diferite soluții de surfactanți (produse tehnice de la Romtensid S.A. Timișoara și Rhodia România). Astfel, s-au preparat soluții apoase conținând doar câte un surfactant în concentrații variind între 0,1 și 2,5 g/L, echivalente diferitelor compoziții de ape uzate industriale. Concentrații de 0,1 – 0,5 g/L surfactant în apă sunt întâlnite în apele uzate industriale rezultate de la instalațiile de sinteză a surfactanților. Concentrații mai mari de surfactanți în apă pot fi regăsite în situații de deversări accidentale.

Soluțiile luate în lucru au mai conținut și clorură de sodiu în concentrație de 0,6 g/L. Clorura de sodiu s-a adăugat pentru a asigura dizolvarea activă a anozilor de aluminiu din celulele de electrogenerare și a micșora componenta ohmică (IR) a tensiunii pe celulă. Compozițiile soluțiilor și alte condiții de lucru sunt redată în legendele tabelelor cu rezultatele obținute în urma experimentelor.

Evaluarea îndepărtării surfactanților prin adsorbție pe coagulanți generați electrochimic s-a făcut prin determinarea încărcării organice, exprimată prin consum chimic de oxigen, înainte și după electroliză.

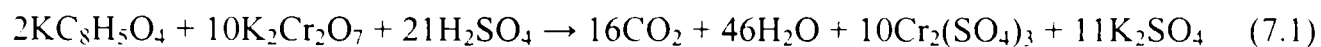
Consumul chimic de oxigen (CCO), sau necesarul chimic de oxigen, reprezintă cantitatea de oxigen necesară pentru oxidarea compușilor organici din apă în condițiile specifice ale agentului de oxidare, temperatură și timp. Cu cât mai mare este valoarea CCO a unei probe de apă uzată, cu atât mai mult oxigen s-ar consuma ipotetic din cursul de apă în care ajunge.

Ca principiu, metoda cu dicromat de potasiu se bazează pe oxidarea substanțelor organice din apă cu dicromat de potasiu în soluție de acid sulfuric (50%, volum) la temperatură de 150 °C timp de 2 ore. Se utilizează sulfat de argint ca și catalizator și se adaugă sulfat de mercur (II) pentru îndepărtarea interferenței dată de prezența clorurilor. Excesul de dicromat se titrează cu soluție standard de sulfat feros și amoniu utilizând complexul ortofenantrolină feroasă ca și indicator [285].

În aceste condiții, majoritatea carbonului organic prezent este transformat în dioxid de carbon, iar hidrogenul în apă. Mai pot fi oxidate și alte elemente prezente. Cu toate acestea, sunt obiecții asupra ceea ce înseamnă oxidare completă când sunt prezenți compuși organici

aromatici sau cu azot. Alte interferențe pot proveni din prezența nitriților, sulfurilor și fierului (II).

Reacția principală în cazul în care se oxidează ftalatul acid de potasiu, ca și exemplu de încărcare organică, este redată prin ecuația 7.1:



În România, determinarea consumului chimic de oxigen prin metoda cu dicromat de potasiu se face în concordanță cu standardul SR ISO 6060 din 1996 [286].

## 7.2. Celule pentru generare electrochimică de coagulanți

Generarea coagulanților, bazați fie pe aluminiu fie pe fier, pentru îndepărtarea surfactanților s-a făcut în celule de electroliză cu electrozi verticali (CEV) și respectiv orizontali (CEO) în diferite condiții de lucru.

În Figura 7.1 este redat aranjamentul experimental pentru celula cu electrozi verticali.

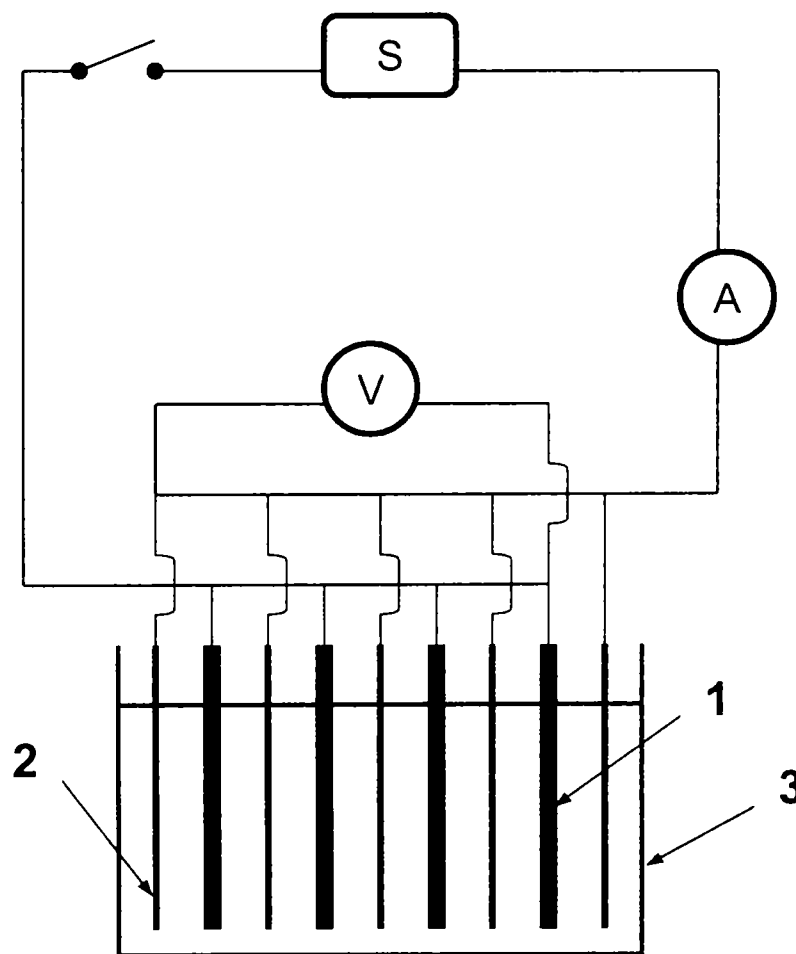


Fig. 7.1. Aranjament experimental pentru generarea *in situ* de coagulanți pentru separarea surfactanților într-o celulă cu electrozi verticali (CEV).

S - sursă stabilizată de curent; A - ampermetru; V - voltmetru; 1 - anodi, plăci de aluminiu și respectiv oțel slab aliat; 2 - catodi, plăci de aluminiu, oțel slab aliat și respectiv oțel inoxidabil; 3 - incintă din plexiglas.

Patru anodi și cinci catodi având suprafețe expuse egale de 300 cm<sup>2</sup> și distanțe între electrozi de 0,5 cm au fost montați într-un aranjament monopolar. În celulă s-au introdus șarje de 0,3 litri de soluție de surfactant și clorură de sodiu. Astfel, raportul suprafață anodică utilă/volum util de celulă a fost de 100 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>;

În varianta anodi și catodi din aluminiu, în Figura 7.2 sunt redată schematic reacțiile care au loc la electrozi și interacțiunile din volumul soluției.

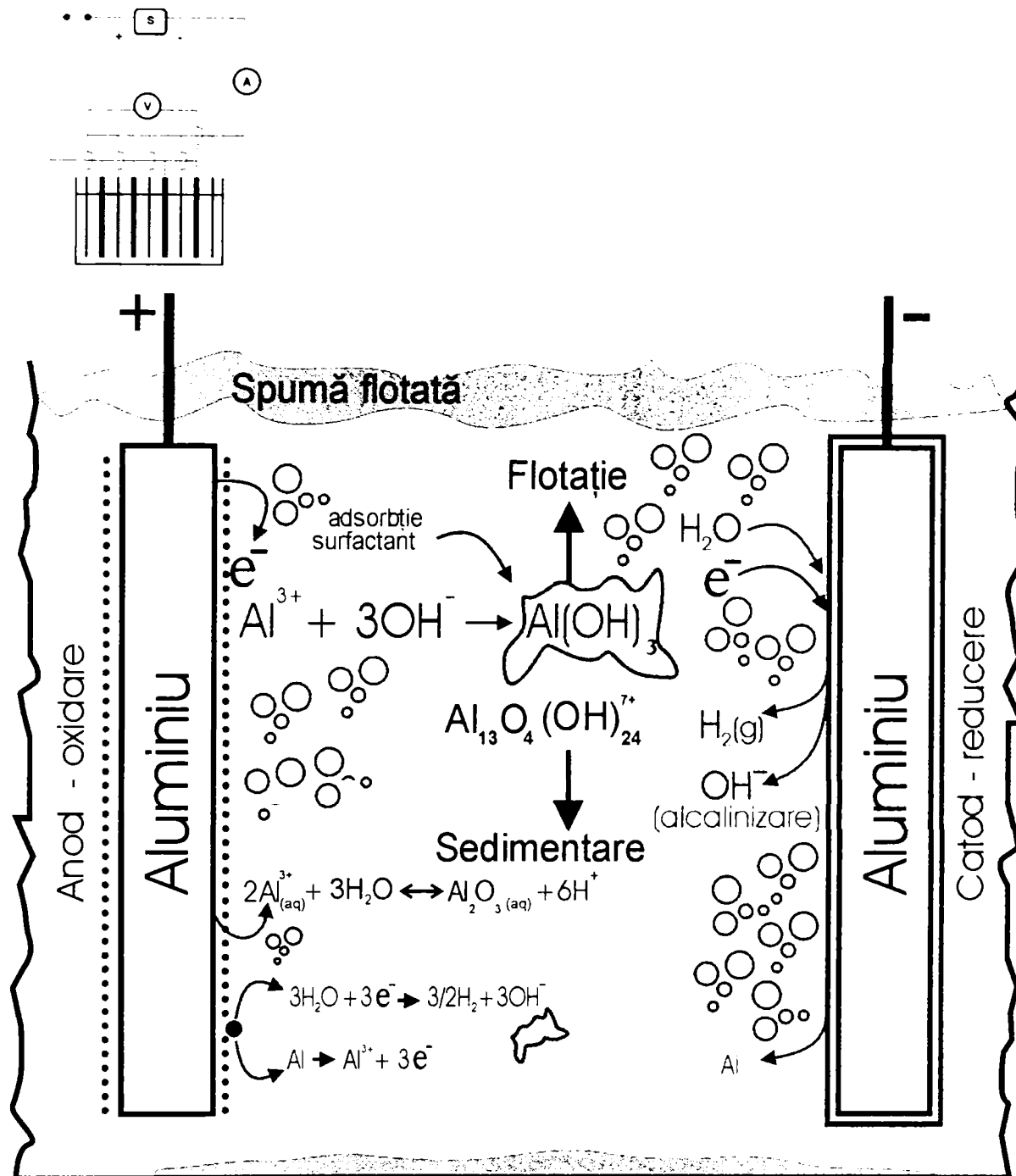


Fig. 7.2. Procese de electrod și interacțiuni în volumul soluției într-o celulă cu electrozi verticali; anodi și catodi din aluminiu (formularea generică Al(OH)<sub>3</sub> redă într-o formă rezumativă simplificatoare formarea speciilor polimerice de hidroxocomplecși).

Celălalt tip de celulă de electrocoagulare, cu electrozi orizontali, a fost prevăzută cu un catod sub formă de grătar din fire de oțel inoxidabil (cu diametrul de 3 mm) și suprafață activă de  $40 \text{ cm}^2$ , care a fost plasat peste un anod placă rectangulară cu suprafață utilă de  $60 \text{ cm}^2$  la o distanță de 0,5 cm. Figura 7.2 arată aranjamentul pentru celula cu electrozi orizontali.

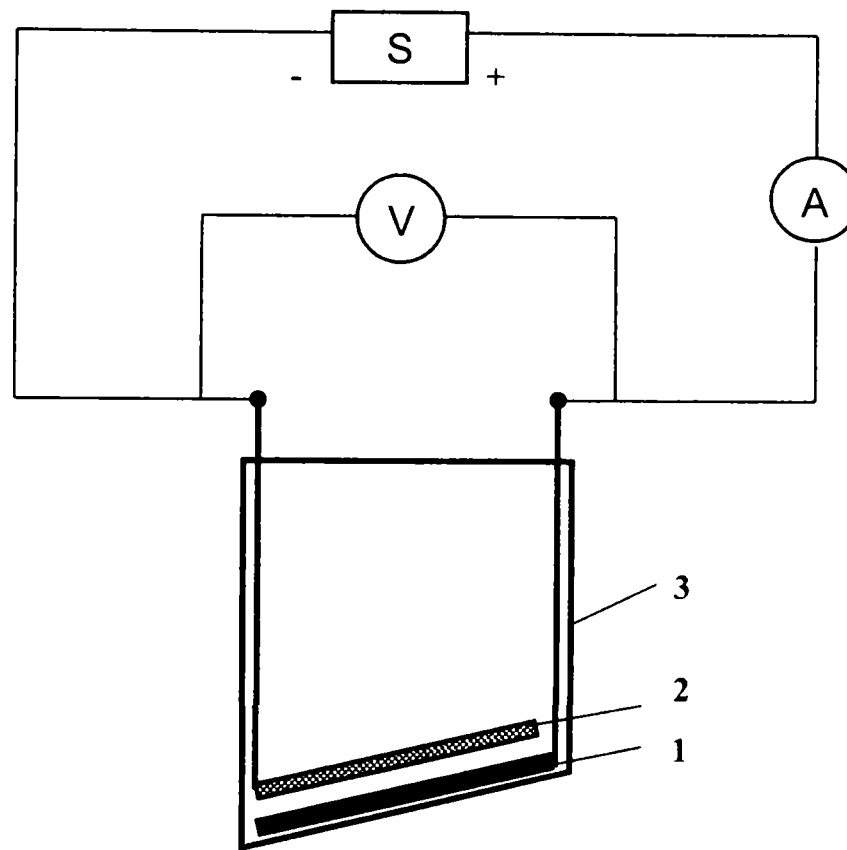


Fig. 7.3. Aranjament experimental pentru generarea *in situ* de coagulanți pentru separarea surfactanților într-o celulă cu electrozi verticali (CEO).

S-sursă stabilizată de curent;

A-ampermetru;

V - voltmetru;

1 - anod, placă de aluminiu și respectiv oțel slab aliat;

2 - catod, placă de aluminiu, oțel slab aliat și respectiv grătar din oțel inoxidabil;

3 - incintă din plexiglas;

În celulă s-au introdus șarje de 0,5 sau 0,7 litri de soluție de surfactant și clorură de sodiu. Astfel, raportul suprafață anodică utilă/volum util de celulă a fost de 12 și respectiv  $8,6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .

În acest caz, procesele de electrod și reacțiile din volumul soluției, când anodul a fost confecționat din aluminiu iar catodul din oțel inoxidabil, sunt arătate în Figura 7.4

Pentru ambele configurații de electrozi, regimul electric de lucru a fost galvanostatic. Densitățile de curent s-au stabilit prin experimente preliminare. Când cele două configurații de electrozi s-au comparat ca și nivel de performanță pentru îndepărtarea surfactanților, s-a asigurat ca aceeași valoare a densității de curent volumetrică ( $\text{A}/\text{m}^3$ ) să fie aplicată în ambele celule.

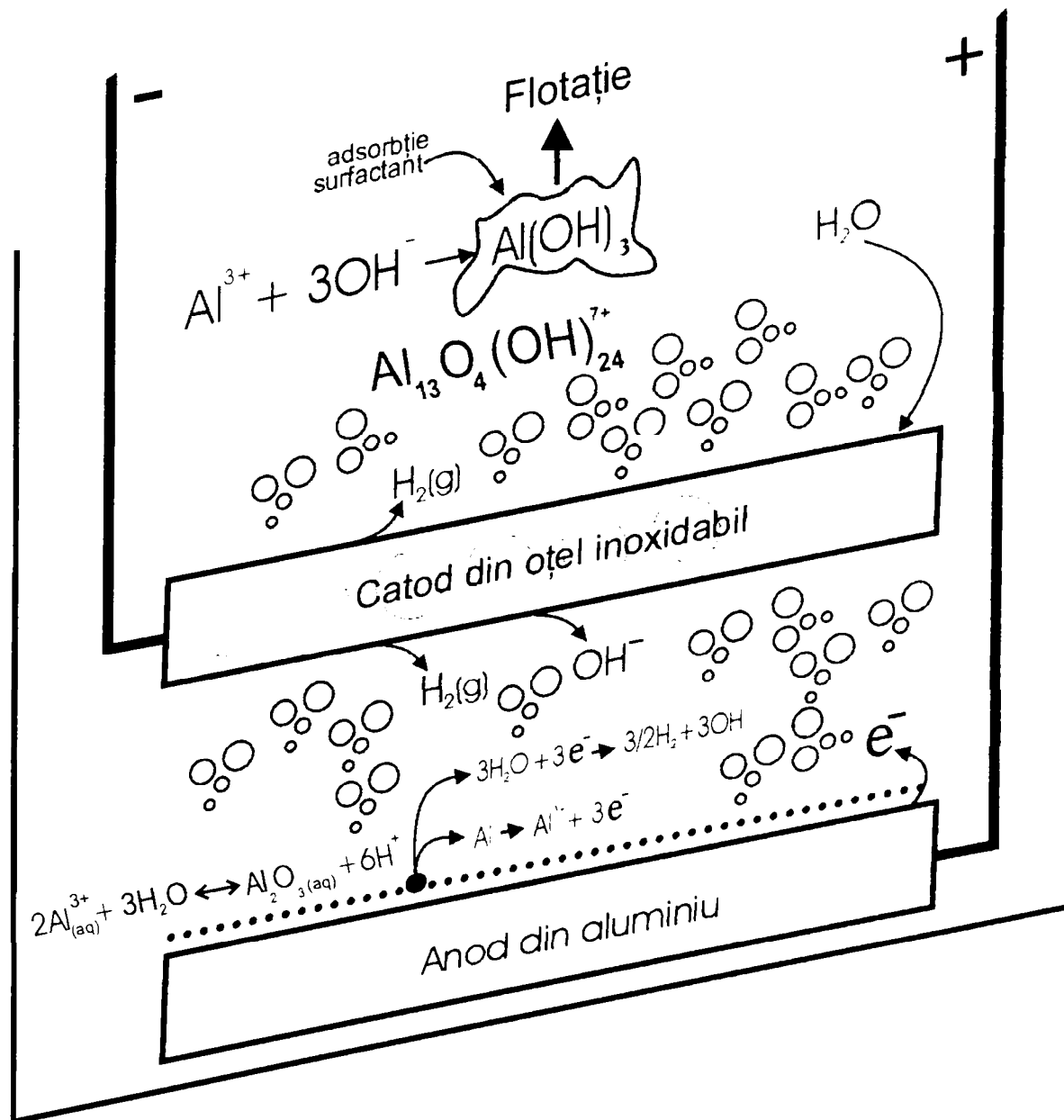
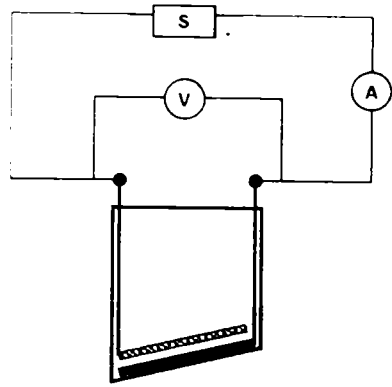


Fig. 7.4. Procese de electrod și interacțiuni în volumul soluției într-o celulă cu electrozi orizontali; anod din aluminiu și catod din oțel inoxidabil.



### 7.3. Influența densității de curent

Influența densității de curent asupra eficienței de îndepărtare a liniar alchilbenzen sulfonatului de sodiu (LABS) și consumului specific de energie electrică s-a studiat prin generare de coagulant pe bază de aluminiu. Celula de electrocoagulare folosită a fost de tipul cu electrozi orizontali (CEO), descrisă în subcapitolul 7.2 (Figura 7.3). Celula a fost prevăzută cu un catod sub formă de grătar din fire de oțel inoxidabil care a fost plasat peste un anod placă rectangulară cu suprafață utilă de 60 cm<sup>2</sup> la o distanță de 0,5 cm. În celulă s-au introdus șarje de 0,7 litri de soluție de surfactant și clorură de sodiu.

Rezultatele obținute în urma electrolizelor sunt redate în Tabele 7.1 – 7.4.

Tab. 7.1. Evoluția îndepărtării liniar alchil benzensulfonatului de sodiu (LABS) prin coagulant generat electrochimic (CEO, A: Al; C: OIn;  $i_A$  50 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,5 g/L; CCO, 915 mg O<sub>2</sub>/L; pH<sub>i</sub> 3,1; NaCl 1,0 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	CCO/ mg O <sub>2</sub> /L	Ef. CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
75	1,30	3,4	352	61,5	0,10
150	1,35	4,4	337	63,2	0,20
225	1,35	4,7	222	75,7	0,30
300	1,35	4,8	177	80,7	0,40
450	1,35	5,0	162	85,7	0,60

Legendă: CEO - Celulă cu electrozi orizontali; CEV - Celulă cu electrozi verticali; A - anod; C - catod; Al - aluminiu; OIn – oțel inoxidabil; Q – cantitate de electricitate; U – tensiune pe celulă;  $i_A$  – densitate de curent;  $c_i$  – concentrație inițială de surfactant; CCO – consum chimic de oxigen; pH<sub>i</sub>, pH<sub>f</sub> – pH inițial și final; W<sub>sp</sub> – consum specific de energie electrică.

Gradul (eficiența) de îndepărtare a CCO s-a evaluat pentru fiecare probă de soluție prelevată din celulă aplicând ecuația (7.2):

$$Ef.CCO = \frac{CCO_i - CCO_f}{CCO_i} \quad (7.2)$$

în care,

Ef. CCO – gradul de îndepărtare a CCO  
CCO<sub>i</sub>, CCO<sub>f</sub> – CCO inițial, respectiv final

Tab. 7.2. Evoluția îndepărtării liniar alchil benzensulfonatului de sodiu (LABS) prin coagulant generat electrochimic(CEO, A: Al; C: OIn;  $i_A$  100 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,5 g/L; CCO<sub>i</sub> 915 mg O<sub>2</sub>/L; pH<sub>i</sub> 3,1; NaCl 1,0 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	CCO/ mg O <sub>2</sub> /L	Ef. CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
75	2,0	4,6	402	56,1	0,15
150	2,0	4,9	254	72,2	0,30
225	2,0	5,2	178	80,5	0,45
300	2,0	6,0	178	80,5	0,60
450	2,0	7,0	147	83,9	0,90

Pentru experimentele referitoare la influența densității de curent asupra eficienței de îndepărtare a LABS, cantitățile de electricitate trecute prin celulă la 50 A/m<sup>2</sup> au corespuns la timpi de electroliză după cum urmează: 75 Ah/m<sup>3</sup> – 10 min.; 150 Ah/m<sup>3</sup> – 20 min.; 225 Ah/m<sup>3</sup> – 30 min.; 300 Ah/m<sup>3</sup> – 40 min.; 450 Ah/m<sup>3</sup> – 60 min.

Tab. 7.3. Evoluția îndepărtării liniar alchil benzensulfonatului de sodiu (LABS) prin coagulant generat electrochimic (CEO, A: Al; C: OIn; i<sub>A</sub> 150 A/m<sup>2</sup>; c<sub>i</sub> 0,5 g/L; CCO<sub>i</sub> 915 mg O<sub>2</sub>/L; pH<sub>i</sub> 3,1; NaCl 1,0 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	CCO/ mg O <sub>2</sub> /L	Ef. CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
75	2,8	4,6	406	55,6	0,21
150	2,7	4,8	266	70,9	0,41
225	2,7	5,3	239	73,9	0,61
300	2,7	6,2	217	76,3	0,81
450	2,6	7,1	180	80,3	1,20

Tab. 7.4. Evoluția îndepărtării liniar alchil benzensulfonatului de sodiu (LABS) prin coagulant generat electrochimic (CEO, A: Al; C: OIn; i<sub>A</sub> 200 A/m<sup>2</sup>; c<sub>i</sub> 0,5 g/L; CCO<sub>i</sub> 915 mg O<sub>2</sub>/L; pH<sub>i</sub> 3,1; NaCl 1,0 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	CCO/ mg O <sub>2</sub> /L	Ef. CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
75	3,2	4,6	516	43,6	0,24
150	3,3	4,8	262	71,4	0,49
225	3,1	5,3	213	76,8	0,72
300	3,2	5,9	174	81,0	0,96
450	3,2	7,0	150	83,6	1,44

S-a observat că odată cu creșterea densității de curent, procesele din celulă s-au derulat mai intens, dar îmbunătățirea eficienței de îndepărtare a LABS a fost nesemnificativă comparativ cu densitatea de curent de 50 A/m<sup>2</sup>. Pe de altă parte, a crescut consumul specific de energie electrică. Astfel, nu s-ar justifica lucrul la densități de curent ridicate când practic același efect se poate obține la densități de curent mai mici implicând efort energetic mai scăzut.

Și pentru surfactantul lauril etersulfat de amoniu (ALES), influența densității de curent asupra eficienței de îndepărtare a surfactantului și consumului specific de energie electrică s-a studiat prin generare de coagulant pe bază de aluminiu. Spre deosebire de LABS, celula de electrocoagulare folosită a fost de tipul cu electrozi verticali (CEV), descrisă în subcapitolul 7.2 (Figura 7.1). Patru anodi și cinci catodi având suprafețe expuse egale de 300 cm<sup>2</sup> și distanțe între electrozi de 0,5 cm au fost montați într-un aranjament monopolar. În celulă s-au introdus șarje de 0,3 litri de soluție de surfactant și clorură de sodiu.

Pentru experimentele referitoare la influența densității de curent asupra eficienței de îndepărtare a ALES, cantitățile de electricitate trecute prin celulă la 10 A/m<sup>2</sup> au corespuns la următorii timpi de electroliză: 175 Ah/m<sup>3</sup> – 10 min.; 350 Ah/m<sup>3</sup> – 20 min.; 525 Ah/m<sup>3</sup> – 30 min.; 700 Ah/m<sup>3</sup> – 40 min.; 875 Ah/m<sup>3</sup> – 50 min.

Rezultatele obținute pentru două densități de curent, 10 și respectiv 30 A/m<sup>2</sup> sunt prezentate în Tabele 7.5 și 7.6.

Tab. 7.5. Evoluția îndepărtării lauril etersulfatului de amoniu (ALES) prin coagulant generat electrochimic (CEV, A: Al; C: Al;  $i_A$  10 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,3 g/L; CCO<sub>i</sub> 498 mg O<sub>2</sub>/L; pH<sub>i</sub> 4,2; NaCl 0,6 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	CCO/ mg O <sub>2</sub> /L	Ef. CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
175	1,81	6,8	244	51,0	0,32
350	1,78	8,4	197	60,4	0,63
525	1,80	8,5	167	66,5	0,94
700	1,94	8,8	150	69,9	1,28
875	1,76	8,9	129	74,1	1,59

Tab. 7.6. Evoluția îndepărtării lauril etersulfatului de amoniu (ALES) prin coagulant generat electrochimic (CEV, A: Al; C: Al;  $i_A$  30 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,3 g/L; CCO<sub>i</sub> 498 mg O<sub>2</sub>/L; pH<sub>i</sub> 4,2; NaCl 0,6 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	CCO/ mg O <sub>2</sub> /L	Ef. CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
175	2,46	6,5	301	39,6	0,43
350	2,04	8,4	246	50,6	0,79
525	2,07	8,5	155	68,8	1,15
700	2,15	8,8	146	70,7	1,53
875	2,14	8,9	132	73,5	1,90

Și în acest caz, densități de curent mai mari au determinat mai degrabă tensiuni pe celulă suficient de mari ca să ducă la consumuri specifice de energie electrică neavantajoase. La 10 A/m<sup>2</sup>, s-au obținut eficiențe de îndepărtare a surfactantului de 50 – 60% (CCO) după 10 – 20 minute de electroliză.

Pentru surfactantul cationic clorură de trimetil alchil amoniu (TMAC), generarea coagulantului pe bază de aluminiu s-a făcut într-o celulă cu electrozi verticali (CEV), descrisă în subcapitolul 7.2 (Figura 7.1). Cantitățile de electricitate trecute prin celulă la 10 A/m<sup>2</sup> au corespuns la următorii timpi de electroliză: 100 Ah/m<sup>3</sup> – 6 min.; 200 Ah/m<sup>3</sup> – 12 min.; 300 Ah/m<sup>3</sup> – 18 min.; 400 Ah/m<sup>3</sup> – 24 min.; 500 Ah/m<sup>3</sup> – 30 min.

Rezultatele obținute pentru 10 A/m<sup>2</sup> sunt prezentate în Tabelul 7.7.

Tab. 7.7. Evoluția îndepărtării clorurii de trimetil alchil amoniu (TMAC) prin coagulant generat electrochimic (CEV, A: Al; C: Al;  $i_A$  10 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,3 g/L; CCO<sub>i</sub> 420 mg O<sub>2</sub>/L; pH<sub>i</sub> 5,5; NaCl 0,6 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	CCO/ mg O <sub>2</sub> /L	Ef. CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
100	3,1	6,0	224	47	0,31
200	2,2	7,6	202	52	0,53
300	2,3	8,1	202	52	0,76
400	2,2	8,4	202	52	0,98
500	2,2	8,4	177	58	1,20

#### 7.4. Influența pH-ului inițial

Pentru a studia influența pH-ului, s-au efectuat experimente de generare de coagulanți în celula cu electrozi orizontali (CEO), redată în Figura 7.3 din subcapitolul 7.2. Celula a fost prevăzută cu un catod sub formă de grătar din fire de oțel inoxidabil care a fost plasat peste un anod placă rectangulară cu suprafață utilă de  $60 \text{ cm}^2$  la o distanță de 0,5 cm. Materialul anodului a fost aluminiu și respectiv oțel slab aliat.

Soluțiile luate în lucru s-au preparat din  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  și  $\text{NaCl}$ , situându-se într-un domeniu de concentrație cuprins între 0,01 și 0,1 M. Simularea unor ape uzate cu poluanți potențiali s-a realizat cu soluții de lauril eter sulfat de amoniu (ALES) în concentrație de 0,5 g/L.

Rezultatele s-au exprimat sub forma unor dependențe curent timp pentru serii de tensiuni constante. Pentru anodul de aluminiu în prezență de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  0,01 M și respectiv adaos de ALES la pH 4,0 și 7,5, rezultatele sunt prezentate în Figurile 7.5 și 7.6.

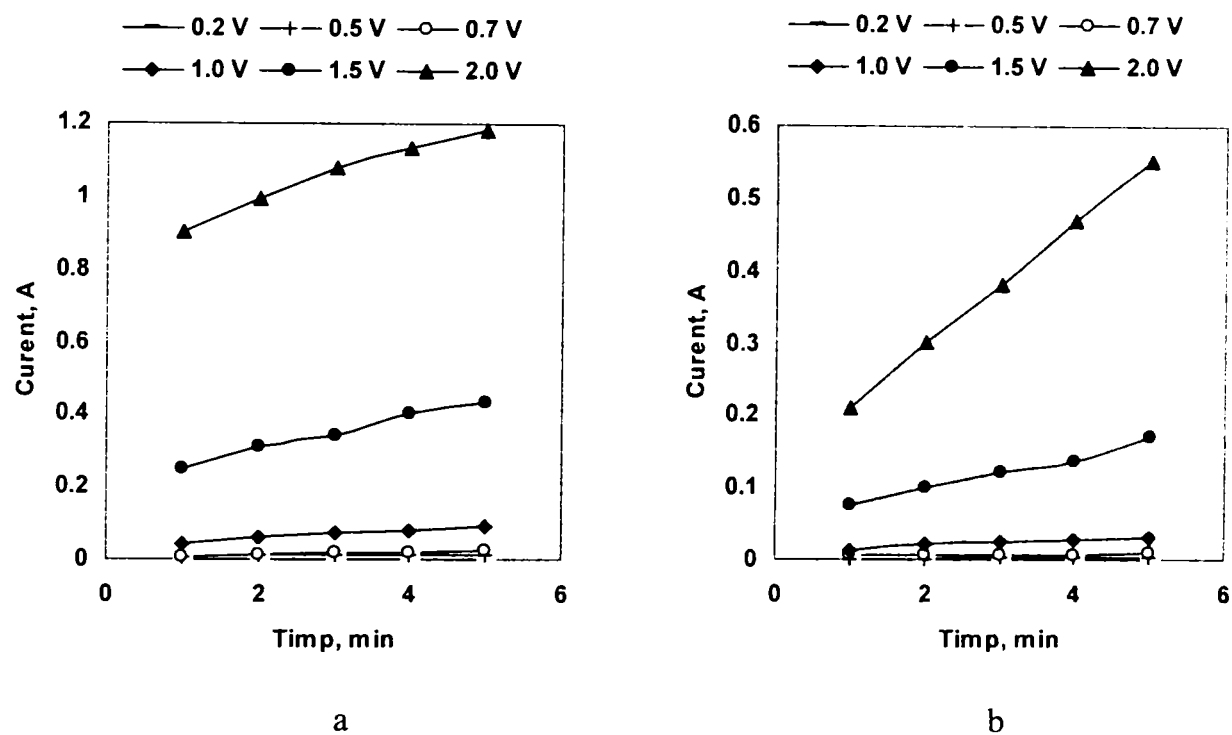


Fig. 7.5. Dependențe curent - timp la tensiuni constante în celula de electrocoagulare pentru anodul de aluminiu la pH 4,0 în prezență de:

a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  0,01 M și b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  0,01 M + ALES 0,5 g/L.

În prezența unui poluant prezumtiv cum ar fi ALES 0,5 g/L se observă inhibarea procesului sumă, care se poate datora și concentrației relativ ridicate (0.5 g/L) a surfactantului când la atingerea concentrației critice micelare se pot forma sisteme coloidale modificate. Situația este diferită față de prezența ALES în concentrație de 0,1 g/L, când s-a manifestat o activare a anodului de aluminiu.

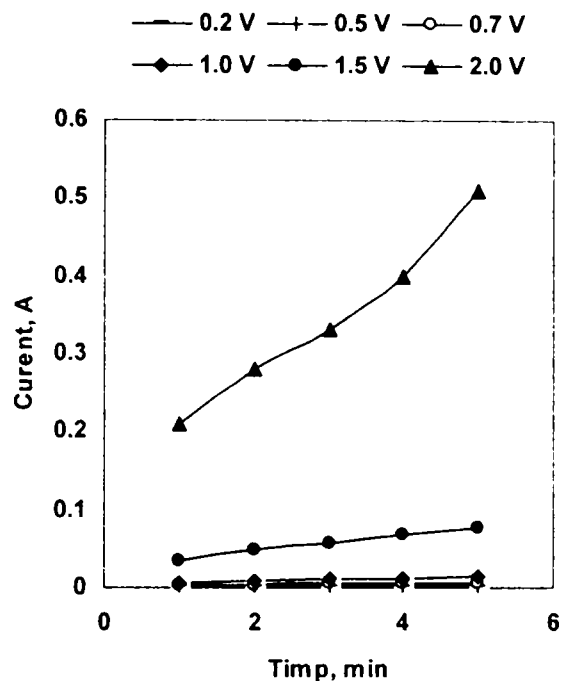


Fig. 7.6. Dependențe curent - timp la tensiuni constante în celula de electrocoagulare pentru anodul de aluminiu la pH 7,5 în prezență de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  0,01 M.

Se observă că la pH 4,0 curenții sunt mult mai mari ceea ce denotă o dizolvare activă începând de la aproximativ 1 V tensiune pe celulă în cazul lucrului la pH 4,0.

Comportarea anodului de oțel slab aliat într-o celulă de electrocoagulare în aceleași condiții ca și în cazul anodului de aluminiu este redată în Figura 7.7. În toate cazurile anodul s-a dizolvat activ. Prezența surfactantului ALES a avut efect de intensificare asupra dizolvării anodului, iar curenții sunt mai mari decât în cazul anodului de aluminiu, ceea ce denotă procese de electrod mai active.

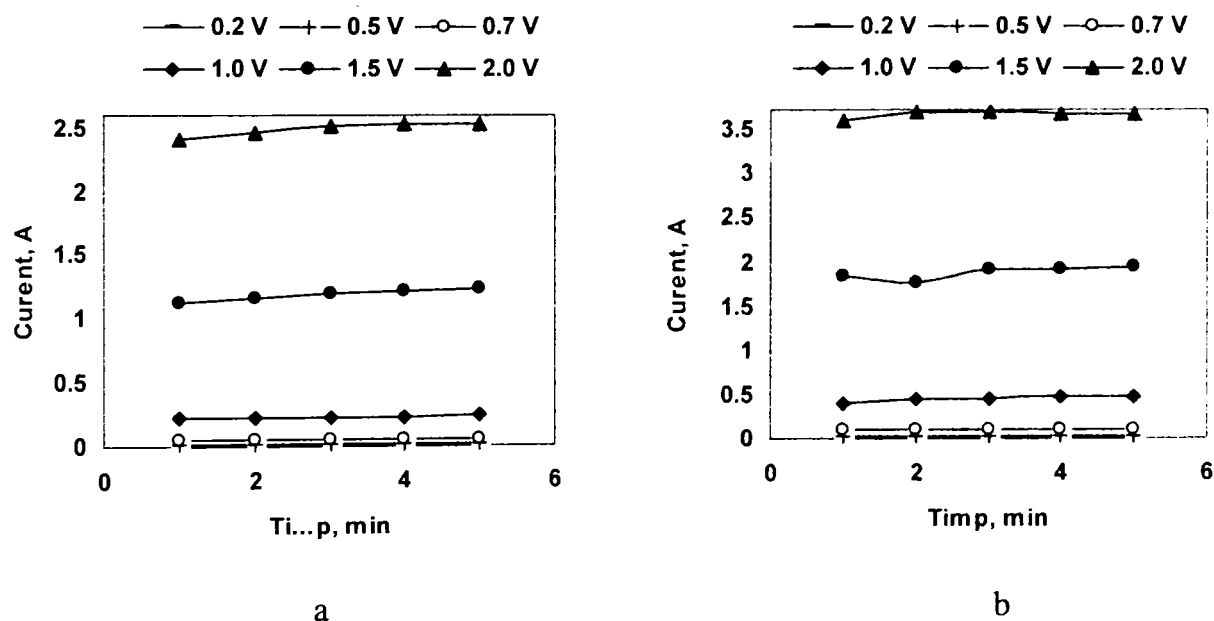


Fig. 7.7. Dependențe curent - timp la tensiuni constante în celula de electrocoagulare pentru anodul de oțel slab aliat la pH 4,0 în prezență de:  
a)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  0,01 M și b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 M +  $\text{NaCl}$  0,01 M + ALES 0,5 g/L.

Pentru surfactantul LABS, lucrând în condițiile date în Tab. 7.1 din subcapitolul 7.3, s-a modificat pH-ul inițial la 5 și apoi la 7. Rezultatele sunt prezentate în Tabele 7.8 și 7.9.

Tab 7.8. Evoluția îndepărtării liniar alchil benzensulfonatului de sodiu (LABS) prin coagulant generat electrochimic (CEO, A: Al; C: OIn;  $i_A$  50 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,5 g/L; CCO<sub>i</sub> 915 mg O<sub>2</sub>/L; pH<sub>i</sub> 5,0; NaCl 1,0 g/L; la 22°C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	CCO/ mg O <sub>2</sub> /L	Ef. CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
75	1,50	5,9	392	57,1	0,11
150	1,55	6,3	360	60,6	0,23
225	1,45	6,5	319	65,1	0,34
300	1,40	6,9	198	78,4	0,44
450	1,40	7,8	133	85,5	0,65

Legendă: CEO - Celulă cu electrozi orizontali; CEV - Celulă cu electrozi verticali; A - anod; C - catod; Al - aluminiu; OIn – oțel inoxidabil; Q – cantitate de electricitate; U – tensiune pe celulă;  $i_A$  – densitate de curent;  $c_i$  – concentrație inițială de surfactant; CCO – consum chimic de oxigen; Ef. CCO - gradul de îndepărtare a CCO; pH<sub>i</sub>, pH<sub>f</sub> – pH inițial și final; W<sub>sp</sub> – consum specific de energie electrică.

Tab. 7.9. Evoluția îndepărtării liniar alchil benzensulfonatului de sodiu (LABS) prin coagulant generat electrochimic (CEO, A: Al; C: OIn;  $i_A$  50 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,5 g/L; CCO<sub>i</sub> 915 mg O<sub>2</sub>/L; pH<sub>i</sub> 7,0; NaCl 1,0 g/L; la 22°C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	CCO/ mg O <sub>2</sub> /L	Îndepărtare CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
75	1,50	7,2	352	61,5	0,11
150	1,50	7,4	337	63,2	0,22
225	1,45	7,5	222	75,7	0,33
300	1,40	7,7	177	80,6	0,43
450	1,40	8,2	154	83,2	0,64

Comparând rezultatele din Tabele 7.1, 7.7 și 7.8 s-a observat efectul nesemnificativ al creșterii pH-ului asupra eficiențelor de îndepărtare a încărcării organice dată de prezența LABS. În situațiile în care electrolizele s-au pornit cu soluții slab acide și neutre, s-a manifestat mai evident tendința pH-ului de a se stabiliza la un palier în jurul lui 8 odată cu evoluția procesului.

## 7.5. Influența concentrației surfactantului

Efectul concentrației surfactantului LABS asupra eficienței de îndepărtare a încărcării organice prin coagulant pe bază de aluminiu generat într-o celulă de electrocoagulare s-a studiat pentru o densitate de curent de  $50 \text{ A/m}^2$ . În Figura 7.8 s-au reprezentat eficiențele de îndepărtare a încărcării organice în funcție de concentrația surfactantului LABS (0,1 – 2,5 g/L) pentru 225 și 450 Ah/m<sup>3</sup>.

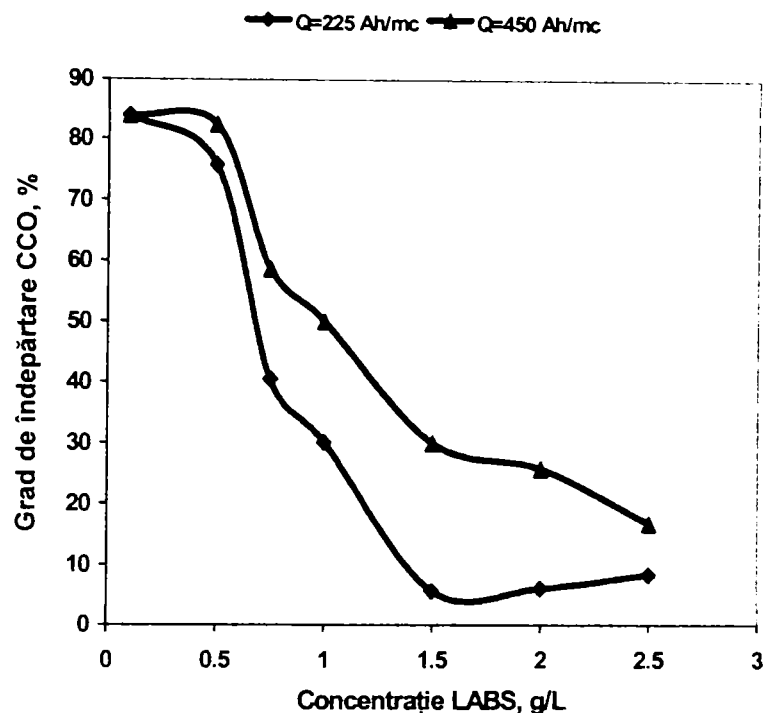


Fig. 7.8. Dependența gradului de îndepărtare a încărcării organice de concentrația LABS pentru diferite cantități de electricitate.

Se observă că în condiții comparabile de cantitate de electricitate trecută prin celulă, eficiențele de îndepărtare a încărcării organice au scăzut cu creșterea concentrației surfactantului. Spre deosebire de lucrarea [259], unde s-a lucrat la concentrații de câteva zeci de mg/L, ceea ce este mult sub concentrația critică micelară (ccm), la concentrații de surfactant mai mari de 0,75 g/L, eficiențele de îndepărtare a încărcării organice au scăzut foarte mult. Sub ccm, situația este favorabilă destabilizării deoarece încă nu s-au instituit interacțiunile microfile corespunzătoare formării micelilor de asociație.

La creșterea concentrației de LABS peste 1 g/L, s-a intrat în domeniul ccm și destabilizarea micelilor surfactantului s-a realizat mai greu, ori nu s-a realizat de loc. Ca urmare, lichidul a devenit opalescent, hidroxocomplecții de aluminiu nu au mai coagulat, în sistem stabilindu-se o turbiditate ridicată, deși soluția inițială a fost limpede.

Această situație a relevat un caz critic când prezența unui surfactant anionic în concentrație ridicată (peste ccm) poate duce chiar la stopare generării de coagulant și adsorbția surfactantului pe coagulantul format.

Tensiunea pe celulă nu a reflectat nici o limitare a dizolvării aluminiului, singurul impediment determinat de creșterea concentrației surfactantului s-a manifestat în volumul soluției.

O situație asemănătoare s-a regăsit și pentru efectul concentrației celuilalt surfactant anionic, lauril etersulfat de amoniu - ALES, asupra eficienței de îndepărtare a încărcării organice prin coagulant pe bază de aluminiu. Densitatea de curent aplicată a fost de  $10 \text{ A/m}^2$ . În Figura 7.9 s-au reprezentat eficiențele de îndepărtare a încărcării organice în funcție de concentrația surfactantului ALES (0,3 – 0,9 g/L) pentru 175 și 350 Ah/m<sup>3</sup>.

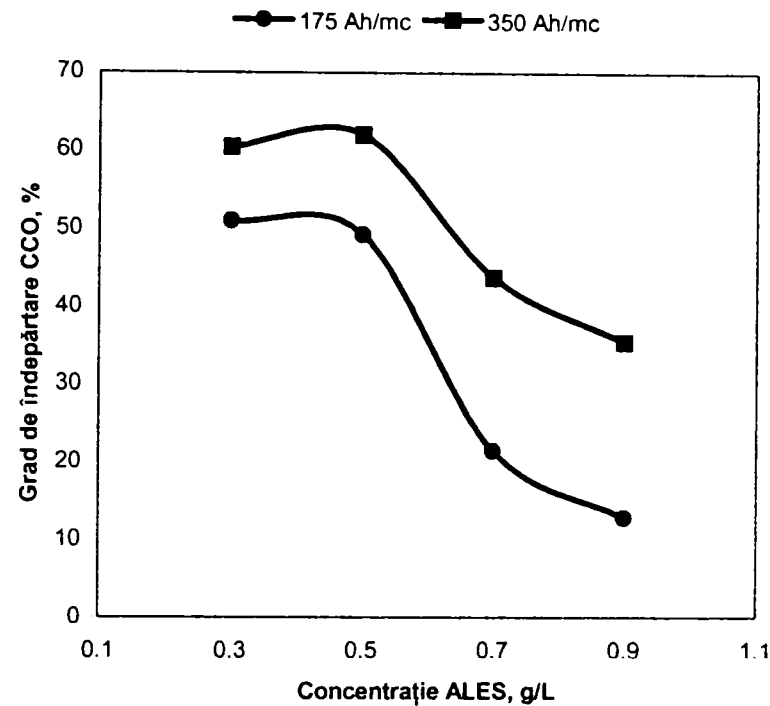


Fig. 7.9. Dependența gradului de îndepărtare a încărcării organice de concentrația ALES pentru diferite cantități de electricitate.

Efectul dat de creșterea concentrației surfactantului a fost mai semnificativ în experimentele de îndepărtare prin coagulant generat electrochimic decât în cele de cinetică electrochimică.

Dintre surfactanții anionici, cel mai bine s-a îndepărtat liniar alchilbenzen sulfonatul de sodiu obținându-se randamente de îndepărtare de 70 - 80% la  $50 \text{ A/m}^2$  și după 30 – 40 minute de electroliză în celulă cu electrozi orizontali. Al doilea surfactant anionic, lauril etersulfat de amoniu, a fost îndepărtat cu randamente de 60 – 70% într-o celulă cu electrozi verticali la  $10 \text{ A/m}^2$  și după 20 – 40 minute de electroliză. Pentru surfactantul cationic clorură de trimetil alchil amoniu s-au obținut randamente de îndepărtare de 50 – 60% într-o celulă cu electrozi verticali la  $10 \text{ A/m}^2$  și după 25 – 30 minute de electroliză.



## 7.6. Comparație cu generarea coagulanților prin adaos de sulfat de aluminiu

Comparativ, pentru soluția de 0,5 g/L surfactant LABS, s-au efectuat experimente de coagulare prin adaos de sulfat de aluminiu sub formă de soluție apoasă conținând ioni de  $Al^{3+}$  în concentrație de 10mg/mL.

Coagularea prin adaos de sulfat de aluminiu s-a realizat în conformitate cu procedura cunoscută sub numele de „jar test”. S-a lucrat la două valori de pH: 4,9 și 6,6 (valori medii). Corectarea pH-ului s-a făcut cu soluție 0,1 M NaOH. Condițiile de agitare, determinate după încercări preliminare, au fost următoarele: agitare rapidă, la 150 rotații/minut, timp de 5 minute urmată de agitare lentă la 50 rotații/minut timp de 30 de minute. Timpul necesar pentru decantarea flocoanelor formate a fost de 20 minute. Dozele crescătoare de ioni de  $Al^{3+}$  adăugate probelor de soluție de LABS au fost după cum urmează: 125, 250, 500, 750 și 1000 mg/L.

Rezultatele obținute pentru stabilirea dozei optime de coagulant sunt prezentate în Tabelul 7.10.

Tab. 7.10. Evoluția îndepărtării liniar alchil benzensulfonatului de sodiu (LABS) (c, 0,5 g/L; CCO, 915 mg  $O_2$ /L) prin coagulant generat din sulfat de aluminiu – metoda jar test.

Nr. doză	inițial	1	2	3	4	5
Indicator						
Doză de $Al^{3+}$ , mg/L	0	125	250	500	750	1000
pH	6,1	4,8	4,9	4,8	5,1	4,9
CCO, mg/L	915	818	652	601	705	779
Îndepărtare CCO, %	-	10,6	28,7	34,3	22,9	14,9
pH	6,1	6,5	6,7	6,5	6,6	6,5
CCO, mg/L	915	770	688	556	592	615
Îndepărtare CCO, %	-	15,8	24,8	39,2	35,3	32,8

Din datele prezentate în Tabelul 7.10 se observă că gradul de îndepărtare cel mai ridicat pentru LABS, 39%, s-a obținut la o doză de ioni de  $Al^{3+}$  de 500 mg/L și la pH 6,5.

Comparând cu generarea electrochimică de coagulant, când s-a lucrat la 50 A/m<sup>2</sup> și prin celula de electrocoagulare au trecut 150 Ah/m<sup>3</sup>, s-a obținut un grad de îndepărtare al LABS de 60%, iar consumul de aluminiu metalic a fost de 60,4 mg la litru de soluție. Astfel, considerând eficiența de îndepărtare și consumul de aluminiu ca elemente de comparație, metoda epurării cu coagulant generat electrochimic este net mai eficace și mai puțin consumatoare de aluminiu.

## 8. Îndepărtarea surfactanților neionici (compuși organici etoxilați) prin generare electrochimică de coagulanți

Nonilfenolul etoxilat (NF<sub>n</sub>EO, în care n este numărul de grupe etoxilate din moleculă) este larg utilizat ca surfactant în detergenți de folosință industrială și casnică. Mulți autori au relatat despre slaba biodegradabilitate a nonilfenolului etoxilat. Atât caracterul aromatic cât și structura ramificată fac dificilă biodegradarea sa [38-41]. Mai mult, ca rezultat al procesului de biodegradare, nonilfenolul etoxilat se rupe în nonilfenol sau compuși cu lanțuri mai scurte de grupe etoxilate, care sunt mai toxici decât compușii inițiali [42,43].

Nonilfenolul ca surfactant neionic are o comportare amfifilică și tinde să se asocieze cu interfețele solid-apă. În particular, electrozii pot fi astfel de interfețe. Interacțiunea cu apa poate să fie destul de puternică pentru a determina greutatea în epurarea convențională. Metodele electrochimice, în special electrocoagularea sau electroflocularea, oferă o alternativă adecvată [148,150,258,259,276,277]. În acest sens, printre materialele solubile care se pot folosi ca și electrozi sunt aluminiul, fierul și aliajele lor.

### 8.1. Condiții de lucru

Generarea coagulanților, bazați fie pe aluminiu fie pe fier, pentru îndepărtarea nonilfenolilor etoxilați s-a făcut în celule cu electrozi verticali (CEV) și respectiv orizontali (CEO). Schemele montajelor experimentale sunt redată în Figurile 7.1 și 7.3.

Pentru ambele configurații de electrozi, regimul electric de lucru a fost galvanostatic. Densitățile de curent s-au stabilit prin experimente preliminare, asigurându-se ca aceeași valoare a densității de curent volumetrică ( $A/m^3$ ) să fie aplicată în ambele celule. Astfel, din motive funcționale și practice s-a ales o densitate volumetrică de curent de  $1000 A/m^3$ .

Generarea electrochimică de coagulanți s-a făcut în soluții apoase de nonilfenol etoxilați și amină grasă etoxilată. Structurile moleculare ale acestor surfactanți sunt redată în subcapitolul 6.2. Simularea unor ape uzate cu surfactanți s-a realizat folosind diferite soluții de surfactanți (produse tehnice de la Romtensid S.A. Timișoara). Astfel, s-au preparat soluții apoase conținând doar câte un surfactant în concentrație de 0,1 g/L, echivalente diferitelor compoziții de ape uzate industriale. S-au introdus șarje de 0,3 L în celula cu electrozi verticali și 0,7 L soluții apoase în celula cu electrozi verticali.

Soluțiile luate în lucru au mai conținut și clorură de sodiu în concentrație de 0,6 g/L. Clorura de sodiu s-a adăugat pentru a asigura dizolvarea activă a anozilor de aluminiu din celulele de electrogenerare și a micșora componenta ohmică ( $I \cdot R$ ) a tensiunii pe celulă. Compozițiile soluțiilor și alte condiții de lucru sunt redată în legendele tabelelor cu rezultatele obținute în urma experimentelor.

Evaluarea îndepărtării surfactanților prin adsorbție pe coagulanți generați electrochimic s-a făcut prin determinarea încărcării organice, exprimată prin consum chimic de oxigen, înainte și după electroliză.

## 8.2. Influența gradului de etoxilare

Preliminar experimentelor de generare de coagulați pentru îndepărtarea surfactanților etoxilați, s-a calculat balanța hidrofili lipofilă (hidrofobă) (BHL) în conformitate cu metoda descrisă în lucrarea [7]. S-au obținut următoarele valori: 9, 15 și 18 pentru NF4EO, NF16EO și respectiv NF40EO. Pe o scară de la 1 (solubil în ulei) la 20 (solubil în apă) pentru BHL, aceste valori indică că NF16EO și NF40EO sunt solubile în apă spre deosebire de NF4EO, care este doar moderat solubil în apă. Această constatare a fost susținută prin măsurători de turbiditate, care au indicat valori de 6,9; 0,3 și 0,15 NTU (unități nefelometrice de turbiditate) pentru soluții conținând 0,1 g/L NF4EO, NF16EO și respectiv NF40EO și 0,6 g/L NaCl. Astfel, a reieșit că NF4EO a format mai degrabă un coloid hidrofob în soluție decât o soluție micelară.

Datele experimentale și rezultatele experimentelor de epurare electrochimică pentru îndepărtarea nonilfenolilor etoxilați într-o celulă echipată cu electrozi verticali sunt prezentate în Tabelul 8.1 [279]. Anozii și catozii au fost confecționați din aluminiu.

Gradul (eficiența) de îndepărtare a CCO s-a evaluat pentru fiecare probă de soluție prelevată din celulă aplicând ecuația (7.2).

Tab. 8.1. Evoluția îndepărtării NF<sub>n</sub>EO prin coagulant generat electrochimic (CEV, A: Al; C: Al;  $i_A$  10 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0.1 g/L; CCO<sub>i</sub>: 52 mg O<sub>2</sub>/L (NF4EO), 241 mg O<sub>2</sub>/L (NF16EO), 191mg O<sub>2</sub>/L (NF40EO); pH<sub>i</sub> 6-7; NaCl 0.6 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	Ef. CCO/ %			W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
			NF4EO	NF16EO	NF40EO	
100	2,8	7,6	41	12	11	0,28
200	2,2	7,9	52	37	21	0,50
300	2,1	8,4	63	46	29	0,71
400	2,1	8,6	67	53	39	0,92
500	2,0	8,8	75	58	44	1,12

Legendă: CEV - celulă cu electrozi verticali; CEO - celulă cu electrozi orizontali; A - anod; C - catod; Al - aluminiu; OL - oțel slab aliat; OIn - oțel inox; Q - cantitate de electricitate; U - tensiune pe celulă;  $i_A$  - densitate de curent;  $C_i$  - concentrație inițială de surfactant; CCO - consum chimic de oxigen; Ef. CCO - gradul de îndepărtare a CCO; pH<sub>i</sub>, pH<sub>f</sub>-pH inițial și final; W<sub>sp</sub> - consum specific de energie electrică

Cu cât este mai mare numărul de unități de etoxilare cu atât mai pronunțat este caracterul hidrofili al surfactantului [287]. Astfel, NF16EO și NF40EO au fost predominat hidrofilii, au avut o tendință slab pronunțată de a se adsorbi pe flocoanele generate electrochimic și au rămas în soluție în proporție mai mare. Aceste aspecte s-a corelat cu eficiențele de îndepărtare a CCO determinat de prezența nonilfenolilor etoxilați. Se poate observa că mărirea numărului de unități de oxid de etilenă în structura moleculară a dus la eficiențe de îndepărtare mai mici.

Pentru experimentele referitoare la îndepărtarea NF<sub>n</sub>EO în celula cu electrozi verticali, cantitățile de electricitate trecute prin celulă la 10 A/m<sup>2</sup> au corespuns la timpuri de electroliză după cum urmează: 100 Ah/m<sup>3</sup> – 6 min.; 200 Ah/m<sup>3</sup> – 12 min.; 300 Ah/m<sup>3</sup> -- 18 min.; 400 Ah/m<sup>3</sup> – 24 min.; 500 Ah/m<sup>3</sup> – 30 min.

În Tabelul 8.2 sunt prezentate date experimentale și rezultate pentru separarea nonilfenolilor etoxilați într-o celulă cu electrozi verticali, dar anozii și catozii au fost confecționați din oțel slab aliat [279].

Tab. 8.2. Evoluția îndepărtării NFnEO prin coagulant generat electrochimic (CEV, A: OL; C: OL;  $i_A$  10 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0.1 g/L; CCO<sub>i</sub>: 52 mg O<sub>2</sub>/L (NF4EO), 241 mg O<sub>2</sub>/L (NF16EO), 191mg O<sub>2</sub>/L (NF40EO); pH<sub>i</sub> 6-7; NaCl 0.6 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	Ef. CCO/ %			W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
			NF4EO	NF16EO	NF40EO	
100	1,4	7,0	42	29	12	0,14
200	1,5	8,4	48	36	17	0,29
300	1,6	8,9	48	37	18	0,45
400	1,6	9,3	56	41	29	0,61
500	1,6	9,5	63	44	37	0,77

Principala diferență a fost dată de tensiunea pe celulă (1,6 V în comparație cu 2,1-2,2 V pentru aluminiu). Acest aspect a influențat consumul specific de energie electrică, care a fost mai mic în cazul electrozilor de oțel slab aliat decât pentru aluminiu. Tensiunea pe celulă mai mică pentru cazul electrozilor de oțel slab aliat a putut fi evaluată din curbele de polarizare galvanostatice. La densități de curent mici, de exemplu 10 A/m<sup>2</sup>, diferența dintre supratensiunile catodice pentru aluminiu și oțel slab aliat a fost aproximativ de 0.25-0,30 V.

Tendința pentru îndepărtarea nonilfenolilor etoxilați a rămas aceeași-eficiențe de îndepărtare mai mari cu cât conținutul de unități etoxi a fost mai scăzut.

Alte experimente de epurare electrochimică pentru îndepărtarea nonilfenolilor etoxilați, cu coagulant generat electrochimic, s-au realizat într-o celulă cu electrozi orizontali. Într-o primă abordare anodul a fost confecționat din aluminiu, iar catodul din oțel inox. Procesele au fost mai intensive din cauza densității de curent mai mari (116 A/m<sup>2</sup> în comparație cu 10 A/m<sup>2</sup> la celula cu electrozi verticali), dar eficiențele de îndepărtare au fost practic aceleași. Creșterea densității de curent a determinat mărirea consumului specific de energie electrică cu 30-40%. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 8.3 [279].

Tab. 8.3. Evoluția îndepărtării NFnEO prin coagulant generat electrochimic (CEO, A: AL; C: OIn;  $i_A$  116 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0.1 g/L; CCO<sub>i</sub>: 52 mg O<sub>2</sub>/L (NF4EO), 241 mg O<sub>2</sub>/L (NF16EO), 191mg O<sub>2</sub>/L (NF40EO); pH<sub>i</sub> 6-7; NaCl 0.6 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	Ef. CCO/ %			W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
			NF4EO	NF16EO	NF40EO	
100	3,4	7,9	42	21	16	0,34
200	3,3	8,1	50	32	29	0,67
300	3,3	8,3	75	39	32	1,00
400	3,2	8,3	83	46	38	1,32
500	3,1	8,6	92	53	45	1,63

Pentru experimentele referitoare la îndepărtarea NFnEO în celula cu electrozi orizontali, cantitățile de electricitate trecute prin celulă la 116 A/m<sup>2</sup> au corespuns la timpi de electroliză

după cum urmează: 100 Ah/m<sup>3</sup> – 6 min.; 200 Ah/m<sup>3</sup> – 12 min.; 300 Ah/m<sup>3</sup> – 18 min.; 400 Ah/m<sup>3</sup> – 24 min.; 500 Ah/m<sup>3</sup> – 30 min.

Aceleași tendințe s-au înregistrat pentru aceeași celulă, dar echipată cu anod confecționat din oțel slab aliat și catod de oțel inox (Tabelul 8.4.). Comparând cele două pachete de electrozi orizontali (aluminiu/oțel inoxidabil și oțel slab aliat/oțel inoxidabil) s-a observat că tensiunea pe celulă a rămas practic neschimbată. Această constatare a fost diferită în cazul pachetelor de electrozi verticali (aluminiu comparat cu oțel slab aliat) [279].

Tab. 8.4. Evoluția îndepărtării NF<sub>n</sub>EO prin coagulant generat electrochimic (CEO, A: O<sub>L</sub>; C: O<sub>In</sub>; i<sub>A</sub> 116 A/m<sup>2</sup>; c<sub>i</sub> 0.1 g/L; CCO<sub>i</sub>: 52 mg O<sub>2</sub>/L (NF4EO), 241 mg O<sub>2</sub>/L (NF16EO), 191mg O<sub>2</sub>/L (NF40EO)); pH<sub>i</sub> 6-7; NaCl 0.6 g/L; la 22 °C)

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	Ef. CCO/ %			W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
			NF4EO	NF16EO	NF40EO	
100	3,1	8,5	41	31	21	0,31
200	3,3	9,3	58	36	32	0,64
300	3,5	9,4	62	42	35	0,99
400	3,6	9,5	62	49	43	1,35
500	3,7	9,5	62	56	51	1,72

În Tabelul 8.5. [279] este prezentată o comparație între celula cu electrozi verticali și celula cu electrozi orizontali. Electrozii au fost confecționați din aceleași materiale – anodi: aluminiu și catodi: oțel inox. Experimentele s-au făcut doar pentru nonilfenolul cu 4 unități etoxi.

Tab. 8.5. Evoluția îndepărtării NF4EO prin coagulant generat electrochimic (c<sub>i</sub> 0.1 g/L; CCO: 52 mg O<sub>2</sub>/L (NF4EO), pH<sub>i</sub> 7.2; NaCl 0.6 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	CEV A: Al; C: O <sub>In</sub> ; i <sub>A</sub> 10 A/m <sup>2</sup>				CEO A: Al; C: O <sub>In</sub> ; i <sub>A</sub> 116 A/m <sup>2</sup>			
	U/ V	pH <sub>f</sub>	Ef. CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>	U/ (V)	pH <sub>f</sub>	Ef. CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
100	1,9	7,5	25	0,19	3,4	7,9	42	0,34
200	1,8	7,6	42	0,37	3,3	8,1	50	0,67
300	1,8	7,6	58	0,55	3,3	8,3	75	1,00
400	1,8	7,9	65	0,73	3,2	8,3	83	1,32
500	1,8	8,2	83	0,91	3,1	8,6	92	1,63

În acest caz, eficiențele de îndepărtare au fost mai mari pentru aranjamentul cu electrozi orizontali, dar și consumul specific de energie electrică a fost de asemenea mai mare, aproape dublu față de aranjamentul cu electrozi verticali.

Date experimentale și rezultate pentru îndepărtarea aminei grase etoxilate (AGE) într-o celulă echipată cu electrozi verticali sunt prezentate în Tabelul 8.6. Anozii și catodii au fost confecționați din aluminiu.

Tab. 8.6. Evoluția îndepărtării aminei grase etoxilate (AGE) prin coagulant generat electrochimic (CEV, A: Al; C: Al;  $i_A$  10 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,1 g/L; CCO<sub>1</sub> 501 mg O<sub>2</sub>/L; pH<sub>1</sub> 6,6; NaCl 0,6 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	CCO/ mg O <sub>2</sub> /L	Ef. CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
100	3,0	6,0	384	23	0,30
200	2,2	7,6	376	25	0,52
300	2,6	8,1	376	25	0,78
400	2,1	8,4	346	31	0,99
500	2,2	8,4	333	33	1,21

În plus față de procesele de electrod, descrise prin curbe de polarizare în subcapitolul 6.4 și 6.5, balanța hidrofil – lipofilă a influențat procesele care s-au desfășurat la suprafața de adsorbție a coagulantului generat electrochimic. Acesta a avut o structură amorfă și proprietăți de adsorbție speciale [148,150]. La câteva secunde după generare, coagulantul a suferit un proces de structurare și ar fi fost dificil de studiat adsorbția surfactanților în afara celulelor.

## 9. Îndepărtarea altor compuși asemănători surfactanților (coloranți) prin generare electrochimică de coagulanți

### 9.1. Condiții de lucru

Coloranții sunt compuși organici aromatici cu structuri moleculare complicate. Prezența lor în apele uzate are un impact negativ asupra mediului înconjurător. Coloranții din clasa coloranților reactivi sunt foarte solubili în apă și nu pot fi îndepărtați ușor prin metodele de epurare convenționale [288].

Apele uzate cu coloranți pot fi epurate prin metode biologice [288,289], chimice [290-293] și, din ce în ce mai mult utilizate, electrochimice [148,150,201,294-301]. Concentrațiile ridicate de clorură din apele uzate din industria textilelor împiedică epurarea biologică. O altă problemă este formarea de intermediari care sunt mai toxici decât compușii inițiali.

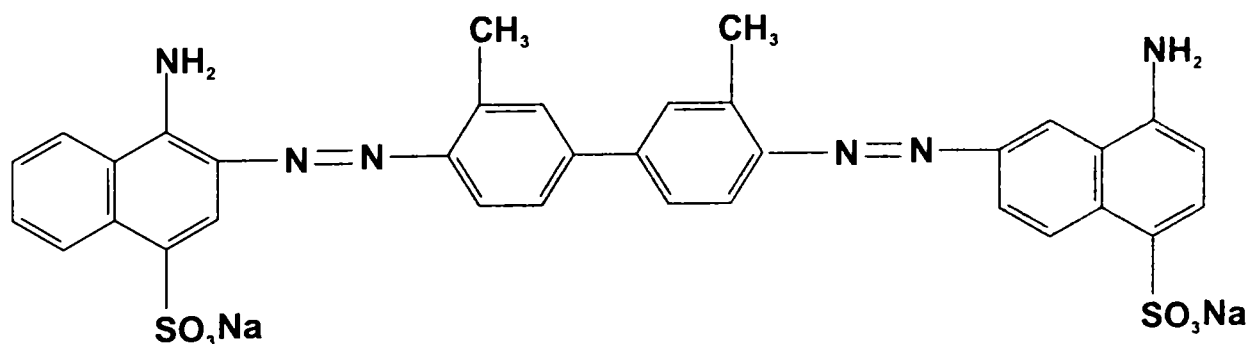
Abordarea electrochimică se referă la generarea *in situ* de flocule de hidroxizi metalici [148,150,294,295], care adsorb coloranții și produc decolorarea, sau acid hipocloros pentru oxidarea substratului organic [296-298] și tehnici combinate [201,299-301].

Scopul principal al acestei cercetări [302] a fost de a evalua implicarea coloranților direcți (Roșu Direct 4A) și reactivi (Roșu Reactiv M3A, Portocaliu Reactiv MG și Albastru Reactiv 4) în procesele de electrod dintr-o celulă de electrocoagulare prin prisma similarității lor cu surfactanții, pe care i-am studiat în lucrări anterioare [276,277,279]. Coloranții reactivi se constituie sub forma unor agregate în soluții apoase [303] chiar și în prezența clorurii de sodiu [304]. Astfel, sunt justificate afirmațiile despre natura coloidală a coloranților. Totodată, s-a evaluat și eficacitatea îndepărtării culorii soluțiilor apoase conținând coloranții menționați prin generare electrochimică de coagulanți pe bază de aluminiu.

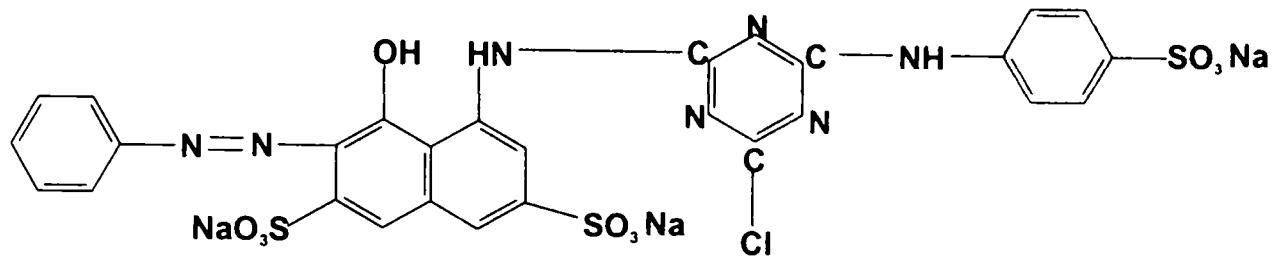
Studiul proceselor de electrod s-a făcut prin tehnici de voltametrie cu ajutorul potențostatului Autolab 20. Condițiile de lucru au fost identice cu cele din experimentele cu surfactanți, descrise în capitolul 6.2. Pentru experimentele cu coloranții s-a folosit doar electrodul de aluminiu ca și electrod de lucru, iar ca și electrolit suport doar soluție de 0,1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 M NaCl (notat ES2 în legendele figurilor).

Cei 4 coloranți (produse de puritate tehnică) s-au introdus sub formă de soluții apoase în concentrație de 0,1 g/L. Structurile moleculare ale coloranților sunt următoarele:

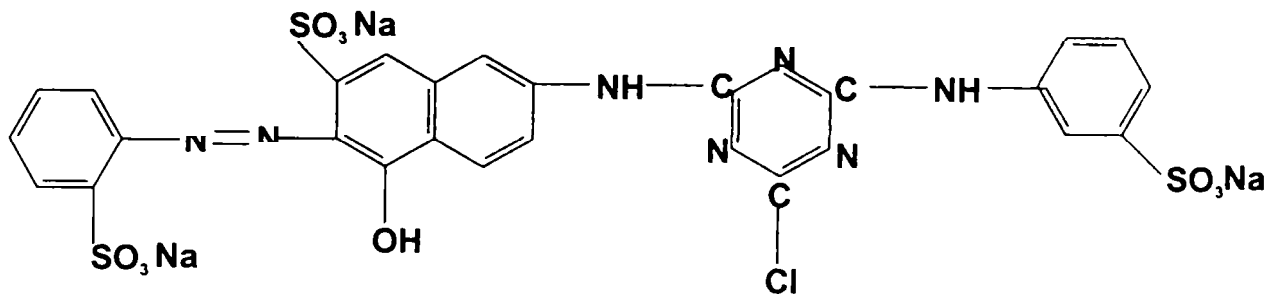
- Roșu Direct 4A (notat RD 4A în legendele figurilor și tabelelor):



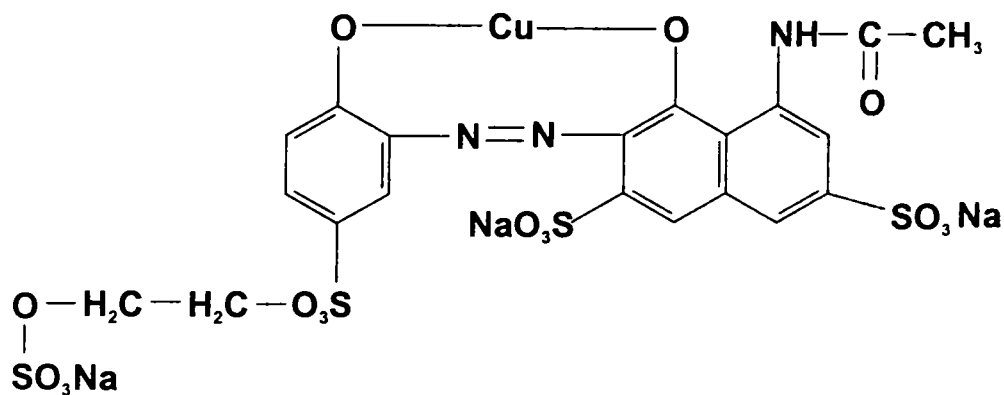
- Roșu Reactiv M3A (structură moleculară tip monoclor triazinil) (notat RR M3A în legendele figurilor și tabelelor):



- Portocaliu Reactiv MG (structură moleculară tip monoclor triazinil) (notat PR MG în legendele figurilor și tabelelor):



- Albastru Reactiv 4 (structură moleculară tip vinil sulfonic) (notat AR 4 în legendele figurilor și tabelelor):



Separarea coloranților pe coagulanți generați electrochimic s-a realizat într-o celulă cu electrozi orizontali, care a fost descrisă în capitolul 7.2, Figura 7.3. Celula a fost prevăzută cu un catod sub formă de grătar din fire de oțel inoxidabil (cu diametrul de 3 mm) și suprafață activă de 40 cm<sup>2</sup>, care a fost plasat peste un anod placă rectangulară de aluminiu cu suprafață utilă de 60 cm<sup>2</sup> la o distanță de 0,5 cm. În celulă s-au introdus șarje de 0,5 litri de soluție apoasă (0.1 g/L colorant și 0.6 g/L clorură de sodiu la pH inițial 6). Astfel, raportul suprafață anodică utilă/volum util de celulă a fost de 12 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>.

Intensitatea culorii soluțiilor de coloranți s-a măsurat prin spectroscopie în vizibil cu ajutorul unui spectrofotometru Jasco V530 controlat printr-un computer. S-au trasat spectre de absorbție pentru probe prelevate după trecerea anumitor cantități de electricitate prin celulă. Randamentul de îndepărtare al culorii s-a calculat din scăderea relativă a picurilor corespunzătoare absorbanțelor în domeniul vizibil.



## 9.2. Influența naturii colorantului

Figurile 9.1 și 9.2 arată comportarea electrodului de aluminiu în prezența și absența coloranților.

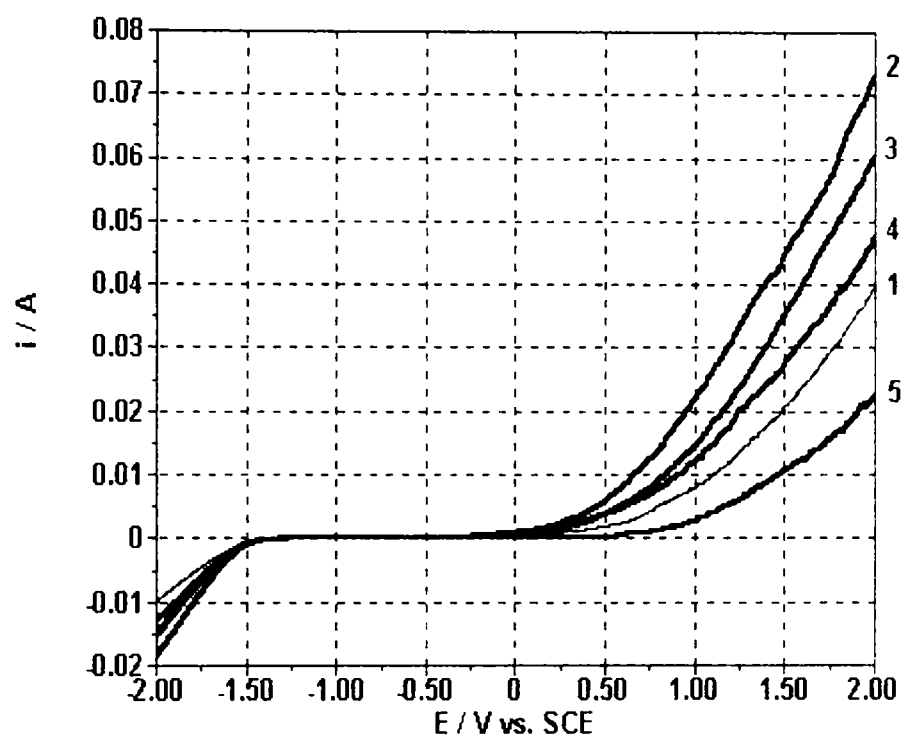


Fig. 9.1. Curbe de polarizare potențiodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența (1) electrolitului suport (ES2); (2) RD 4A + ES2; (3) RR M3A + ES2; (4) PR MG + ES2; (5) AR 4 + ES2 la 0.02 V/s; pH 7,0.

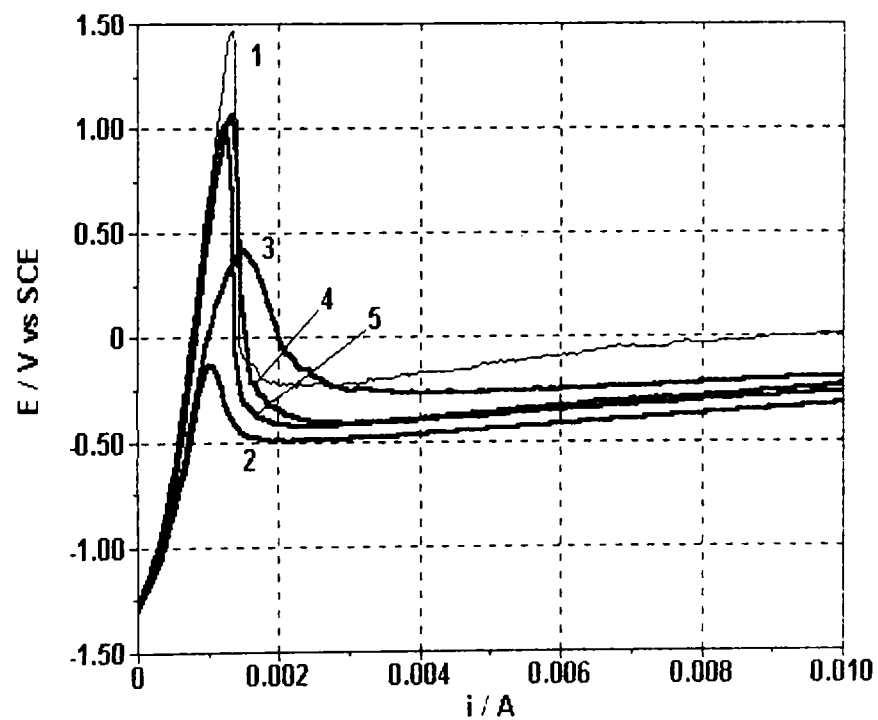


Fig. 9.2. Curbe de polarizare galvanodinamice pentru electrodul de aluminiu în prezența (1) electrolitului suport (ES2); (2) RD 4A + ES2; (3) RR M3A + ES2; (4) PR MG + ES2; (5) AR 4 + ES2 la 0.0001 A/s; pH 7,0.

Curba 1 s-a referit la comportarea electrodului de aluminiu în prezența doar a electrolitului suport . În prezența coloranților alura curbelor de polarizare nu s-a schimbat și nici nu s-au observat paliere suplimentare astfel încât procesul anodic principal s-a referit la dizolvarea aluminiului. Cea mai marcantă influență asupra desfășurării procesului anodic s-a înregistrat pentru colorantul Roșu Direct (RD 4A) (curba 2 din Figura 9.1). Coloranții reactivi (molecule monoclor triazinil) au imprimat un ușor efect de activare asupra procesului anodic total (curbele 3 și 4 din Figura 9.1). Pe de altă parte, comparativ cu ceilalți coloranți, colorantul vinil sulfonic (albastru reactiv 4) a avut un efect de inhibare la valori de potențial mai mari de +0,5 V față de electrodul de referință de calomel. Aceste efecte s-au explicat prin fenomene de udare sau adsorbție chiar pe suprafața electrodului de aluminiu în prezența coloranților.

Curbele de polarizare trasate în condiții galvanodinamice (Figura 9.2) au arătat o implicare ușor diferită a coloranților. În domeniul curenților anodici, prezența coloranților a determinat scăderea polarizării.

Tabelul 9.1 arată condițiile de lucru, consumul specific de energie electrică și o evaluare calitativă și cantitativă a îndepărtării culorii pentru colorantul roșu direct.

Tab. 9.1. Evoluția îndepărtării culorii prin coagulant generat electrochimic pentru RD 4A (A: Al; C: OIn;  $i_A$  80 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,1 g/L; pH<sub>i</sub> 6; NaCl 0,6 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	Grad de îndepărtare a culorii		W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
			Cantitativ/%	Calitativ	
100	2,6	6,5	89	Roșu foarte deschis	0,26
150	2,5	6,5	96	Aproape incolor	0,51
200	2,4	6,7	97	Incolor	0,75

Legendă: A - anod; C - catod; Al - aluminiu; OIn – oțel inoxidabil; Q – cantitate de electricitate; U – tensiune pe celulă;  $i_A$  – densitate de curent;  $c_i$  – concentrație inițială de colorant; pH<sub>i</sub>, pH<sub>f</sub> – pH inițial și final; W<sub>sp</sub> – consum specific de energie electrică.

Figura 9.3 arată evoluția decolorării soluției de colorant RD 4A. Spectrul 1 a corespuns probei inițiale de colorant, iar spectrul 2 a fost trasat după ce prin celulă au trecut 100 Ah/m<sup>3</sup>. În acel moment nuanța soluției era roșu deschis și eficiența de îndepărtare a culorii era de 89%. Continuarea electrolizei a determinat îndepărtarea totală a culorii.

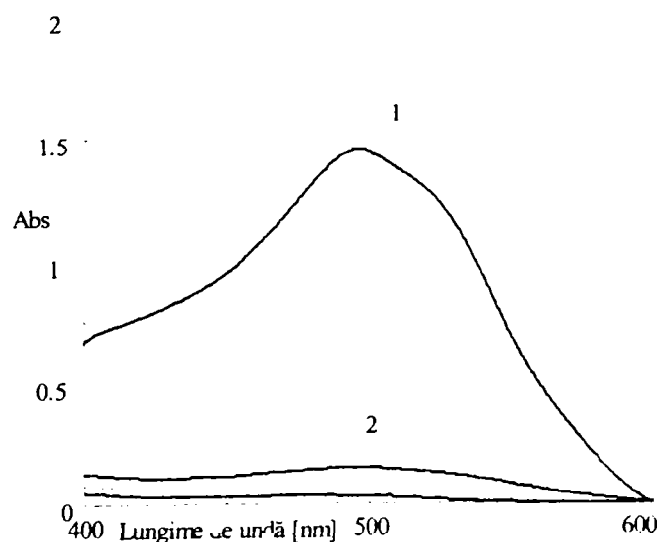


Fig. 9.3. Spectre de absorbție pentru soluția de colorant RD 4A (1 – soluția inițială; 2 – după trecerea a 100 Ah/m<sup>3</sup> prin celulă).

Comparativ, aceeași cantitate de electricitate a determinat îndepărtarea culorii în proporție de doar 44% pentru roșul reactiv M3A (Tabelul 9.2 și Figura 9.4) și 20% pentru portocaliul reactiv MG (Tabelul 9.3 și Figura 9.5). După ce au trecut 500 Ah/m<sup>3</sup>, eficiențele de îndepărtare a culorii au atins 72% și respectiv 66% (spectrele 7 din Figurile 9.4 și 9.5).

Tab. 9.2. Evoluția îndepărtării culorii prin coagulant generat electrochimic pentru RR M3A (A: Al; C: OIn;  $i_A$  80 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,1 g/L; pH<sub>i</sub> 6; NaCl 0.6 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	Grad de îndepărtare a culorii		W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
			Cantitativ/%	Calitativ	
100	2,4	6,8	44	Roșu	0,24
150	2,4	6,8	56	Roșu	0,48
200	2,4	6,8	61	Roșu deschis	0,72
250	2,4	6,9	64	Roșu deschis	0,96
300	2,3	7,0	68	Roșu deschis	1,19
500	2,3	8,2	72	Roșu deschis	2,11

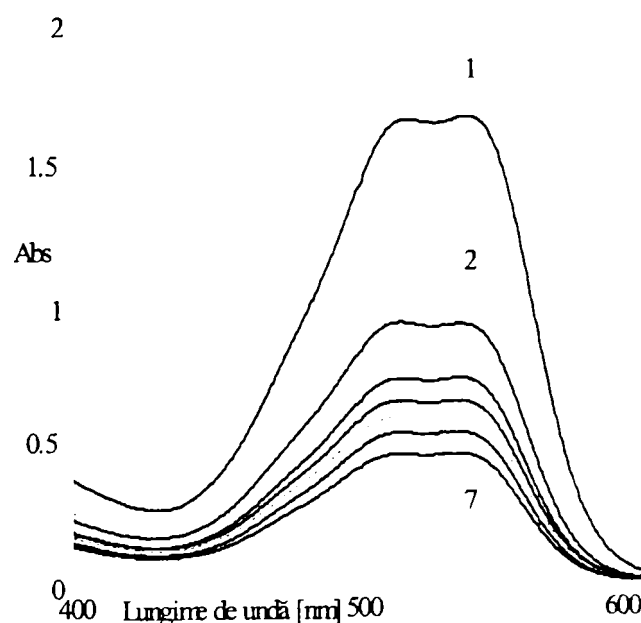


Fig. 9.4. Spectre de absorbție pentru soluția de colorant RR M3A (1 – soluția inițială; 2 – după trecerea a 100 Ah/m<sup>3</sup> prin celulă; 7 - 500 Ah/m<sup>3</sup>).

Pentru toate experimentele de generare electrochimică de coagulanți pentru decolorarea soluțiilor apoase cu conținut de coloranți, cantitățile de electricitate trecute prin celulă au corespuns la timpuri de electroliză după cum urmează: 100 Ah/m<sup>3</sup> – 6 min.; 150 Ah/m<sup>3</sup> – 9 min.; 200 Ah/m<sup>3</sup> – 12 min.; 250 Ah/m<sup>3</sup> – 15 min.; 300 Ah/m<sup>3</sup> – 18 min.; 500 Ah/m<sup>3</sup> - 30 min.

În toate cazurile, creșterea densității de curent a determinat intensificarea proceselor, dar îmbunătățirea în îndepărtarea culorii a fost nesemnificativă.

Tab. 9.3. Evoluția îndepărtării culorii prin coagulant generat electrochimic pentru PR MG (A: Al; C: OIn;  $i_A$  80 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,1 g/L; pH<sub>i</sub> 6; NaCl 0,6 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	Grad de îndepărtare a culorii		W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
			Cantitativ/%	Calitativ	
100	2,6	6,8	20	Portocaliu	0,26
150	2,5	6,9	28	Portocaliu	0,51
200	2,4	7,0	35	Portocaliu deschis	0,75
250	2,4	7,3	40	Portocaliu deschis	0,99
300	2,4	7,6	48	Portocaliu deschis	1,23
500	2,4	8,8	66	Portocaliu deschis	2,19

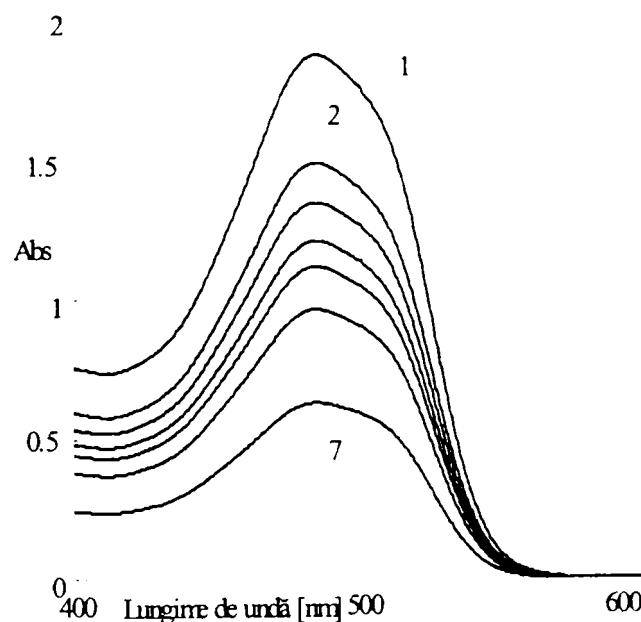


Fig. 9.5. Spectre de absorbție pentru soluția de colorant PR MG (1 – soluția inițială; 2 – după trecerea a 100 Ah/m<sup>3</sup> prin celulă; 7 - 500 Ah/m<sup>3</sup>).

Atât colorantul roșu reactiv M3A cât și portocaliu reactiv MG aparțin clasei de coloranți monoclor triazinil și din acest punct de vedere adsorbția pe coagulantul generat electrochimic a putut fi obstrucționat. Această ipoteză este în concordanță într-o oarecare măsură cu rezultatele din lucrarea [288], în care se menționează adsorbția slabă a coloranților reactivi pe nămol activat.

O comportare diferită s-a observat pentru colorantul albastru reactiv 4, pentru care s-au atins eficiențe de îndepărtarea a culorii de 94% după trecerea prin celulă a 100 Ah/m<sup>3</sup> (Tabelul 9.4 și Figura 9.6). Totuși, a mai persistat o ușoară nuanță de mov deschis.

Pentru a evita reprezentarea unui grafic disproporționat, nu s-a mai reprezentat spectrul pentru soluția inițială (absorbția corespunzătoare picului a fost 2,58). Spectrul 2 a fost trasat după trecerea prin celulă a 100 Ah/m<sup>3</sup>, iar celelalte spectre de la 3 la 6 au corespuns cantităților de electricitate arătate în Tabelul 9.4.

Albastru reactiv 4 aparține clasei de coloranți reactivi de tip vinil sulfonic. Contrar celorlalți doi coloranți reactivi studiați, albastrul reactiv 4 s-a adsorbit mai bine pe coagulantul generat electrochimic și decolorarea soluției sale a fost foarte eficientă.

Tab. 9.4. Evoluția îndepărtării culorii prin coagulant generat electrochimic pentru AR 4 (A: Al; C: OIn;  $i_A$  80 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,1 g/L; pH<sub>i</sub> 6; NaCl 0,6 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	Grad de îndepărtare a culorii		W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
			Cantitativ/%	Calitativ	
100	2,4	6,8	94	Albastru deschis	0,24
150	2,4	6,9	97	Albastru deschis	0,48
200	2,4	7,0	98	Albastru foarte deschis	0,72
250	2,4	7,2	99	Mov foarte deschis	0,96
300	2,4	7,2	99	Mov foarte deschis	1,20

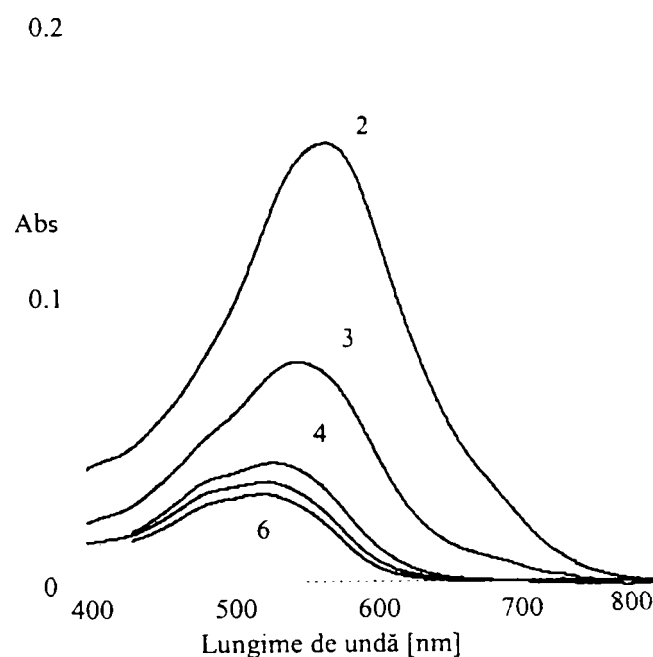


Fig. 9.6. Spectre de absorbție pentru soluția de colorant AR 4 (2 – după trecerea a 100 Ah/m<sup>3</sup> prin celulă; 6 - 300 Ah/m<sup>3</sup>).

Îndepărtarea culorii soluțiilor apoase a coloranților de tip monoclor triazinil a fost destul de dificil de realizat în comparație cu coloranții direcți și reactivi de tip vinil sulfonic. Cantitățile de electricitate prin celulă au fost de trei ori mai mari pentru roșul și portocaliul reactivi decât pentru albastrul reactiv și roșul direct, cu impact asupra consumului specific de energie electrică.

În ansamblu, implicarea coloranților în desfășurarea proceselor de electrod a depins de structura lor moleculară, dar gradul de implicare nu a fost un factor decisiv pentru îndepărtarea lor din soluții apoase prin adsorbție pe coagulanți generați electrochimic.

Un rol predominant au avut procesele din volumul soluției (formarea de punți de legătură între speciile polimerice de aluminiu generate electrochimic și adsorbția coloranților) în comparație cu implicarea coloranților în desfășurarea proceselor de electrod. Aceste constatări au fost valabile și în cazul surfactanților studiați, ceea ce întărește relațiile din literatură [303,304] referitoare la asemănarea dintre coloranți și surfactanți.

## 10. Îndepărtarea surfactanților din ape uzate industriale reale

Datele obținute în urma generării electrochimice de coagulanți pentru îndepărtarea surfactanților sintetici din soluții apoase, echivalente apelor uzate industriale, au stat la baza abordării unor experimente identice cu ape uzate reale prelevate de la instalații de fabricare a detergenților. Aceste ape uzate mai pot conține în plus față de surfactanți (anionici, neionici și cationici) și cloruri, sulfati, fosfați, enzime, agenți de albire și condiționare.

În Tabelul 10.1 sunt redați câțiva indicatori de calitate pentru probe de ape uzate industriale colectate de la S.C. Romtensid Timișoara.

Tab. 10.1. Indicatori de calitate pentru ape uzate industriale de la fabricarea detergenților.

Indicator	Proba 1	Proba 2
Consum chimic de oxigen, CCO, mg/L	1980	554
Detergenți anionici, mg/L	40	200
pH	4,3	7,1
Sulfati, mg/L	787	490
Cloruri, mg/L	160	1090
Turbiditate, NTU (unități nefelometrice de turbiditate)	225	132

Se poate observa că apele uzate reale se caracterizează printr-o variație mare a principalilor indicatori de calitate. În plus, proba 1 a avut un conținut de detergenți anionici mult mai mic decât proba 2, dar încărcarea organică a fost mai mare. Această constatare arată că nu întotdeauna încărcarea organică este dată de surfactanții anionici.

### 10.1. Generarea electrochimică *in situ* de coagulanți pe bază de aluminiu

Îndepărtarea surfactanților din probele de apă reziduală reală s-a realizat prin generare electrochimică *in situ* de coagulant pe bază de aluminiu. Celula de electrocoagulare folosită a fost de tipul cu electrozi orizontali (CEO), descrisă în subcapitolul 7.2 (Figura 7.3). Celula a fost prevăzută cu un catod sub formă de grătar din fire de oțel inoxidabil care a fost plasat peste un anod placă rectangulară cu suprafață utilă de 60 cm<sup>2</sup> la o distanță de 0,5 cm. În celulă s-au introdus șarje de 0,7 litri de soluție de surfactant și clorură de sodiu. Densitatea de curent aplicată a fost de 100 A/m<sup>2</sup>.

În toate cazurile pH-ul inițial a fost corectat la valori acide (4,3 – 4,4) pentru a se evita alcalinizarea excesivă la sfârșitul electrolizelor. De asemenea, conținutul în clorură a fost adus la valoarea de 1,0 g/L.

Rezultatele obținute pentru proba 1 sunt redate în Tabelul 10.2.

Cantitățile de electricitate trecute prin celulă la 100 A/m<sup>2</sup> au corespuns la timpi de electroliză după cum urmează: 75 Ah/m<sup>3</sup> – 5 min.; 150 Ah/m<sup>3</sup> – 10 min.; 225 Ah/m<sup>3</sup> – 15 min.; 300 Ah/m<sup>3</sup> – 20 min.; 450 Ah/m<sup>3</sup> – 30 min, 600 Ah/m<sup>3</sup> – 40min.

S-au obținut eficiențe de epurare de 30 - 40% după trecerea a 225 - 450 Ah/m<sup>3</sup> prin celulă. Concentrația reziduală de surfactanți anionici s-a situat la valori 10 - 20 mg/L, iar turbiditatea finală a fost de 25 - 30 NTU.

Tab. 10.2. Evoluția îndepărtării încărcării organice din ape uzate industriale reale prin coagulant generat electrochimic (CEO, A: Al; C: OIn;  $i_A$  100 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,04 g/L; CCO<sub>i</sub> 1980 mg O<sub>2</sub>/L; pH<sub>i</sub> 4,3; NaCl 1,0 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	CCO/ mg O <sub>2</sub> /L	Ef. CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
75	2,6	4,5	1553	21,6	0,19
150	2,4	4,5	1405	29,0	0,37
225	2,6	4,5	1398	29,4	0,56
300	2,5	4,5	1371	30,7	0,75
450	2,5	4,6	1183	40,3	1,12
600	2,0	4,7	1180	40,4	1,42

Legendă: CEO - Celulă cu electrozi orizontali; CEV - Celulă cu electrozi verticali; A - anod; C - catod; Al - aluminiu; OIn - oțel inoxidabil; Q - cantitate de electricitate; U - tensiune pe celulă;  $i_A$  - densitate de curent;  $c_i$  - concentrație inițială de surfactant; CCO - consum chimic de oxigen; Ef. CCO - grad de îndepărtare a CCO; pH<sub>i</sub>, pH<sub>f</sub> - pH inițial și final; W<sub>sp</sub> - consum specific de energie electrică.

Pentru proba 2, lucrându-se în aceleași condiții, s-au obținut rezultatele prezentate în Tabelul 10.3.

Tab. 10.3. Evoluția îndepărtării încărcării organice din ape uzate industriale reale prin coagulant generat electrochimic (CEO, A: Al; C: OIn;  $i_A$  100 A/m<sup>2</sup>;  $c_i$  0,2 g/L; CCO<sub>i</sub> 554 mg O<sub>2</sub>/L; pH<sub>i</sub> 4,4; NaCl 1,0 g/L; la 22 °C).

Q/ Ah/m <sup>3</sup>	U/ V	pH <sub>f</sub>	CCO/ mg O <sub>2</sub> /L	Îndepărtare CCO/ %	W <sub>sp</sub> / kWh/m <sup>3</sup>
75	1,8	5,7	185	66,6	0,13
150	1,8	5,8	152	72,6	0,26
225	1,8	6,0	145	73,8	0,39
300	1,8	6,1	129	76,7	0,52
450	1,8	6,3	125	77,4	0,79
600	1,8	6,5	116	79,1	1,10

Pentru această probă de apă, după trecerea a 225 - 450 Ah/m<sup>3</sup> prin celulă s-au obținut eficiențe de epurare de 74 - 77% față de 30-40% în cazul probei 1. Concentrația reziduală de surfactanți anionici a atins 20 - 25 mg/L.

În Figura 10.1 este redată evoluția încărcării organice în volumul soluției din celula de electroliză cu electrozi orizontali la generarea electrochimică de coagulanți pe bază de aluminiu pentru proba 2. Condițiile de lucru au fost cele menționate în Tabelul 10.3. Punctele corespunzătoare consumurilor chimice de oxigen după trecerea unor timpuri de electroliză selectați au fost plasate pe o curbă cinetică teoretică de forma  $y = a + bc / (c + t)$ , în care y este consumul chimic de oxigen și t timpul de electroliză. Punctele experimentale s-au încadrat într-un interval de încredere de 99% față de curba teoretică.

$$CCO = a + bc / (c + t) \quad r^2 = 0,9995$$

$$a = 108,626; \quad b = 445,340; \quad c = 1,067$$

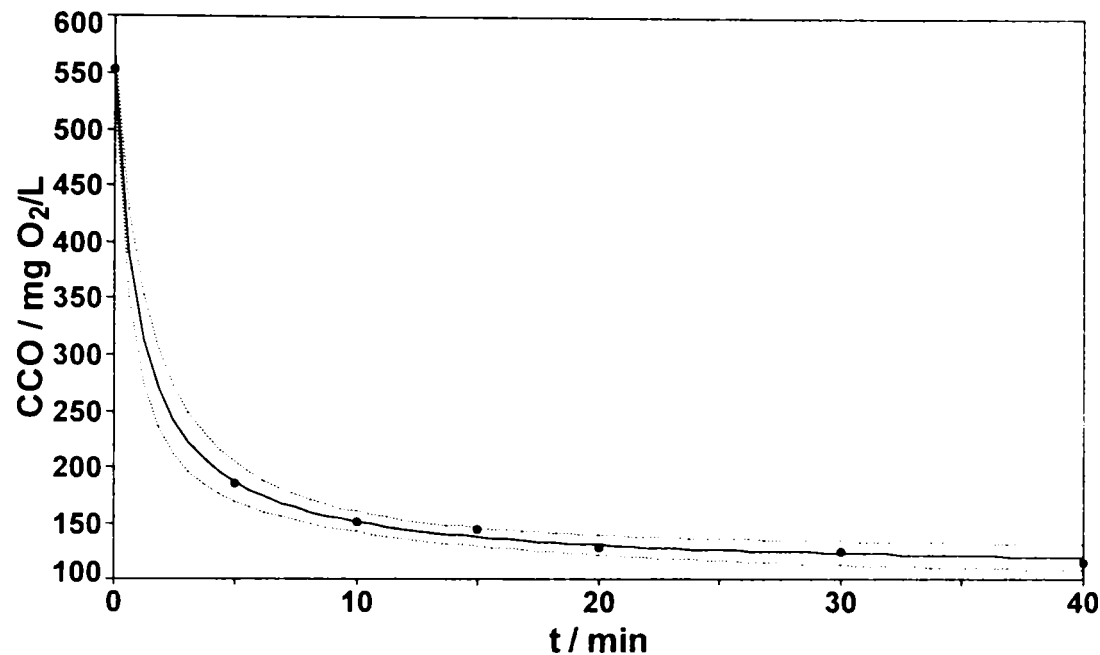


Fig. 10.1. Variația încărcării organice în volumul probei de apă reziduală 2 la generarea electrochimică de coagulanți pe bază de aluminiu într-o celulă cu electrozi orizontali (CEO, A: Al; C: OIn;  $i_A$  100 A/m<sup>2</sup>; CCO<sub>i</sub> 554 mg O<sub>2</sub>/L; pH<sub>i</sub> 4,4; NaCl 1,0 g/L; la 22 °C).

Din datele experimentale pentru soluțiile cu surfactanți și ape uzate reale, a reieșit că funcționarea optimă a unei celule de electrocoagulare cu electrozi orizontali, pentru îndepărtarea surfactanților anionici, s-a desfășurat în limitele următorilor parametri:

- pH<sub>inițial</sub> = 4 - 5;
- densitate de curent aplicată: 50 - 100 A/m<sup>2</sup>;
- prezența obligatorie a anionului activator Cl<sup>-</sup>;
- eficiență de îndepărtare a încărcării organice de 75 - 80% după trecerea prin celulă a unei cantități de electricitate de 225 Ah/m<sup>3</sup>,
- consumul de energie electrică: 0,40 kWh/m<sup>3</sup>;
- cantitatea de material anodic (aluminiu) consumată: 90 g/m<sup>3</sup>.

Fluxul tehnologic general de epurare a apelor uzate cu surfactanți prin generare electrochimică de coagulanți cuprinde următoarele faze:

- colectare și omogenizare ape uzate;
- condiționare (corecție pH și conținut de clorură);
- generare electrochimică *in situ* de coagulanți și adsorbția surfactanților pe coagulanții proaspăt formați;
- decantare finală.

Pentru generarea coagulanților pe bază de aluminiu pentru îndepărtarea surfactanților într-o celulă de electrocoagulare se poate calcula bilanțul de materiale ținând cont de procesele electrochimice (dizolvarea anodului de aluminiu și descărcarea hidrogenului), formarea coagulanților (hidroliza cationului de aluminiu, formarea de punți de legătură între speciile



polimerice de aluminiu generate electrochimic și adsorbția coloranților) și flotația flocoanelor de coagulant. Pentru un debit de apă uzată de 1 m<sup>3</sup>/h, încărcare organică medie (CCO) de 500 g O<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, concentrație medie de surfactanți de 100 g/m<sup>3</sup> și eficiențe de îndepărtare a încărcării organice (CCO) și surfactanților de 75% și respectiv 85%, bilanțul de materiale este redat în Tabelul 10.4.

Pentru o cantitate de electricitate trecută prin celulă de 225 Ah/m<sup>3</sup> și considerând un randament de curent de 120% (dizolvare suprafaradaică), din anodul de aluminiu s-au dizolvat 90,65 g/m<sup>3</sup>, din care, în final, s-au format 261,9 g/m<sup>3</sup> Al(OH)<sub>3</sub>. La catod, aceeași cantitate de electricitate a descărcat 10,1 g/m<sup>3</sup> hidrogen.

Tab. 10.4. Bilanț de materiale pentru celula de electrocoagulare: cantitate de electricitate trecută prin celulă - 225 Ah/m<sup>3</sup>; densitate volumică de curent - 860 A/m<sup>3</sup>; timp de electroliză - 15 minute.

<b>Intră în celula de electrocoagulare</b>	<b>Ies din celula de electrocoagulare</b>
Apă reziduală brută: 1 m <sup>3</sup> /h	Apă reziduală epurată: 9,3 m <sup>3</sup> /h Spumă flotată: 0,7 m <sup>3</sup> /h (7% volumetric)
Hidroxid de aluminiu generat electrochimic: 0,26 kg/h	Hidroxid de aluminiu flotat: 0,23 kg/h Hidroxid de aluminiu sedimentat: 0,03 kg/h Hidrogen descărcat: 0,1 kg/h
Încărcare organică (CCO): 0,5 kg/h	CCO în spuma flotată: 0,375 kg/h. CCO rămas în apa epurată: 0,125 kg/h (75% eficiență de epurare)
Surfactanți anionici în apa reziduală brută: 0,1 kg/h	Surfactanți anionici în spuma flotată: 0,085 kg/h Surfactanți anionici în apa tratată: 0,015 kg/h (85% eficiență de epurare)

## 10.2. Generarea coagulanților prin adaos de sulfat de aluminiu

Comparativ, pentru probele 1 și 2, s-au efectuat experimente de coagulare prin adaos de sulfat de aluminiu sub formă de soluție apoasă conținând ioni de Al<sup>3+</sup> în concentrație de 10mg/mL.

Coagularea prin adaos de sulfat de aluminiu s-a realizat în conformitate cu procedura cunoscută sub numele de „jar test”. S-a lucrat la trei valori de pH: 6,0, 7,1 și 8.1. Corectarea pH-ului s-a făcut cu soluție de 5% NaOH și respectiv soluție 5% Ca(OH)<sub>2</sub>. Condițiile de agitare, determinate după încercări preliminare, au fost următoarele: agitare rapidă, la 150 rotații/minut, timp de 5 minute urmată de agitare lentă la 50 rotații/minut timp de 30 de minute. Timpul necesar pentru decantarea flocoanelor formate a fost de 20 minute. Dozele crescătoare de ioni de Al<sup>3+</sup> adăugate probelor de soluție de LABS au fost după cum urmează: 50, 100, 150, 200 și 250 mg/L.

S-a lucrat în mai multe variante: coagulare cu sulfat de aluminiu și neutralizare cu soluție de hidroxid de sodiu 5% (Tabelele 10.5 – pH 6,0, 10.6 – pH 7,1 și 10.7 – pH 8.1); coagulare cu sulfat de aluminiu și neutralizare cu hidroxid de sodiu și adaos de polielectroliti cationici (Tabelele 10.8 și 10.9); coagulare cu sulfat de aluminiu și neutralizare cu soluție de hidroxid de calciu 5% (Tabelul 10.10).

Polielectroliti cationici K 3459 și K 351 au provenit de la firma Kemyra Kemie din Finlanda și s-au introdus din soluții stoc de concentrație 0,1% simultan cu sulfatul de aluminiu.

Tab. 10.5. Evoluția îndepărtării încărcării organice din ape uzate industriale reale prin coagulant generat din sulfat de aluminiu – metoda jar test, pH 6,0.

Nr. doză	inițial	1	2	3	4	5
Indicator						
Doză de Al <sup>3+</sup> , mg/L	0	50	100	150	200	250
CCO, mg/L proba 1	1980	1845	1774	1706	1699	1691
Îndepărtare CCO, %	-	6,8	10,4	13,8	14,2	14,6
CCO, mg/L proba 2	554	524	506	491	484	476
Îndepărtare CCO, %	-	5,4	8,7	11,3	12,7	14,0

Tab. 10.6. Evoluția îndepărtării încărcării organice din ape uzate industriale reale prin coagulant generat din sulfat de aluminiu – metoda jar test, pH 7,1.

Nr. doză	inițial	1	2	3	4	5
Indicator						
Doză de Al <sup>3+</sup> , mg/L	0	50	100	150	200	250
CCO, mg/L proba 1	1980	1821	1732	1667	1663	1653
Îndepărtare CCO, %	-	8,0	12,5	15,8	16,0	16,5
CCO, mg/L proba 2	554	518	485	479	474	468
Îndepărtare CCO, %	-	9,0	13,7	17,5	19,0	19,4

Domeniul optim de concentrație pentru diminuarea maximă a încărcării organice din probele de apă, la coagularea cu sulfat de aluminiu a fost de 150-200 mg /L Al<sup>3+</sup>, pentru valori ale pH-ului de coagulare de 7,1 - 8,1. Randamentele medii pentru eliminarea încărcării organice exprimate prin consumul chimic de oxigen au fost de 15,6% - 17,8% pentru concentrația de 150 mg /L Al<sup>3+</sup> la pH 7,1 și respectiv 8,1. Pentru concentrația de 200 mg/L Al<sup>3+</sup>, eficiențele au fost de 16,4% la pH 7,1 și 21,7% pentru pH 8,1.

Tab. 10.7. Evoluția îndepărtării încărcării organice din ape uzate industriale reale prin coagulant generat din sulfat de aluminiu – metoda jar test, pH 8,1.

Nr. doză	inițial	1	2	3	4	5
Indicator						
Doză de Al <sup>3+</sup> , mg/L	0	50	100	150	200	250
CCO, mg/L proba 1	1980	1778	1683	1596	1536	1525
Îndepărtare CCO, %	-	10,2	15,0	19,4	22,4	23,0
CCO, mg/L proba 2	554	501	484	465	447	435
Îndepărtare CCO, %	-	9,6	12,7	16,0	19,3	21,5

Gradul de îndepărtare a detergenților anionici din cele două probe de ape uzate a fost după cum urmează: proba 1, 12% pentru proba I (40 mg/L inițial, 35,2 mg/L final) și 10,5% pentru

proba 2 (200 mg/L inițial, 179 mg/L final). Turbiditatea probelor supuse coagulării și decantate s-a situat în jur de 10 NTU.

Coagularea cu sulfat de aluminiu, contribuie din păcate la creșterea concentrației sulfaților din probele de ape uzate. De exemplu, pentru concentrația de  $Al^{3+}$  de 150 mg /L, cantitatea de sulfat introdusă a fost de 950 mg/L, care s-a adăugat celei existente deja, de 787 și respectiv 490 mg/L.

Pentru îmbunătățirea eficienței procesului de coagulare s-au introdus alături de sulfatul de aluminiu (150 mg  $Al^{3+}$ /L) polielectroliți cationici: K 3459 și K 351. Rezultatele sunt prezentate în Tabelele 10.7 și 10.8.

Tab. 10.8. Evoluția îndepărtării încărcării organice din ape uzate industriale reale prin coagulant generat din sulfat de aluminiu – metoda jar test, doza de  $Al^{3+}$  150 mg/L și neutralizare – alcalinizare cu soluție de hidroxid de sodiu 5%. Determinarea dozei optime de polielectrolit cationic K 3459 la pH 7,2.

Nr. doză		inițial	1	2	3	4	5
Indicator							
Doză de K 3459, mg/L		0	10	20	30	40	50
CCO, mg/L	proba 1	1980	1699	1633	1485	1449	1455
Îndepărtare CCO, %		-	14,2	17,5	25,0	26,8	26,5
CCO, mg/L	proba 2	554	488	452	389	366	367
Îndepărtare CCO, %		-	12,0	18,4	29,7	34,0	33,8

Introducerea polielectroliților la coagulare a avut ca efect mărirea eficiențelor de îndepărtare a încărcării organice până la 29-32% când s-a utilizat polielectrolitul cationic K 3459 (30-40 mg/L) și 28,2-30,5% pentru K 351 (30-40 mg/L).

Tab. 10.9. Evoluția îndepărtării încărcării organice din ape uzate industriale reale prin coagulant generat din sulfat de aluminiu – metoda jar test, doza de  $Al^{3+}$  150 mg/L și neutralizare – alcalinizare cu soluție de hidroxid de sodiu 5%. Determinarea dozei optime de polielectrolit cationic K 351 la pH 7,2.

Nr. doză		inițial	1	2	3	4	5
Indicator							
Doză de K 351, mg/L		0	10	20	30	40	50
CCO, mg/L	proba 1	1980	1732	1649	1501	1485	1459
Îndepărtare CCO, %		-	12,5	16,7	24,2	25,0	26,3
CCO, mg/L	proba 2	554	479	405	382	365	366
Îndepărtare CCO, %		-	13,4	26,9	31,0	34,2	34,0

Utilizarea polielectroliților a avut ca efect dublarea eliminării încărcării organice la coagularea cu sulfatul de aluminiu și creșterea eficienței de eliminare a detergenților anionici de la 12,1% la 16,5% (valori medii) față de experimentele în care s-a folosit doar sulfatul de aluminiu.

Într-un alt experiment, s-a efectuat coagularea cu sulfat de aluminiu care a fost introdus întâi în probe iar apoi neutralizarea-alkalinizarea s-a făcut cu soluție de hidroxid de calciu 5%, până la valori ale pH-ului de 6,5; 7,1; 7,5; și 8,1. Rezultatele sunt redate în Tabelul 10.10.

Tab. 10.10. Evoluția îndepărtării încărcării organice din ape uzate industriale reale prin coagulant generat din sulfat de aluminiu – metoda jar test, doza de  $Al^{3+}$  150 mg/L și neutralizare – alcalinizare cu soluție de hidroxid de calciu 5%.

Nr. doză		Indicator					
		inițial	1	2	3	4	
pH		0	6,5	7,1	7,5	8,0	
CCO, mg/L	proba 1	1980	1554	1406	1275	1224	
Îndepărtare CCO, %		-	21,5	29,0	35,6	38,2	
CCO, mg/L	proba 2	554	427	362	301	288	
Îndepărtare CCO, %		-	23,0	34,8	45,7	48,0	

Eliminarea încărcării organice a fost dependentă de pH-ul la care s-a efectuat alcalinizarea, randamentele cele mai mari s-au obținut la pH 7,5 - 8,0: 41,4% și respectiv 45,1%.

Prin comparație, la generarea electrochimică de coagulant, pentru proba 1 s-au obținut eficiențe de îndepărtarea a CCO apropiate, 30% după 15 minute de electroliză. Consumul de aluminiu însă a fost mult mai mic, 90 mg/L față de 150 mg/L în coagularea cu sulfat de aluminiu. Pentru proba 2, prin generare electrochimică de coagulant, eficiențele de îndepărtare a încărcării organice au fost 74% pentru aceeași durată de electroliză, în contrast cu 35 - 45% la coagularea cu sulfat de aluminiu. Raportul dintre consumurile de aluminiu a rămas identic.

## 11. Concluzii

În cadrul acestei lucrări de doctorat s-a evaluat posibilitatea îndepărtării unor surfactanți de sinteză din soluții apoase, echivalente apelor uzate industriale, prin separare pe coagulanți generați în celule electrochimice. Motivația acestei cercetări rezidă în problemele de mediu înconjurător derivate din prezența surfactanților în ape: spumare intensă însoțită de înrăutățirea difuziunii oxigenului atmosferic în apă și acțiunea lor toxică asupra organismelor acvatice. În cazul apelor uzate industriale provenite de la instalațiile de sinteză ale surfactanților este necesară îndepărtarea lor cât mai avansată, care să precedă deversarea în canalizarea municipală sau cursuri de apă.

Cel mai adesea surfactanții ajung în mediul înconjurător prin intermediul apelor uzate. Concentrația surfactanților în apele uzate municipale poate atinge 20 mg/L și chiar până la câteva grame pe litru în apele uzate industriale rezultate de la instalații în care se utilizează sau se produc detergenți. În comunitățile științifice și cele ale producătorilor de surfactanți și detergenți au loc dezbateri susținute asupra impactului acestor produse asupra mediului înconjurător.

Electrochimia orientată spre mediul înconjurător este tot mai mult solicitată pentru depoluarea apei și recuperarea de produse folositoare. Sunt numeroase situațiile în care alte procedee, cum ar fi epurarea biologică, nu pot fi aplicate din cauza prezenței unor poluanți organici toxici. Mai mult, în urma etapei de epurare biologică pot apărea metaboliți care sunt mai toxici decât compușii originali. Așa este și cazul unor surfactanți neionici (de exemplu, nonilfenol etoxilat).

O metodă alternativă de diminuare a conținutului de surfactanți din ape uzate este electrocoagularea sau separarea pe coagulanți generați în celule electrochimice. Pentru a realiza condiții optime de generare de coagulanți eficienți în îndepărtarea surfactanților din ape uzate industriale, s-a studiat comportarea materialelor de electrod folosite (aluminiiu, oțel slab aliat și oțel inoxidabil) în celulele electrochimice în diverse condiții de lucru. Procesele de electrod globale au fost studiate prin tehnici de voltametrie ciclică și liniară.

Simularea unor ape uzate industriale cu surfactanți s-a realizat folosind diferite soluții de surfactanți în concentrație de 0,1 – 2,5 g/L. Surfactanții luați în studiu au fost următorii:

- a) anionici: linear alchil benzensulfonat de sodiu (LABS) și lauril eter sulfat de amoniu (ALES);
- b) cationic: clorură de trimetil alchil amoniu (TMAC);
- c) neionici: amină grasă etoxilată (AGE) având grad de etoxilare cuprins între 2 și 4 și nonilfenol etoxilat având diferite grade de etoxilare:  $n = 4$  (NF4EO),  $n = 16$  (NF16EO) și  $n = 40$  (NF40EO).

Curbele de polarizare trasate în condiții potențiostatice, potențiodinamice și galvanodinamice au permis evaluarea implicării surfactanților, a compoziției anorganice și a pH-ului în procesele electrochimice care s-au desfășurat pe electrozi.

În cazul curbelor de polarizare trasate în condiții potențiostatice și stare staționară, efectul surfactantului s-a relevat relativ puțin asupra caracteristicilor curent-potențial, în special în domeniul curenților 0 - 25 mA. În toate situațiile, comportarea electrodului de aluminiiu, în special ca anod, a depins de istoria electrodului (activare preliminară, curățare și prepolarizare). Pentru un domeniu de potențial, curbele de polarizare au descris un proces de dizolvare impus peste care s-a suprapus un proces autoimpus de dizolvare a aluminiiului și

degajare de hidrogen, caracterizat de creșterea vitezei de degajare a hidrogenului cu deplasarea potențialului spre valori mai pozitive (efect diferență negativă).

Dizolvarea activă a aluminiului redată prin curbele de polarizare trasate în condiții potențiostatice și stare staționară pre cum și randamentele de curent anodic mai mari de 100% au fost interpretate ca o însumare a mai multor efecte: a) dizolvare impusă; b) dizolvare autoimpusă, asociată cu autodescărcare și descărcare de hidrogen – de tip coroziv pe suprafața aluminiului curățat și c) desprinderi de material anodic și dizolvarea autoimpusă în imediata vecinătate a electrodului (efect de “desprindere”).

Din măsurătorile de polarizare în condiții potențiodinamice a reieșit că modelul comportamental principal a fost impus de compoziția anorganică (adaosuri de sulfat de sodiu și clorură de sodiu) a electrolitului suport. Sulfatul de sodiu singur a determinat pasivarea electrodului de aluminiu indiferent de pH. Pe de altă parte, adaosurile de clorură de sodiu în concentrație de 0,01 M au asigurat o dizolvare suficient de activă a electrodului de aluminiu.

Comportarea electrodului de oțel slab aliat a fost complet diferită. În toate situațiile de pH, dizolvarea electrodului de oțel slab aliat a fost mult mai activă decât dizolvarea anodului de aluminiu. Pentru procesele anodice, efectul activator al clorurii s-a manifestat diferențiat mai ales la pH 7,0. Procesele catodice nu au fost influențate de prezența clorurii. Pe ramura catodică, curenții înregistrați au fost net superiori în comparație cu situația electrodului de aluminiu. Poziția potențialului de trecere prin zero nu a fost afectată de variația pH-ului și s-a situat în apropierea valorii de  $-1$  V.

Curbele de polarizare în condiții potențiodinamice au arătat că influența surfactanților s-a manifestat clar în domeniul de activare anodică. Pentru toți surfactanții luați în studiu, a fost destul de dificil de a corela natura surfactantului cu efectele observate. Totuși, implicarea surfactantului în procesul de electrod s-a considerat prin prisma efectului de umectare la potențial controlat, adsorbție sau interacțiuni cu speciile ionice generate electrochimic și schimbarea pH-ului chiar pe suprafața electrodului. La viteze de baleiaj relativ mari nu a mai fost posibilă surprinderea etapei de activare, respectiv inhibare, care puteau fi corelate cu etapa de adsorbție.

În condiții de polarizare galvanodinamică și în prezența surfactanților, activarea anodică s-a relevat mai bine pe electrodul de aluminiu decât pe cel de oțel slab aliat. Influența surfactanților a depins de natura lor. Curbele de polarizare galvanodinamice au permis o evaluare orientativă a tensiunii dintr-o celulă de electrocoagulare pentru generarea electrochimică *in situ* de coagulanți. Astfel, de exemplu, pentru o densitate de curent de  $50 \text{ A/m}^2$  tensiunea pe celulă a fost de  $1,9$  V în cazul folosirii aluminiului ca și material de electrod, cu  $0,3$  V mai mare decât în cazul în care catodul era din oțel inoxidabil.

Generarea coagulanților, bazați fie pe aluminiu fie pe fier, pentru îndepărtarea surfactanților s-a făcut în celule de electroliză cu electrozi verticali (CEV) și respectiv orizontali (CEO) în diferite condiții de lucru. Pentru ambele configurații de electrozi, regimul electric de lucru a fost galvanostatic. Când cele două configurații de electrozi s-au comparat ca și nivel de performanță pentru îndepărtarea surfactanților, s-a asigurat ca aceeași valoare a densității de curent volumetrică ( $\text{A/m}^3$ ) să fie aplicată în ambele celule.

În toate situațiile s-a relevat necesitatea adaosului de clorură în soluțiile supuse electrogenerării de coagulanți pentru a se asigura o dizolvare activă a aluminiului. În plus, prezența clorurii a determinat o creștere a conductivității soluției cu efect asupra scăderii

tensiunii pe celula de electrocoagulare și în final un consum specific de energie electrică mai mic.

S-a observat că odată cu creșterea densității de curent, procesele din celulă s-au derulat mai intens, dar îmbunătățirea eficienței de îndepărtare a surfactanților a fost nesemnificativă comparativ cu densitățile de curent de 10 - 50 A/m<sup>2</sup>. Pe de altă parte, a crescut consumul specific de energie electrică. Astfel, nu se justifica lucrul la densități de curent ridicate când practic același efect se putea obține la densități de curent mai mici implicând efort energetic mai scăzut.

Dintre surfactanții anionici, cel mai bine s-a îndepărtat liniar alchilbenzen sulfonatul de sodiu obținându-se randamente de îndepărtare de 70 - 80% la 50 A/m<sup>2</sup> și după 30 - 40 minute de electroliză în celulă cu electrozi orizontali. Al doilea surfactant anionic, lauril etersulfat de amoniu, a fost îndepărtat cu randamente de 60 - 70% într-o celulă cu electrozi verticali la 10 A/m<sup>2</sup> și după 20 - 40 minute de electroliză. Pentru surfactantul cationic clorură de trimetil alchil amoniu s-au obținut randamente de îndepărtare de 50 - 60% într-o celulă cu electrozi verticali la 10 A/m<sup>2</sup> și după 25 - 30 minute de electroliză.

În condiții comparabile de cantitate de electricitate trecută prin celulă, eficiențele de îndepărtare a încărcării organice dată de surfactanți au scăzut cu creșterea concentrației surfactantului. La creșterea concentrației de surfactant peste 1 g/L, s-a intrat în domeniul concentrației critice micelare și destabilizarea micelilor surfactantului s-a realizat mai greu, ori nu s-a realizat de loc. Ca urmare, lichidul a devenit opalescent, hidroxocomplecșii de aluminiu nu au mai coagulat, în sistem stabilindu-se o turbiditate ridicată, deși soluția inițială a fost limpede.

În cazul îndepărtării nonilfenolului etoxilat s-a evidențiat în mod clar rolul grupelor etoxi, care au determinat rezultatul separării. Cu cât este mai mare numărul de unități de etoxilare cu atât mai pronunțat este caracterul hidrofil al surfactantului. Astfel, NF16EO și NF40EO au fost predominat hidrofilii, au avut o tendință slab pronunțată de a se adsorbi pe flocoanele generate electrochimic și au rămas în soluție în proporție mai mare. Creșterea unităților de oxid de etilenă în structura moleculară a dus la eficiențe de îndepărtare mai mici. Astfel, eficiențele de îndepărtare pentru NP16EO și NP40EO au fost de 30-50% în comparație cu 40-80% pentru NP4EO. Creșterea densității de curent de la 10 A/m<sup>2</sup> la 116 A/m<sup>2</sup> a determinat creșterea consumului specific de energie electrică cu 30-40%.

În plus față de procesele de electrod, descrise prin curbele de polarizare, balanța hidrofil lipofilă (hidrofobă) (BHL) a influențat procesele care s-au desfășurat la suprafața de adsorbție a coagulantului generat electrochimic. Acesta a avut o structură amorfă și proprietăți de adsorbție speciale. La câteva secunde după generare, coagulantul a suferit un proces de structurare și ar fi fost dificil de studiat adsorbția surfactanților în afara celulelor.

Comparația cu alți compuși asemănători surfactanților (coloranții) a arătat că implicarea coloranților în desfășurarea proceselor de electrod a depins de structura lor moleculară, dar gradul de implicare nu a fost un factor decisiv pentru îndepărtarea lor din soluții apoase prin adsorbție pe coagulanți generați electrochimic.

Îndepărtarea culorii soluțiilor apoase a coloranților de tip monoclor triazinil a fost destul de dificil de realizat în comparație cu coloranții direcți și reactivi de tip vinil sulfonic. Cantitățile de electricitate prin celulă au fost de trei ori mai mari pentru roșul și portocaliul reactivi (structuri tip monoclor triazinil) decât pentru albastrul reactiv (structură tip vinil sulfonică) și roșul direct, cu impact asupra consumului specific de energie electrică.

Datele obținute în urma generării electrochimice de coagulanți pentru îndepărtarea surfactanților sintetici din soluții apoase, echivalente apelor uzate industriale, au stat la baza abordării unor experimente identice cu ape uzate reale prelevate de la instalații de fabricare a detergentilor. Aceste ape uzate mai pot conține în plus față de surfactanți (anionici, neionici și cationici) și cloruri, sulfati, fosfați, enzime, agenți de albire și condiționare.

Prin comparație, la generarea electrochimică de coagulant, pentru o mostră de apă uzată reală (CCO = 1980 mg/L) s-au obținut eficiențe de îndepărtare a CCO apropiate de cele din coagularea cu sulfat de aluminiu, 30% după 15 minute de electroliză. Consumul de aluminiu însă a fost mult mai mic, 90 mg/L față de 150 mg/L în coagularea cu sulfat de aluminiu. Pentru o altă mostră de apă uzată reală (CCO = 5554 mg/L), prin generare electrochimică de coagulant, eficiențele de îndepărtare a încărcării organice au fost 74% pentru aceeași durată de electroliză, în contrast cu 35 - 45% la coagularea cu sulfat de aluminiu. Raportul dintre consumurile de aluminiu a rămas identic.

Din datele experimentale pentru soluțiile cu surfactanți și ape uzate reale, a reieșit că funcționarea optimă a unei celule de electrocoagulare cu electrozi orizontali, pentru îndepărtarea surfactanților anionici, s-a desfășurat în limitele următorilor parametri:

- $\text{pH}_{\text{inițial}} = 4 - 5$ ;
- densitate de curent aplicată: 50 - 100 A/m<sup>2</sup>;
- prezența obligatorie a anionului activator Cl<sup>-</sup>;
- eficiență de îndepărtare a încărcării organice de 75 - 80% după trecerea prin celulă a unei cantități de electricitate de 225 Ah/m<sup>3</sup>,
- consumul de energie electrică: 0,40 kWh/m<sup>3</sup>;
- cantitatea de material anodic (aluminiu) consumată: 90 g/m<sup>3</sup>.

Per global, experimentele de epurare electrochimică în celule echipate cu electrozi confecționați din aluminiu și respectiv oțel slab aliat, pentru îndepărtarea surfactanților, au relevat rolul predominant al proceselor din volumul soluției (formarea de punți de legătură între speciile polimerice de coagulanți generați electrochimic și adsorbția surfactanților) în comparație cu implicarea surfactanților în procesele de electrod.



## Bibliografie

1. R.J. Hunter, Introduction to modern colloid science, Oxford University Press, 1993.
2. P.W. Atkins, Tratat de chimie fizică, Ed. Tehnică, 1996.
3. \* \* \*, H.G. 527/2001, Monitorul Oficial, nr. 317, 2001.
4. I. Mândru, M. Leca, Chimia macromoleculilor și a coloizilor, Ed. Didactică și Pedagogică, 1977.
5. S.E. Manahan, Environmental chemistry, Lewis Publishers, 2000.
6. S. Voyutsky, Colloid chemistry (English version), Mir Publishers, 1978.
7. J. Texter, Characterization of surfactants, in: K.R. Lange (editor), Surfactants, Hanser Publishers, 1999, p. 1-68.
8. W. Herman de Groot, I. Adami, G.F. Moretti, The manufacture of modern detergent powders, Herman de Groot Academic Publishers, 1995.
9. M. Ahel, Biogeochemical behaviour of alkylphenol polyethoxylates in the aquatic environment, Ph.D. Thesis, University of Zagreb, Institute "Rudjer Boskovic", 1987.
10. A.V. Kabanov, Chapters in physicochemical principles, Surfactants in solution, [www.unmc.edu/PharmSciences/wwwcourse/graduate/g\\_syllabus.html](http://www.unmc.edu/PharmSciences/wwwcourse/graduate/g_syllabus.html)
11. \* \* \*, Detergent chemistry, [www.chemistry.co.nz](http://www.chemistry.co.nz).
12. W. Giger, A.C. Alder, Sediments – Archives of detergents, EAWAG news, no. 52, 2002, p. 10.
13. J. Dojlido, G.A. Best, Chemistry of water and water pollution, Ellis Horwood Limited, 1993.
14. M.Wagner, H.J. Popel, Surface active agents and their influence on oxygen transfer, Wat. Sci. Tech., vol. 34, no. 3-4, 1996, p. 249.
15. \* \* \*, A more sustainable approach to everyday cleaning, [www.ecogent.ca/enviro/env\\_wpsf.htm](http://www.ecogent.ca/enviro/env_wpsf.htm).
16. N.M. Brouwer, P.M. Terpstra, Ecological and toxicological properties of nitrilotriacetic acid (nta) as a detergent builder, Tenside Surf. Det., vol. 32, no. 3, 1995, p. 225.
17. R.I. Sedlak, Environmental risk assessment of cleaning product ingredients, Chemosphere, vol. 32, no. 4, 1996, p. 703.
18. F.R. Schroder, Computer models as important tools for the environmental exposure analysis of surfactants, Tenside Surf. Det., vol. 34, no. 4, 1997, p. 225.
19. N. Scholz, Ecotoxicology of surfactants, Tenside Surf. Det., vol. 34, no. 4, 1997, p. 229.
20. J. Sanchez Leal, I. Ribosa, M.T. Garcia, J.J. Gonzales, F. Comelles, Surfactants: are they really dangerous for the aquatic environment?, Journal of the Romanian Colloid and Surface Chemistry Association, vol. 1, no. 1, 1996, p. 15.
21. S. Scharf, G. Hobiger, P. Seif, LAS in the environment, Federal Environment Agency, Austria, 1995.
22. J. Sanchez Leal, M.T. Garcia, R. Tomas, J. Ferrer, C. Bengoechea, Linear alkylbenzene sulphonate removal, Tenside Surf. Det., vol. 31, no. 4, 1994, p. 253.
23. E. Matthijs, G. Debaere, N. Itrich, P. Masscheleyn, A. Rottiers, M. Stalmans, T. Federle, The fate of detergent surfactants in sewer systems, Wat. Sci. Tech., vol. 31, no. 7, 1997, p. 321.
24. M. Ahel, F.E. Scully jr., J. Hoigne, W. Giger, Photochemical degradation of nonylphenol and nonylphenol polyethoxylates in natural waters, Chemosphere, vol. 28, no. 7, 1994, p. 1361.
25. F. Hirsinger, K.P. Schick, A life-cycle inventory for the production of alcohol sulphates in Europe, Tenside Surf. Det., vol. 32, no. 2, 1995, p. 128.
26. D.E. Edwards, A.J. DeCarvalho, Assessing the impact of household cleaning product on wastewater treatment systems, The Small Flows Journal, vol.4, no. 1, 1998, p. 15.
27. J.E. Zweig, Trends in detergents and surfactants in the U.S., Tenside Surf. Det., vol. 30, no. 5, 1993, p. 306.
28. J. Steber, W. Guhl, N. Stelter, F.R. Schroder, Alkyl Polyglycosides – Ecological evaluation of a new generation of nonionic surfactants, Tenside Surf. Det., vol. 32, no. 6, 1997, p. 515.
29. J.N. Bertho, New surfactants and emulsifiers derived from vegetable sources, Cosmetic Science&Business 2000, [www.atalink.co.uk/csb2000/html/art\\_rawmats\\_ardsoliance.htm](http://www.atalink.co.uk/csb2000/html/art_rawmats_ardsoliance.htm)
30. R. Doong, W. Lei, T. Chen, C. Lee, W. Chang, Effect of anionic and nonionic surfactants on sorption and micellar solubilization of monocyclic aromatic compounds, Wat. Sci. Tech., vol. 34, no. 7-8, 1996, p. 327.
31. J.L. Berna, A. Moreno, J. Ferrer, An assessment of the ultimate biodegradation of LAS, Tenside Surf. Det., vol. 30, no. 3, 1993, p. 217.
32. C.G. van Ginkel, M.A. Pomper, C.A. Stroo, A.G. M. Kroon, Biodegradation of fatty amines, Tenside Surf. Det., vol. 32, no. 4, 1995, p. 355.
33. C.G. van Ginkel, C.A. Stroo, A.G. M. Kroon, Biodegradability of ethoxylated fatty amines and amides and the non-toxicity of their biodegradation products, Tenside Surf. Det., vol. 30, no. 3, 1993, p. 213.
34. L. Djellal, F. Theraulaz, O. Thomas, Study of LAS behaviour in sewage using advanced uv spectrophotometry, Tenside Surf. Det., vol. 34, no. 5, 1997, p. 316.
35. A.M.A. Abd-Allah, T. Srorr, Biodegradation of anionic surfactants in the presence of organic contaminants, Wat. Res., vol. 32, no. 3, 1998, p. 944.
36. C. Zhang, K.T. Valsaraj, W.D. Constant, D. Roy, Aerobic degradation kinetics of four anionic and nonionic surfactants at sub- and supra-critical micelle concentrations (cmcs), Wat. Res., vol. 33, no. 1, 1999, p. 115.

37. M.A. Manzano, J.A. Perales, D. Sales, J.M. Quiroga, The effect of temperature on the biodegradation of a nonylphenol polyethoxylate in river water, *Wat. Res.*, vol. 33, no. 11, 1999, p. 2593.
38. R.J. Maguire, Review of the persistence of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in aquatic environments, *Water Qual. Res. J. Canada*, vol. 34, no. 1, 1999, p. 37.
39. D.T. Bennie, Review of the environmental occurrence of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates, *Water Qual. Res. J. Canada*, vol. 34, no. 1, 1999, p. 79.
40. C.G. Naylor, Environmental fate and safety of nonylphenol ethoxylates, *The Alkylphenols and Alkylphenol Ethoxylates Review*, no. 1, 1998, p. 23.
41. C.G. Naylor, J.B. Williams, P.T. Varineau, D.A. Webb, Nonylphenol ethoxylates in an industrial river, *The Alkylphenols and Alkylphenol Ethoxylates Review*, no. 1, 1998, p. 44.
42. M. Ahel, W. Giger, M. Koch, Behaviour of nonionic surfactants in biological wastewater treatment, in A. Bjorseth, G. Angeletti (editors), *Organic micropollutants in the aquatic environment*, Reidel Publ. Comp., Dordrecht, Holland, 1986, p. 414.
43. M. Ahel, E. Molnar, S. Ibric, W. Giger, Estrogenic metabolites of alkylphenol polyethoxylates in secondary sewage effluents and rivers, *Wat. Sci. Tech.*, vol. 42, no. 7-8, 2000, p. 15.
44. \* \* \*, Biodegradability of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates, European Council for Alkylphenols and Derivatives, [www.cefic.org/cepad/index.asp](http://www.cefic.org/cepad/index.asp)
45. \* \* \*, Detergents legislation, [europa.eu.int/enterprise/chemicals/detergents/legisl/deterdir\\_en.htm](http://europa.eu.int/enterprise/chemicals/detergents/legisl/deterdir_en.htm).
46. \* \* \*, Revision of EU Detergents Legislation, CESIO (European Committee of Surfactants and Their Organic Intermediates) news, November 2001.
47. \* \* \*, Anaerobic biodegradation of surfactants, Review and position paper, AISE, CESIO, 1999.
48. E.A. Bratu, *Operații unitare în ingineria chimică*, Ed. Tehnică, 1985.
49. W.J. Weber, *Physicochemical processes for water quality control*, Willey Interscience, 1972.
50. I.G. Murgulescu, E.Segal, T.Oncescu, *Introducere în chimia fizică*, vol. II, Ed. Academiei, 1980.
51. R.L. Culp, G.M. Wesner, G.L. Culp, *Advanced wastewater treatment*, Van Nostrand Reinhold, 1978.
52. \* \* \*, *Water treatment handbook*, Degremont, vol. 1&2, 1991.
53. M. Crucianu, *Site moleculare*, Ed. Științifică și Enciclopedică, 1986.
54. A.I. Polihroniade, *Absorbția - adsorbția*, Ed. Tehnică, 1967.
55. D. Goralczyk, Effect of inorganic electrolytes on anionic-cationic adsorption films. *Tenside Surf. Det.*, vol. 30, no. 5, 1993, p. 356.
56. K.E. Bremmell, G.J. Jameson, S. Biggs, Adsorption of ionic surfactants in particulate systems: flotation, stability, and interactions forces, *Colloids Surf. A.*, vol. 146, 1999, p. 75.
57. C.V. Genovese, J.F. Gonzales, Solids removal by coagulation from fisheries waste waters, *Water SA*, vol. 24, no. 4, 1998, p. 371.
58. V. Coheci, A. Martin, L. Vlad, V. Dalea, E. Lorinczi, *Bazele tehnologiei chimice*, vol. II, Litografia IPT, 1984.
59. J.Q. Jiang, N.J. D. Graham, Pre-polymerised inorganic coagulants for treating water and waste water, *Chem. & Ind.*, no. 10, 1997, p. 389.
60. J.Q. Jiang, N.J. D. Graham, Pre-polymerised inorganic coagulants and phosphorous removal by coagulation, *Water SA*, vol. 24, no. 3, 1998, p. 237.
61. V.Coheci, *Rev. chim.*, vol. 23, nr. 1, 1972, p. 32.
62. V.Coheci, Teză de doctorat, IPT, 1971.
63. A.Martin, Teză de doctorat, IPT, 1981.
64. J. Gregory, J. Duan, Hydrolyzing metal salts as coagulants, *Pure Appl. Chem.*, vol. 73, no. 12, 2001, p. 2017.
65. M. Wang, M. Muhammed, Novel synthesis of Al<sub>13</sub>-cluster based alumina materials, *Nanostruct. Mater.*, vol. 11, no. 8, 1999, p. 1219.
66. O.Yu. Pykhteev, A.A. Efimov, L.N. Moskvina, Hydrolysis of iron(III) aqua complexes, *Zh. Prikl. Khim.* (English version), vol. 72, no. 1, 1999, p. 9.
67. N. Tambo, *Water Supply*, Vol. 8, Jonkoping, 1990.
68. V. Coheci, D. Botău, G.A. Ciorba, S. Mășu, L. Vlad, Studii privind îmbunătățirea tehnologiei de epurare a apelor reziduale provenite de la o fabrică de lacuri și vopsele. Notă. Utilizarea unor polielectroliți ca adjuvanți de coagulare la epurarea apelor reziduale provenite de la S.C. Azur S.A. Timișoara, lucrările Simpozionului "Instalații pentru construcții și confortul ambiental", Timișoara 1-3 aprilie 1993, p.92-96.
69. V. Coheci, G.A. Ciorba, E. Reisz, C. Bogatu, D. Botău, Procedeu combinat de preepurare a unor ape reziduale impurificate cu poluanți organici din industria lacurilor și vopselelor, lucrările celei de a II-a Sesiuni de comunicări științifice "Realizări tehnice și culturale științifice pe meleaguri arădene". Arad, 5-6 mai 1994, Profil: *Chimia Protecției și Depoluării Mediului*, p.104-111.
70. F.W. Jones, D.J. Westmoreland, Removal of wool wax, Nonylphenol ethoxylates and pesticide residue from wool scour effluent, *Wat. Res.*, vol. 33, no. 8, 1999, p. 1775.
71. A. Papadopoulos, C. Savvides, M. Loizidis, K.J. Haralambous, M. Loizidou, An assessment of the quality and treatment of detergent wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, vol. 36, no. 2-3, 1997, p. 377.
72. E. Chamarro, A. Marco, S. Esplugas, Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability, *Wat. Res.*, vol. 35, no. 4, 2000, p. 1047.

73. W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, John Willey & Sons, Inc., 1970.
74. C. Radovan, A. Chiriac, D. Cîrcioban, Introducere în electrochimie, Ed. Mirton, 1998.
75. V.P. Evangelou, Environmental soil and water chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
76. F.W. Pontius, Water quality and treatment, Mc. Graw-Hill, Inc., 1990.
77. J. Hoigne, The chemistry of ozone in water în S. Stucki (editor), Processes technologies for water treatment, Plenum Publishing Corporation, 1978.
78. F.L. Evans, Ozone in water and wastewater treatment", Ann Arbor Science Publishers Inc., 1972.
79. J. Hoigne, Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation process, în J. Hrubec (editor), The Handbook of environmental chemistry, vol. 5, part C Quality and treatment of drinking water, Springer - Verlag, 1998, p. 83 - 141.
80. E.F. Spencer jr., Pollution control in the chemical industry în H.F. Lund (editor), Industrial pollution control handbook, McGraw-Hill Book Company, 1971.
81. H. Weinberg, N. Narkis, Oxidation by-products resulting from the interaction of chlorine dioxide with nonionic surfactants, în W.Wesley Eckenfelder, A.R. Bowers, J.A. Roth (editors), Chemical oxidation: technologies for the nineties, vol. 2, Technomic Publishing Company, Inc., 1994, p. 20.
82. V. Coheci, F. Klepp, E. Lungu, D. Coheci, G.A. Ciorba, Modeling of water ozonation process in diphasic system, Bulletins for Applied Mathematics, Technical University of Budapest, no. 916 /1993, p.191-200.
83. V. Coheci, F. Klepp, E. Lungu, D. Coheci, G.A. Ciorba, Modelarea procesului de ozonizare a apelor în sistem difazic și în regim nestacionar, Lucrările Sesiunii de comunicări științifice "Realizări tehnice și cultural științifice pe meleaguri arădene". Arad, 5-6 mai 1994, Profil: Chimia Protecției și Depoluării Mediului, p. 86-96.
84. S. H. Lin, C.M. Lin, H.G. Leu, Operating characteristics and kinetic studies of surfactant wastewater treatment by Fenton oxidation, Wat. Res., vol. 33, no. 7, 1999, p. 1735.
85. M. Kitis, C.D. Adams, G.T. Daigger, The effects of Fenton's reagent pretreatment on the biodegradability of nonionic surfactants, Wat. Res., vol. 33, no. 11, 1999, p. 2561.
86. L. M. Vaicum, Epurarea apelor uzate cu nămol activ. Ed. Academiei, 1981.
87. N.J. Horan, Biological wastewater treatment systems – theory and operation, John Wiley & Sons Ltd., 1990.
88. J. Wunram, Advanced treatment of pulp and paper mill effluents, Master thesis, Technical University of Munich, 2001.
89. D. Prats, F. Ruiz, B. Vazquez, M. Rodriguez-Pastor, Removal of anionic and nonionic surfactants in a wastewater treatment plant with anaerobic digestion. A comparative study, Wat. Res., vol. 31, no. 8, 1997, p. 1925.
90. \* \* \*, Wastewater engineering, Metcalf & Eddy, Inc., McGraw-Hill Inc., 1975.
91. V. Coheci, C. Bogatu, D. Botău, G.A. Ciorba, Utilizarea criteriului cinetic pentru aprecierea posibilității de epurare biologică anaerobă a unor ape reziduale industriale, Lucrările Conferinței Naționale de Chimie și Inginerie Chimică, București, 29-30 oct.1993, vol.II, p.685-688.
92. V. Coheci, C. Bogatu, D. Botau, E. Brînzei, G.A. Ciorba, Utilizarea filtrelor biologice anaerobe pentru oxidarea poluanților organici din apele reziduale, Lucrările Simpozionului Instalațiile pentru construcții și confortul ambiental, Timișoara 14-15 aprilie 1994, p.94-99.
93. M.T. Muller, Anaerobic biodegradation and toxicity of alcohol ethoxylates, Doctoral thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 2000.
94. C. Bogatu, G.A. Ciorba, D. Botau, S. Parvu, Use of electrochemical oxidation and anaerobic filtration for advanced degradation of triethylamine in water solutions, Simpozion "Partners in Environmental Technology", Arlington, Virginia, SUA, Noiembrie 30-Decembrie 2, 1999.
95. A.L.Rotinian, K.I. Tihonov, I.A. Soshina, Teoreticheskaya Elektrokhiymia, Khimiya, 1981.
96. L. Antropov, Theoretical Electrochemistry, Mir, 1979.
97. Gh. Facsko, Electrochimie si coroziiune, Lit. IPT, 1979.
98. L. Oniciu, E. Constantinescu, Electrochimie si coroziiune, Ed. Didactică și Pedagogică, 1982.
99. N. Bonciocat, Electrochimie si aplicații, Ed. Dacia Europa Nova, 1997.
100. C.H. Haman, A. Hamnett, W. Vielstich, Electrochemistry, Wiley-VCH, 1998.
101. I.G. Murgulescu, O.M. Radovici, Introducere în chimia fizică, vol. IV Electrochimia, Ed. Academiei, 1986.
102. J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, Modern Electrochemistry, vol.1, Plenum Press, 1998.
103. J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, M. Gamboa-Aldeco, Modern Electrochemistry, vol.2A, Kluwer Academic / Plenum Press, 2000.
104. Ya.M. Kolotyarkin, G.M. Florianovich, Elektrokhiymia, Itoghi Nauki, Ser. Khim., T. 7, VINITI, 1971, p. 43-64.
105. W. Stumm, Corrosion of metals in aquatic systems; an introduction, EAWAG, 1998.
106. M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Pergamon Press, 1966, p. 256-271.
107. G. M. Florianovich, L.A. Sokolova, Ya. M. Kolotyarkin, Despre mecanismul dizolvării anodice a fierului în soluții acide (în limba rusă), Elektrohimiya, vol. 10 nr. 9, 1976, p. 1027.
108. W.J. Lee, S.I. Pyun, Effects of sulphate ion additives on the pitting corrosion of pure aluminium in 0.01M NaCl solution, Electrochim. Acta, vol. 45, 2000, p. 1901.

109. M. Pagitsas, A. Diamantopoulou, D. Sazou, General and pitting corrosion deduced from current oscillations in the passive-active transitions state of the Fe/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrochemical system, *Electrochim. Acta*, vol. 47, 2002, p. 4163.
110. A. Thiel, J. Eckell, Die Korrosion der Metalle als elektrochemisches Problem, *Z. Elektrochem.*, vol. 33, no. 9, 1927, p. 370.
111. D.M. Drazic, J.P. Popic, Corrosion rates and negative difference effects for Al and some Al alloys, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, 1999, p. 43.
112. C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, V.A.Chiriac, D. Dascălu, Active - passive transition state of polarized aluminium electrode in neutral sodium sulphate and sodium chloride solution, *Annals of West University of Timișoara, ser. chem.*, vol. 10, nr. 2, 2001, p.745.
113. C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, D. Dascălu, V.A. Chiriac, Effect of halides on the anodic aluminium behaviour, *Annals of West University of Timișoara, ser. chem.*, vol. 10, nr. 2, 2001, p.759.
114. C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, D. Dascălu, V.A.Chiriac, Galvanodynamic aspects of the pasivation and activation of the aluminium electrode, *UPB Sci. Bull., ser. B*, vol. 63, no. 3, 2001, p. 123.
115. C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, V.A.Chiriac, D. Dascălu, Behaviour of potentiodynamically polarized aluminium in dilute chloride solution, *UPB Sci. Bull., ser. B*, vol. 63, no. 3, 2001, p. 227.
116. D.M. Drazic, J.P. Popic, Anomalous dissolution of iron in acid media, 51<sup>st</sup> Annual ISE Meeting, Warsaw, 2000, CD-ROM, poster s\_1 721.
117. I. Rădoi, M. Nemeș, C. Radovan, *Electrochimie*, Ed. Facla, 1974.
118. M.R. Gennero de Chialvo, A.C. Chialvo, Kinetics of hydrogen evolution reaction with Frumkin adsorption: re-examination of the Volmer-Heyrovsky and Volmer-Tafel routes, *Electrochim. Acta*, vol. 44, 1998, p. 841.
119. S. Lubetkin, The motion of electrolytic gas bubbles near electrodes, *Electrochim. Acta*, vol. 48, 2002, p. 357.
120. A.R. Despic, J. Radosevic, P. Dabic, M. Kliskic, Abnormal yields of hydrogen and the mechanism of its evolution during cathodic polarization of aluminium, *Electrochim. Acta*, vol. 35, 1990, p. 1743.
121. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, VCH, Publishers, Inc., 1994.
122. D.D. MacDonald, *Transient techniques in electrochemistry*, Plenum Press, 1977.
123. A.J. Bard, C.G. Zoski, *Voltammetry Retrospective*, *Anal. Chem.*, vol. 72, no. 9, 2000, p. 346 A-352 A.
124. C.M.A. Brett, A.M. Oliveira Brett, *Electrochemistry: principles, methods and applications*, Oxford University Press, 1998.
125. \* \* \*, *Electrochemistry refresher - teaching notes*, University of Bath, [www.bath.ac.uk](http://www.bath.ac.uk).
126. G.A. Mabbott, An introduction to cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, 1983, p. 697.
127. D.H. Evans, K.M. O'Connell, R.A. Petersen, M.J. Kelly, Cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 4, 1983, p. 290.
128. P.T. Kissinger, W.R. Heineman, Cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, 1983, p. 702.
129. J.J.van Benschoten, J.Y. Lewis, W.R. Heineman, D.A. Roston, P.T. Kisinger, Cyclic voltammetry experiment, *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, 1983, p. 772.
130. J.T. Maloy, Factors affecting the shape of current – potential curves, *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 4, 1983, p. 285.
131. J. Tacussel, P. Leclerc, J.J. Fombon, Pulse voltammetry and polarography: recent progress in microprocessor instrumentation, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 214, 1986, p. 79.
132. M. Seralathan, R. Osteryoung, J. Osteryoung, Comparison of linear sweep and staircase voltammetries using Walsh series, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 214, 1986, p. 141.
133. M. Seralathan, R. Osteryoung, J. Osteryoung, General equivalence of linear sweep and staircase voltammetry, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 222, 1987, p. 69.
134. G.A. Ciorba, C. Radovan, Caracterizarea voltametrică a materialelor de electrozi pentru procesele de electroseparare, Simpozion ICPEAR "Mediul și Industria", București, Septembrie, 23-25, 1999, p.224.
135. A.T. Kuhn, The role of electrochemistry in environmental control, în J.O'M. Bockris, B.E. Conway (editors), *Modern aspects of electrochemistry*, vol. 8, Plenum Press, 1972, p. 273-340.
136. A.T. Kuhn, The electrochemical treatment of aqueous effluent streams, în J.O'M. Bockris (editor), *Electrochemistry of cleaner environments*, Plenum Press, 1972, p. 99-130.
137. A.T. Kuhn, Electrochemistry for a better world – present state of the art, în H. Bloom, F. Gutman (editors), *Electrochemistry: the past and the next thirty years*, Plenum Press, 1977, p. 355-443.
138. D. Pletcher, N.L. Weinberg, The green potential of electrochemistry: part 2 the applications, *Chemical Engineering*, November, 1992, p. 132.
139. K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, G.M. Swain, Electrochemistry and the environment, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 24, 1994, p. 1077.
140. K. Juttner, U. Galla, H. Schmieder, Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry, *Electrochim. Acta*, vol. 45, 2000, p. 2575.
141. F.C. Walsh, Electrochemical technology for environmental treatment and clean energy conversion, *Pure Appl. Chem.*, vol. 73, no. 12, 2001, p. 1819.
142. T.R. Yu, G.L. Ji, *Electrochemical methods in soil and water research*, Pergamon Press, 1993.
143. C.A.C. Sequira (editor), *Environmentally oriented electrochemistry*, Elsevier, 1994.
144. K. Scott, *Electrochemical processes for clean technology*, The Royal Society of Chemistry, 1995.

145. K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, Environmental electrochemistry: fundamentals and applications in pollution abatement, Academic Press, 1997.
146. J.O'M. Bockris, A.K.N. Reddy, Modern electrochemistry, vol. 2B, Kluwer Academic / Plenum Press, 2000.
147. A.A. Mamakov, Sovremennoie sostoianie i perspektivy primeneniia electroliticheskoii flotatsii veshetv, Izd Stiinta, 1975.
148. L. A. Kul'skiy, P.P. Stokach, V.A. Slipenko, E.I. Saigak, Ochistka Vody Elektrokoagulyatsiei, Budivel'nik, 1978.
149. V.V. Kovalev, Intensificatsia electrochimicheskhi protsesov vodocistschi, Izd Stiinta, 1986.
150. S.V. Yakovlev, I.G. Krasnoborod'ko and V.M. Rogov, Technologiya elektro-khimicheskoi ochistki vody, Stroizdat, 1987.
151. V. Cocheci, C. Radovan, V. Cernea, Epurarea electrochimică a unor ape reziduale de la vopsitorii, în lucrările simpozionului Probleme Actuale ale Protecției, Tratării și Epurării Apelor în R.S.R., vol. III, Timișoara, 4-6 octombrie, 1984, p. 61.
152. V. Cocheci, C. Radovan, Considerations about some electrochemical methods applied in the water technology, în Proceedings of the Second National Symposium of Applied Electrochemistry, vol II, 4-5 octombrie, Timișoara, 1985, p. 575.
153. V. Cocheci, C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, Depoluarea electrochimică a apelor reziduale industriale, în lucrările celei de a II-a Sesiuni de comunicări științifice "Realizări tehnice și cultural științifice pe meleaguri arădene", Arad, 5-6 mai 1994, Profil: Chimia Protecției și Depoluării Mediului, p.46-51.
154. V. Cocheci, C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, On anodes behaviour in electroflotocoagulation, Journal of the Romanian Colloid and Surface Chemistry Association, vol. 2 (3-4), 1997, p.9-13.
155. I. Vlaicu, C. Radovan, G.A. Ciorba, E. Brînzei, Reactoare electrochimice în tratarea apelor, Seminarul Național de Inginerie Chimică, Timișoara, 10-11 Oct. 1996, p.140 - 145.
156. V. Cocheci, C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, Alternatives of combined electrochemical wastewater treatment, Journal of the Romanian Colloid and Surface Chemistry Association, vol. 2 (3-4), 1997, p.5-8.
157. C. Comninellis, Electrochemical treatment of wastewater containing organic pollutants, în W.Wesley Eckenfelder, A.R. Bowers, J.A. Roth (editors), Chemical oxidation: technologies for the nineties, vol. 2, Technomic Publishing Company, Inc., 1994, p. 190.
158. C. Comninellis, Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment, în C.A.C. Sequeira (editor), Environmentally oriented electrochemistry, Elsevier, 1994, p. 77-102.
159. C. Comninellis, C. Pulgarin, Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment, J. Appl. Electrochem., vol. 21, 1991, p. 703.
160. C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, C. Comninellis, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, Wat. Res., vol. 28, no. 4, 1994, p. 887.
161. O.J. Murphy, G.D. Hitchens, L. Kaba, C.E. Verestko, Direct electrochemical oxidation of organics for wastewater treatment, Wat. Res., vol. 26, no. 4, 1994, p. 443.
162. D.C. Johnson, J. Feng, L.L. Houk, Direct electrochemical degradation of organic wastes in aqueous media, Electrochim. Acta, vol. 46, 2000, p. 323.
163. A.B. Boscoletto, F. Gottardi, L. Milan, P. Pannocchia, V. Tartari, M. Tavan, Electrochemical treatment of bisfenol-A containing wastewaters, J. Appl. Electrochem., vol. 24, 1994, p. 1052.
164. C.P. Huang, C.S. Chu, Electrochemical oxidation of phenolic compounds from dilute aqueous solutions, în W.Wesley Eckenfelder, A.R. Bowers, J.A. Roth (editors), Chemical oxidation: technologies for the nineties, vol. 2, Technomic Publishing Company, Inc., 1994, p. 239.
165. G. Saracco, L. Solarino, R. Aigotti, V. Specchia, M. Maja, Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations, Electrochim. Acta, vol. 46, 2000, p. 373.
166. F. Bonfatti, A. De Battisti, S. Ferro, G. Lodi, S. Osti, Anodic mineralization of organic substrates in chloride-containing aqueous media, Electrochim. Acta, vol. 46, 2000, p. 305.
167. L. Chiang, J. Chang, S. Tseng, Electrochemical oxidation pretreatment of refractory organic pollutants, Wat. Sci. Tech., vol. 36, no. 2-3, 1997, p. 123.
168. J.M. Bisang, Electrochemical treatment of waste solutions containing ferrous sulphate by anodic oxidation using an undivided reactor, J. Appl. Electrochem., vol. 30, 2000 p. 399.
169. C.L.K. Tennakoon, R.C. Bhardwaj, J.O'M. Bockris, Electrochemical treatment of human wastes in a packed bed reactor, J. Appl. Electrochem., vol. 26, 1996 p. 18.
170. N.D. Totir, Depoluarea electrochimică a apelor reziduale, Rev. Chim., vol. 34, nr. 2, 1983, p. 153.
171. S. Tanaka, Z. Nakata, T. Kimura, Zustiawati, M. Kawasaki, H. Kuramitz, Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO<sub>2</sub>/Ti anodes, J. Appl. Electrochem., vol. 32, 2002 p. 197.
172. V. Cocheci, C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, Adina Ungureanu, Oxidarea anodică a unor compuși cu sulf în vederea eliminării lor din apele reziduale, Zilele Academice Timișeene, 25-27 mai 1995, vol. III, p.84.
173. P. Drogui, S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard, A. Rambaud, Oxidising and disinfecting by hydrogen peroxide produced in a two-electrode cell, Wat. Res., vol. 35, no. 13, 2001, p. 3235.
174. G. Patermarakis, E. Fountoukidis, Disinfection of water by electrochemical treatment, Wat. Res., vol. 24, no. 12, 1990, p. 1491.

175. A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt, F. Schroder, Electrochemical water disinfection. Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, 1999 p. 861.
176. A. Kraft, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt, F. Schroder, J. Rennau, Electrochemical water disinfection. Part II: Hypochlorite production from potable water, chlorine consumption and the problem of calcareous deposits, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, 1999 p. 895.
177. J.S. Do, W.C. Yeh, Paired electrooxidative degradation of phenol with *in situ* electrogenerated hydrogen peroxide and hypochlorite, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 26, 1996 p. 673.
178. J.S. Do, C.P. Chen, Oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 24, 1994 p. 936.
179. A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond, V. Camel, Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation, *Wat. Res.*, vol. 36, no. 14, 2002, p. 3517.
180. S.H. Lin, C.C. Chang, Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method, *Wat. Res.*, vol. 34, no. 17, 2000, p. 4243.
181. E. Brillas, J.C. Calpe, J. Casado, Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation process, *Wat. Res.*, vol. 34, no. 8, 2000, p. 2253.
182. A.G. Vlyssides, C.J. Israilides, M. Loizidou, G. Karvouni, V. Mourafeti, Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses, *Wat. Sci. Tech.*, vol. 36, no. 2-3, 1997, p. 271.
183. V. Coheci, D. Botău, C. Bogatu, S. Mășu, G.A. Ciorba, Aspecte privind epurarea electrochimică a apelor reziduale impurificate cu solvenți organici, în lucrările celei de a II-a Sesiuni de comunicări științifice "Realizări tehnice și cultural științifice pe meleaguri arădene", Arad, 5 - 6 mai 1994, Profil: Chimia Protecției și Depoluării Mediului, p.52-56.
184. Y.H. Chung, S.M. Park, Destruction of aniline by mediated electrochemical oxidation with Ce(IV) and Co(III) as mediators, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, 2000 p. 685.
185. V. Coheci, C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, Mediated electrochemical wastewater treatment". *Rev. Roum. Chim.*, 1995, vol. 40 no. 7-8, p.615.
186. S. Trasatti, Electrocatalysis: understanding the success of DSA, *Electrochim. Acta*, vol. 45, 2000, p. 2377.
187. Y. Takasu, Y. Murakami, Design of oxide electrodes with large surface area, *Electrochim. Acta*, vol. 45, 2000, p. 4135.
188. F. Bonfatti, S. Ferro, F. Lavezzo, M. Malacarne, G. Lodi, A. De Battisti, Electrochemical incineration of glucose as a model organic substrate. I. Role of the electrode material, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, 1999, p. 2175.
189. R. Kotz, S. Stucki, B. Carcer, Electrochemical wastewater treatment using high overvoltages anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, 1991, p. 14.
190. S. Stucki, R. Kotz, B. Carcer, W. Suter, Electrochemical wastewater treatment using high overvoltages anodes. Part II: Anode performance and applications, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, 1991, p. 99.
191. P. Tissot, M. Fragniere, Anodic oxidation of cyanide on a reticulated three-dimensional electrode, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 24, 1994, p. 509.
192. B.E. Conway, E. Ayranci, H. Al-Maznai, Use of quasi-3-dimensional porous electrodes for adsorption and electrocatalytic removal of impurities from wastewaters, *Electrochim. Acta*, vol. 47, 2001, p. 705.
193. Y. Sakakibara, T. Nakayama, A novel multi-electrode system for electrolytic and biological water treatments: electric charge transfer and application to denitrification, *Wat. Res.*, vol. 35, no. 3, 2001, p. 768.
194. U. Schumann, P. Grundler, Electrochemical degradation of organic substances at PbO<sub>2</sub> anodes: monitoring by continuous CO<sub>2</sub> measurements, *Wat. Res.*, vol. 32, no. 9, 1998, p. 2835.
195. B.J. Hwang, K.L. Lee, Electrocatalytic oxidation of 2-chlorophenol on a composite PbO<sub>2</sub>/polypyrrole electrode in aqueous solution, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 26, 1996, p. 153.
196. K.J. Muller, Wastewater purification by packed bed electrolysis, in G. Kreysa (editor), *Electrochemical cell design and optimization procedures*, Dechema-Monographs, vol. 123, VCH Verlagsgesellschaft, 1991, p. 199-223.
197. N. Belhadj Tahar, A. Savall, Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 29, 1999 p. 277.
198. A.M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia, Three-dimensional electrodes for the electrochemical combustion of organic pollutants, *Electrochim. Acta*, vol. 46, 2000, p. 389.
199. L. Szpyrkowicz, S.N. Kaul, E. Molga, M. DeFaveri, Comparisons of the performance of a reactor equipped with a Ti/Pt and SS anode for simultaneous cyanide removal and copper recovery, *Electrochim. Acta*, vol. 46, 2000, p. 381.
200. C. Mousty, G. Foti, C. Comninellis, V. Reid, Electrochemical behaviour of DSA type electrodes prepared by induction heating, *Electrochim. Acta*, vol. 45, 1999, p. 451.
201. J. Jia, J. Yang, J. Liao, W. Wang, Z. Wang, Treatment of dyeing wastewater with ACF electrodes, *Wat. Res.*, vol. 33, no. 3, 1999, p. 881.
202. Y. Xiong, P.J. Strunk, H. Xia, X. Zhu, H.T. Karlsson, Treatment of dye wastewater containing acid orange II using a cell with three-phase three-dimensional electrode, *Wat. Res.*, vol. 35, no. 3, 2001, p. 4226.

203. J. Iniesta, J. Gonzales-Garcia, E. Exposito, V. Montiel, Influence of chloride ion on electrochemical degradation of phenol in alkaline medium using bismuth doped and pure PbO<sub>2</sub> anodes, *Wat. Res.*, vol. 35, no. 14, 2001, p. 3291.
204. H. Kuramitz, J. Saitoh, T. Hattori, S. Tanaka, Electrochemical removal of p-nonylphenol from dilute solutions using a carbon fiber anode, *Wat. Res.*, vol. 36, no. 13, 2002, p. 3323.
205. E. Fockedey, A. van Lierde, Coupling of anodic and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three-dimensional electrodes, *Wat. Res.*, vol. 36, no. 16, 2002, p. 4169.
206. A. Stavart, A. van Lierde, Electrooxidation of cyanide on cobalt oxide anodes, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 31, 2001 p. 469.
207. H. Habazaki, Y. Hayashi, H. Konno, Characterization of electrodeposited WO<sub>3</sub> films and its application to electrochemical wastewater treatment, *Electrochim. Acta*, vol. 47, 2002, p. 4181.
208. V. Cocheci, C. Radovan, M. Radovan, N. Stoica, Testarea caracteristicilor de polarizare ale unor materiale în scopul folosirii lor ca anodi la epurarea electrochimică a apelor reziduale. *Bul. Șt. Tehn. IPT, ser. Chimie, fascicula 1*, 1982, p. 75.
209. V. Fisher, D. Gandini, S. Laufer, E. Blank, C. Comninellis, Preparation and characterization of Ti/Diamond electrodes, *Electrochim. Acta*, vol. 44, 1998, p. 521.
210. I. Troster, L. Schafer, M. Fryda, Recent developments in production and application of DiaChem-electrodes for wastewater treatment, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, vol. 12, no. 2, 2002, p. 89.
211. B. Boye, P.A. Michaud, B. Maeselli, M.M. Dieng, E. Brillas, C. Comninellis, Anodic oxidation of 4-chlorophenoxyacetic acid on synthetic boron-doped diamond electrodes, *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, vol. 12, no. 2, 2002, p. 63.
212. D. Gandini, E. Mahe, P.A. Michaud, W. Haenni, A. Perret, C. Comninellis, Oxidation of carboxylic acids at boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, 2000 p. 1345.
213. Y. Huang, S. Chou, M. Perng, G. Huang, S. Cheng, Case study on the bioeffluent of petrochemical wastewater by electro-Fenton method, *Wat. Sci. Tech.*, vol. 39, no. 10-11, 1999, p. 145.
214. M. Kuroda, T. Watanabe, Y. Umedu, Simultaneous oxidation and reduction treatment of polluted water by a bio-electro reactor, *Wat. Sci. Tech.*, vol. 34, no. 9, 1996, p. 101.
215. P. Drogui, S. Elmaleh, M. Rumeau, C. Bernard, A. Rambaud, Hybride process, microfiltration - electroperoxidation, for water treatment, *J. Membr. Sci.*, vol. 186, 2001, p. 123.
216. S. Zor, B. Yazici, M. Erbil, H. Galip, The electrochemical degradation of linear alkylbenzen sulphonate (LAS) on platinum electrode, *Wat. Res.*, vol. 32, no. 3, 1998, p. 579.
217. I. Vlaicu, G.A. Ciorba, C. Radovan, S. Pârvu, Oxidarea anodică a nonilfenolului etoxilat în vederea îndepărtării din apele reziduale, *Zilele Academice Timișeene*, Mai 22-24, 1997, p.171.
218. E. Dobolyi, Experiments aimed at the removal of phosphate by electrochemical methods, *Wat. Res.*, vol. 12, 1978, p. 1113.
219. E.A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum, Electrocoagulation of potable water, *Wat. Res.*, vol. 18, no. 11, 1984, p. 1355.
220. C. Tsouris, D.W. DePaoli, J.T. Shor, M.Z.C. Hu, T.Y. Ying, Electrocoagulation for magnetic of colloidal particles, *Colloids Surf. A.*, vol. 177, 2001, p. 223.
221. V.A. Glembotsky, A.A. Mamakov, A.M. Romanov, V.E. Nenno, Selective separation of fine mineral slimes using the method of electric flotation, 11<sup>th</sup> International Mining Processes Congress, Cagliari, Italy, 1975, p. 36.
222. N.N. Khoslas, S. Venkatachalam, P. Somasundaran, Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, 1991 p. 986.
223. R. Lewandowski, L'elcoflot ou electro-coagulo-flottation (procede epap-lewan), *Tribune du CEBEDEAU*, no. 407, 1977, p. 351.
224. C. Mouche, Air forces bubbles over Russian wastewater solution, *Pollution Engineering*, July, 2000, p. 31.
225. F. Goodridge, K. Scott, *Electrochemical process engineering*, Plenum Press, 1995.
226. L. Oniciu, P. Ilea, I.C. Popescu, *Electrochimie tehnologică*, Casa Cărții de Știință, 1995.
227. V. Cocheci, C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, Consecințe ale regimului de dizolvare anodică într-o celulă de electroflotocoagulare, Simpozionul "Protecția mediului - parte a restructurării economiei românești" - ediția a IV, 21-23 sept.1995, București, pag.77-86.
228. C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, M. Adam-Stoia, Conditions and practical consequences of aluminium active anodic dissolution in electrochemical water treatment, *Annals of West University of Timișoara, ser. chem.*, nr. 6, 1997, p.259.
229. N. Biswas, G. Lazarescu, Removal of oil from emulsions using electrocoagulation, *Intern. J. Environmental Studies*, vol. 38, 1991, p. 65.
230. J.C. Donini, J. Kan, J. Szykarczuk, T.A. Hassan, K.L. Kar, The operating cost of electrocoagulation, *Canad. J. Chem. Eng.*, vol. 72, 1994, p. 1007.
231. M.F. Pouet, A. Grasmick, Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation, *Wat. Sci., Tech.*, vol. 31, no. 3-4, 1995, p. 275.
232. S.H. Lin, C.L. Wu, Electrochemical removal of nitrite and ammonia for aquaculture, *Wat. Res.*, vol. 30, no. 3, 1996, p. 715.

233. A.B. Paul, Electrolytic treatment of turbid water in package plant, 22<sup>nd</sup> Water, Engineering and Development Centre Conference, New Delhi, India, 1996, p. 286.
234. C.T. Tsai, S.T. Lin, Y.C. Shue, P.L. Su, Electrolysis of soluble organic matter in leachate from landfills, *Wat. Res.*, vol. 31, no. 12, 1997, p. 3073.
235. N. Mameri, A.R. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, B. Bariou, Defluoridation of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes, *Wat. Res.*, vol. 32, no. 5, 1998, p. 1064.
236. S.H. Lin, C.T. Shyu, M.C. Sun, Saline wastewater treatment by electrochemical method, *Wat. Res.*, vol. 32, no. 4, 1998, p. 1059.
237. V.K. Kovatcheva, M. D. Parlapanski, Sono-electrocoagulation of iron hydroxides, *Colloids Surf. A.*, vol. 149, 1999, p. 603.
238. W. Phutdhawong, S. Chowwanapoonpohn, D. Buddhasukh, Electrocoagulation and subsequent recovery of phenolic compounds, *Anal. Sci.*, vol. 16, 2000, p. 1083.
239. L. Joffe, L. Kneiper, Electrocoagulation, *Industrial Wastewater*, January/February, 2000.
240. D. Mills, A new process for electrocoagulation, *J. AWWA*, vol. 92, issue 6, 200, p. 34.
241. R.S. Bejankiwar, Electrochemical treatment of cigarette industry wastewater: feasibility study, *Wat. Res.*, vol. 36, no. 17, 2002, p. 4386.
242. J.Q. Jiang, N. Graham, C. Andre, G.H. Kelsall, N. Brandon, Laboratory study of electrocoagulation-flotation for water treatment, *Wat. Res.*, vol. 36, no. 16, 2002, p. 4064.
243. M. Shin, K. Lee, M. Han, Treatment of organic matter in livestock wastewater by electroflotation, *Enviro 2002 Convention & Exhibition and IWA 3rd World Water Congress, Melbourne, Australia 7-12 April 2002, CD-ROM*, e21701a.
244. P. K. Holt, G. W. Barton, C. A. Mitchell, Mathematical analysis of a batch electrocoagulation reactor, *Enviro 2002 Convention & Exhibition and IWA 3rd World Water Congress, Melbourne, Australia 7-12 April 2002, CD-ROM*, e20790a.
245. A. Tetreault, Electrocoagulation in wastewater treatment – case studies from Australia, *Enviro 2002 Convention & Exhibition and IWA 3rd World Water Congress, Melbourne, Australia 7-12 April 2002, CD-ROM*, e20496a.
246. Han, M. Song, Jaemin, A. Kwon, Preliminary investigation of electrocoagulation as a substitute for chemical coagulation, *Enviro 2002 Convention & Exhibition and IWA 3rd World Water Congress, Melbourne, Australia 7-12 April 2002, CD-ROM*, e21693a.
247. A. Bennouna, B. Durand, O. Vittori, Influence des ions chlorure sur la reduction electrochimique du chrome(VI), *Electrochim. Acta*, vol. 31, no. 7, 1986, p. 831.
248. N. Kongsricharoern, C. Polprasert, Electrochemical precipitation of chromium (Cr<sup>6+</sup>) from an electroplating wastewater, *Wat. Sci. Tech.*, vol. 31, no. 9, 1995, p. 109.
249. R.M. Powell, R.W. Puls, S.K. Hightower, D.A. Sabatini, Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanism for subsurface remediation, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 29, 1995, p. 1913.
250. N. Kongsricharoern, C. Polprasert, Chromium removal by a bipolar electrochemical process, *Wat. Sci. Tech.*, vol. 34, no. 9, 1996, p. 109.
251. M. Nicola, M. ZAHiu, Depoluarea electrochimică a apelor reziduale cu încărcătură de ioni Cr(VI), *Rev. Chim.*, vol. 48, nr. 9, 1997, p. 814.
252. S.A. Martinez, M.G. Rodriguez, C. Barrera, A kinetic model that describes removal of chromium VI from rinsing waters of the metal finishing industry by electrochemical processes, *Wat. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 5-6, 2000, p. 55.
253. C.Radovan, I. Vlaicu, F. MANEA, G.A. Ciorba, G. Antal, Epurarea apelor reziduale cu conținut de crom (VI) prin electroflotocoagulare, *Zilele Academice Timișeene*, Mai 22-24, 1997, p.161-170.
254. C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, Voltammetric characteristics for the system Fe (0), Fe (II), Fe (III) and Cr (VI), Cr (III)", *Proceedings of the 3rd International Symposium Interdisciplinary Regional Research, Novi Sad, Yugoslavia, 24-25 September 1998*, p. 315-318.
255. I. Vlaicu, C. Radovan, G.A. Ciorba, V. Rus, Indirect electrochemical reduction of chromium (VI) in wastewater", *Proceedings of the 3rd International Symposium Interdisciplinary Regional Research, Novi Sad, Yugoslavia, 24-25 September 1998*, p. 881-884.
256. I. Vlaicu, C. Radovan, G.A. Ciorba, V.A.Chiriac, D. Dascălu, Evolution of mixed potentials in electrochemical systems of chromium (VI) reduction, *UPB Sci. Bull., Series B*, 2001, vol. 63, no. 3, p. 235-240.
257. M. Abda, Z. Gavra, Y. Oren, Removal of chromium from aqueous solutions by treatment with fibrous carbon electrodes: column effects, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 21, 1991, p. 734.
258. S.P. Novikova, T.L. Shkorbatova, E. Ya. Sokol, Ocistka stocinyh vod proizvodstv sinteticeskih moiucih sredstv metodom elektrokoaguliatsii, *Khim. Tech. Vody*, vol. 4, 1982, p. 352.
259. C. Berset, H. Jaskiewicz, G.T.M. Sung, F. Sandret, Metode electrolitice de epurare a apelor reziduale. Eliminarea surfactanților de sinteză, *Tribune du Cebedeau*, vol. 424, 1979, p. 79.
260. V. Coheci, C. Bogatu, C. Radovan, G.A.Ciorba, I. Vlaicu, D. Botău, Lidia Vlad, E. Brînzei, R. Iliescu, Studiu comparativ al eliminării unor poluanți organici prin coagulare și electrocoagulare, *Zilele Academice Timișeene*, 25-27 mai 1995, vol. III, p.92.



261. F.C. Walsh, G.W. Reade, Electrochemical techniques for the treatment of dilute metal - ion solution, în C.A.C. Sequira (editor), Environmental oriented electrochemistry, Elsevier, 1994. p. 3-43.
262. G. Kreysa, Reactor design for electrochemical water treatment, în Samuel Stucki (editor), Process technologies for water treatment, Plenum Publishing Corporation, 1988, p. 65-85.
263. I. Rousar, K. Micka, Electrochemical methods for purification of wastewaters, în C.A.C. Sequira (editor), Environmental oriented electrochemistry, Elsevier, 1994. p. 45-76.
264. D. Pletcher, Metal ion removal from effluents, Watts New – a Newsletter from Electrosynthesis Company, vol.2, no. 3, 1996, <http://www.electrosynthesis.com/news/m4watts.html>
265. G.H. Keisall, F.P. Gudyanga, Electrochemical design considerations for simultaneous tin electrowinning and  $\text{Cr}^{2+}$  electrogeneration, în G. Kreysa (editor), Electrochemical cell design and optimization procedures, Dechema-Monographs, vol. 123, VCH Verlagsgesellschaft, 1991, p. 167-185.
266. D. Pletcher, I. Whyte, F.C. Walsh, J.P. Millington, Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part I: Mass transport studies, J. Appl. Electrochem., vol. 21, 1991 p. 659.
267. D. Pletcher, I. Whyte, J.P. Millington, Reticulated vitreous carbon cathodes for metal ion removal from process streams. Part II: Removal of copper(II) from acid sulphate media, J. Appl. Electrochem., vol. 21, 1991 p. 667.
268. E.J. Podlaha, J.M. Fenton, Characterization of a flow-by RVC electrode reactor for the removal of heavy metals from dilute solutions, J. Appl. Electrochem., vol. 25, 1995, p. 299.
269. S. Kulandaimsy, J. Prabhakar Rethinaraj, S.C. Chockalingam, S. Visvanathan, K.V. Venkateswaran, P. Ramachandran, V. Nandakumar, Performance of catalytically activated anodes in the electrowinning of metals, J. Appl. Electrochem., vol. 27, 1997, p. 579.
270. C.A.R. Ragnini, R.A. Di Iglia, W. Bizzo, R. Bertazzoli, Recycled niobium felt as an efficient three-dimensional electrode for electrolytic metal ion removal, Wat. Res., vol. 34, no. 13, 2000, p. 3269.
271. D. Pak, D. Chung, J. B. Ju, Design parameters for an electrochemical cell with porous electrode to treat metal-ion solution, Wat. Res., vol. 35, no. 1, 2001, p. 57.
272. C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, I. Costin, Removal of copper from aqueous wastes in a divided cell, Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timisoara), vol.42, no. 56, 1997, p.21.
273. C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, M. Adam-Stoia, Theoretical and practical aspects of aluminium anodic behaviour in electrochemical water treatment, în C. W. Walton, E.J. Rudd (editors), Proceedings of the Symposium on Energy and electrochemical processing for a cleaner environment, vol. 97-28, The Electrochemical Society, Inc., 1998, p.427-438.
274. C. Radovan, G.A. Ciorba, I. Vlaicu, Active Dissolution of Aluminium. A Theoretical Model, Annals of West University of Timișoara, ser. chem., nr. 6, 1997, p.267.
275. M. Kliskic, J. Radošević, S. Gudic and M. Smith, Cathodic polarization of Al-Sn alloy in sodium chloride solution, Electrochim. Acta, vol. 43, 1998, p. 3241.
276. G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, A. Iovi, Removal of sodium linear alkylbenzene sulphonate by electrocoagulation - electroflotation, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Chimia, Vol. XLV, No. 1-2, 1999, p. 303-310.
277. G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, L. Pitulice, Correlation between organic component and electrode material: consequences on removal of surfactants from wastewater, Electrochim. Acta, , Vol. 46, 2000, p. 297.
278. G.A. Ciorba, C. Radovan, Comportarea nonilfenolilor polietoxilați în procesele de electrod dintr-o celulă de electrocoagulare, Rev. Chim., vol. 52, nr. 5, 2001, p. 252.
279. G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, S. Masu, Removal of nonylphenol ethoxylates by electrochemically-generated coagulants, J. Appl. Electrochem., vol. 32, no. 5, 2002, p. 561.
280. E.E. Foad El Sherbini, Effect of some ethoxylated fatty acids on the corrosion behaviour of mild steel in sulphuric acid solution, Mater. Chem. Phys, vol. 60, 1999, p. 286.
281. V. Coșeci, C. Radovan, I. Vlaicu, G.A. Ciorba, C. Bogatu, Epurarea apelor reziduale cu conținut de surfactanți prin metode electrochimice, Proceedings of the Scientific Communications Meeting of "Aurel Vlaicu" University, Third Edition, Arad, May 16-17, 1996, vol. II, p.91.
282. G.A. Ciorba, I. Vlaicu, C. Radovan, Îndepărtarea unor surfactanți anionici din ape reziduale prin electroseparare, Simpozion ICPEAR "Mediul și Industria", București, Septembrie, 24-26, 1997, p.185.
283. D.M. Novak, B.V. Tilak, B.E. Conway, Fundamentals and Applied Aspects of Anodic Chlorine Production în J.O'M Bockris, B.E. Conway, R.E. White (editors), Modern Aspects of Electrochemistry, no.14, Plenum Publishing Corporation, 1982, p. 195-318.
284. W. Hodnick, E.B. Milosavljevic, J.H. Nelson, R.S. Pandini, Electrochemistry of flavonoids: relationships between redox potentials, inhibition of mitochondrial respiration and production of oxygen radicals by flavonoids, Biochem. Pharmac., vol. 37, 1988, p. 2607.
285. W. Boyles, The Science of Chemical Oxygen Demand, Technical Information Series, Booklet No. 9, Hach Company, 1997.
286. \* \* \*, Asociația Română de Standardizare, SR ISO 6060, 1996.
287. L. Luciani, R. Denoyel, J. Rouquerol, Poly(ethoxy) anionic surfactants: micellization and adsorption at the solid/liquid interface, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, vol. 178, 2001, p. 297.

288. N. Willmot, J. Guthrie, G. Nelson, The biotechnology approach to colour removal from textile effluent, *J. Soc. Dyers and Colourists*, vol. 114, 1998, p. 38.
289. T. Panswad and W. Luangdilok, Decolorization of reactive dyes with different molecular structures under different environmental conditions, *Wat. Res.*, vol. 34, no. 17, 2000, p. 4177.
290. I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes, *Dyes and Pigments*, vol. 47, no. 3, 2000, p. 207.
291. B.H. Tan, T.T. Teng, A.K. Mohd Omar, Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride, *Wat. Res.*, vol. 34, no. 2, 2000, p. 597.
292. J. Wu, T. Wang, Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor, *Wat. Res.*, vol. 35, no. 4, 2001, p. 1093.
293. G.M. Walker, L.R. Weatherley, Adsorption of dyes from aqueous solution – the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation, *Chem. Eng. J.*, vol. 83, 2001, p. 201.
294. J.S. Do, M.L. Chen, Decolourization of dye-containing solutions by electro-coagulation, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 24, 1994, p. 785.
295. T.A. Kharlamova, N.I. Mitoshavsa, Electrochemical removal of dyes and surfactants from wastewaters, *Khim. Prom.*, no. 4, 1986, p. 206.
296. C.H. Yang, C.C. Lee, T.C. Wen, Hypochlorite generation on Ru-Pt binary oxide for treatment of dye wastewater, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 30, 2000, p. 1043.
297. K. Vijayaraghavan, T.K. Ramanujam, N. Balasubramanian, *In situ* hypochlorous acid generation for the treatment of textile wastewater, *Color. Technol.*, vol. 117, no. 1, 2001, p. 49.
298. J. Naumczyk, L. Szpyrkowicz, F. Zilio-Grandi, Electrochemical treatment of textile wastewater, *Wat. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 11, 1996, p. 17.
299. S.H. Lin, C.F. Peng, Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Wat. Res.*, vol. 28, no. 2, 1994, p. 277.
300. S.H. Lin, C.F. Peng, Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge, *Wat. Res.*, vol. 30, no. 3, 1996, p. 587.
301. S.H. Lin, M.L. Chen, Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse, *Wat. Res.*, vol. 31, no. 4, 1996, p. 868.
302. G.A. Ciorba, C. Radovan, I. Vlaicu, A. Iovi, Colour removal from simulated dye wastewaters by electrochemical treatment, in C. Comninellis, M. Doyle, J. Winnick (editors), *Proceedings of the Symposium on Energy and Electrochemical Processes for a Cleaner Environment*, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, PV 2001-23, 2001, p.35-44.
303. T.T. Hihara, Y. Y. Okada, Z.Z. Morita, The aggregation of triphenodioxazine reactive dyes in aqueous solution and on cellulosic and nylon substrates, *Dyes and Pigments*, vol. 45, no. 2, 2000, p. 131.
304. D. Hamlin, D.A.S. Philips and A. Whiting, UV/Visible spectroscopic studies of the effects of common salts and urea upon reactive dye solutions, *Dyes and Pigments*, vol. 41, no. 1-2, 1999, p. 137.

## Curriculum Vitae

Gheorghe A. Ciorba

18 septembrie 1957 Născut în Chișineu – Criș, județul Arad  
1964 - 1972 Școala Primară și Generală din Chișineu - Criș  
1972 - 1977 Liceul Industrial de Chimie din Arad  
1977 - 1978 Serviciul militar  
1978 - 1983 Facultatea de Chimie Industrială din Timișoara, secția Tehnologie  
Chimică Anorganică  
1983 - 1984 Combinatul Chimic din Arad  
1984 - 1990 Întreprinderea de Cercetare și Producție pentru Materiale  
Semiconductoare din București  
1990 - 2001 Institutul de Cercetări pentru Epurarea Apelor Reziduale din București  
(în 1999 devine Institutul Național de Cercetare - Dezvoltare pentru  
Ecologie Industrială, Ecoind), Filiala Timișoara  
2001 - în prezent Regia Autonomă Apă și Canal „Aquatim” din Timișoara

### Stagii:

aprilie – mai 1991 Institutul de Cercetări și Inginerie Tehnologică pentru Tehnică de  
Calcul, Filiala Timișoara, curs de programare microcalculatoare  
iunie 1993 Universitatea „Politehnica” din Timișoara, înmatriculat la doctorat  
decembrie 1999 Certificat în Engleză Avansată (University of Cambridge, Local  
Examination Syndicate, International Examinations)  
decembrie 2001 Certificat de traducător din limba engleză în limba română, domeniul  
chimie, Ministerul Culturii și Cultelor, Comisia centrală pentru  
acordarea certificatului de traducător

### Afilieri:

1997 - 2002 Societatea Internațională de Electrochimie (ISE)  
1998 - 2002 Asociația Generală a Inginerilor din România