



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VÂRSTNICE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN
IASI



UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI"
DIN IAȘI

Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și
Protecția Mediului



STUDII PRIVIND OPTIMIZAREA PERFORMANȚELOR PROCESULUI DE ELECTROCOAGULARE CU APLICAȚII ÎN EPURAREA APELOR UZATE

Rezumatul tezei de doctorat

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. Carmen Teodosiu

Doctorand:

Ing. Laura Zaleschi

IAȘI – 2013



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI,
PROTECȚIEI SOCIALE ȘI
PERSOANELOR VÂRSTNICE
AMPOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
NAȚIONALE
OIPOSDRU



UNIVERSITATEA TEHNICĂ
"GHEORGHE ASACHI" DIN
IASI

Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407.

Proiectul **“STUDII DOCTORALE PENTRU PERFORMANȚE EUROPENE ÎN CERCETARE ȘI INOVARE (CUANTUMDOC)”** POSDRU/107/1.5/S/79407, este un proiect strategic care are ca obiectiv general *„Aplicarea de strategii manageriale, de cercetare și didactice destinate îmbunătățirii formării inițiale a viitorilor cercetători prin programul de studii universitare de doctorat, conform procesului de la Bologna, prin dezvoltarea unor competențe specifice cercetării științifice, dar și a unor competențe generale: managementul cercetării, competențe lingvistice și de comunicare, abilități de documentare, redactare, publicare și comunicare științifică, utilizarea mijloacelor moderne oferite de TIC, spiritul antreprenorial de transfer al rezultatelor cercetării. Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare și inovare va contribui pe termen lung la formarea doctoranzilor la nivel european cu preocupări interdisciplinare. Sprijinul financiar oferit doctoranzilor va asigura participarea la programe doctorale în țara și la stagii de cercetare în centre de cercetare sau universități din UE. Misiunea proiectului este formarea unui tânăr cercetător adaptat economiei de piață și noilor tehnologii, având cunoștințe teoretice, practice, economice și manageriale la nivel internațional, ce va promova principiile dezvoltării durabile și de protecție a mediului înconjurător.”*

Proiect finanțat în perioada 2010 - 2013

Finanțare proiect: **16.810.100,00 RON**

Beneficiar: Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași

Partener: Universitatea „Babeș Bolyai” din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihai BUDESCU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI
RECTORATUL

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de **16 Octombrie 2013**, la ora **11⁰⁰** în **Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"STUDII PRIVIND OPTIMIZAREA PERFORMANȚELOR PROCESULUI DE ELECTROCOAGULARE CU APLICAȚII ÎN EPURAREA APELOR UZATE"

elaborată de doamna **Ing. Laura ZALESCHI** în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

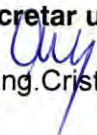
- | | |
|--|-----------------------|
| 1. Prof.univ.dr.ing. Silvia Curteanu,
Universitatea „Gheorghe Asachi” din Iași | președinte |
| 2. Prof.univ.dr.ing. Carmen Teodosiu,
Universitatea „Gheorghe Asachi” din Iași | conducător științific |
| 3. Conf.univ.dr.ing. Florica Manea,
Universitatea „Politehnica” Timișoara | membru |
| 4. Prof.univ.dr. ing. Gabriel Lazăr,
Universitatea Vasile Alecsandri din Bacău | membru |
| 5. Conf.univ.dr.ing. Igor Crețescu,
Universitatea „Gheorghe Asachi” din Iași | membru |

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR,
Prof.univ.dr.ing. **ION GIURMA**



Secretar universitate,

Ing. Cristina Nagi

Mulțumiri

Mulțumiri deosebite conducătorului științific, doamnei profesor dr. ing. CARMEN TEODOSIU, pentru încrederea, susținerea și atenta îndrumare acordată pe parcursul stagiului doctoral și elaborării acestei lucrări. Mulțumiri pentru ca mi-ați oferit șansa de a face parte din minunatul colectiv format de dumneavoastră.

Doresc să mulțumesc doamnei Conf. dr. ing. Florica Manea și colectivului de la Universitatea „Politehnica” Timișoara, Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria Mediului, pentru sprijinul și profesionalismul manifestat pe parcursul cercetărilor efectuate în colaborare.

Îmi exprim, pe această cale, recunoștința față de domnul Prof.dr.ing. Igor Crețescu pentru sprijinul acordat în inițierea cercetărilor și dezvoltarea părții experimentale de electrocoagulare a acestei lucrări.

Doresc să adresez mulțumirile mele și doamnei Prof.dr.ing. Florina Ungureanu de la Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi”, Facultatea de Automatică și Calculatoare, pentru inițierea mea în domeniul modelării matematice.

De asemenea, aș dori să mulțumesc domnului dr.ing. Marius Sebastian Secula de la Departamentul de Inginerie Chimică, care m-a sprijinit și încurajat constant în perioada conturării acestei lucrări.

Mulțumesc doamnei Sef Lucrări dr. biol. Mariana Diaconu pentru sfaturile și sprijinul oferit în perioada acestor ani de studiu.

Mulțumesc tuturor prietenilor și colegilor pentru încurajările pe care mi le-au acordat în timpul celor trei ani de doctorat.

Nu în ultimul rând, aș dori să mulțumesc logodnicului și familiei mele pentru susținerea necondiționată, pentru înțelegerea, răbdarea și liniștea pe care mi le-au oferit în permanență.

CUPRINS

Introducere	1
Capitolul 1.....	7
Stadiul actual al cercetărilor privind epurarea avansată a apelor uzate din industria textilă	7
1.1. Procese de epurare avansată și importanța acestora în cadrul proceselor de epurare	7
1.2. Caracterizarea și contextul epurării apelor uzate din industria textilă	9
1.3. Coagularea chimică în eliminarea coloranților textili din apele uzate.....	12
1.3.1. Descrierea procesului de coagulare chimică	12
1.3.2. Parametri de operare în procesul de coagulare-floculare	13
1.3.3. Mecanismele procesului de coagulare.....	14
1.3.4. Tipuri de agenți de coagulare – floculare.....	15
1.3.5. Aplicații ale coagulării chimice în îndepărtarea coloranților textili.....	15
1.4. Electrocoagularea în eliminarea coloranților textili din apele uzate	17
1.4.1. Descrierea procesului de electrocoagulare	19
1.4.2. Parametrii de operare ai procesului de electrocoagulare.....	21
1.4.3. Reacțiile și mecanismele procesului de electrocoagulare	23
1.4.4. Costuri de operare privind aplicarea procesului de electrocoagulare în epurarea apelor uzate	25
1.4.5. Avantaje și dezavantaje ale procesului de electrocoagulare	26
1.4.6. Aplicații ale electrocoagulării în îndepărtarea coloranților textili	28
1.5. Procesul de electrooxidare pentru eliminarea coloranților textili din apele uzate	32
1.5.1. Descrierea procesului de electrooxidare	32
1.5.2. Oxidarea anodică directă.....	34
1.5.3. Electrooxidarea indirectă.....	35
1.5.4. Materiale electrodice utilizate în electrooxidare	38
1.6. Tehnici electrochimice utilizate pentru studiul comportării electrochimice a coloranților textili în apele uzate.....	43
1.6.1. Materiale electrodice utilizate	43
1.6.2. Voltametria ciclică și liniară	47
1.6.3. Cronoamperometria.....	49

Capitolul 2.....	67
Materiale, metode și procedee experimentale.....	67
2.1. Materiale.....	67
2.2. Metode de analiză a calității apelor uzate sintetice cu conținut de coloranți textili	76
2.2.1. Determinarea pH-ului, conductivității și temperaturii	76
2.2.2. Metoda spectrofotometrică UV-VIS	76
2.2.3. Determinarea conținutului de carbon organic total (TOC) și conținutului de azot total (TN).....	80
2.2.4. Determinarea consumului chimic de oxigen (CCO-Cr).....	81
2.2.5. Determinarea conținutului de cloruri	81
2.3. Proceduri experimentale și aparatură	82
2.3.1. Metoda “Jar –Test” de determinare a dozei optime de coagulant.....	82
2.3.2. Electrocoagularea	83
2.3.3. Electrocoagulare combinată cu ultrasonare.....	85
2.3.4. Metode electrochimice de caracterizare a materialului electrodic	86
2.3.5. Electrooxidarea.....	87
Bibliografie Capitolul 2.....	88
Capitolul 3.....	93
Studii privind epurarea apelor uzate cu conținut de coloranți textili, prin electrocoagulare convențională	93
3.1. Studiul influenței valorii inițiale a pH-ului soluției de colorant asupra eficienței procesului de electrocoagulare	94
3.2. Studiul influenței densității de curent asupra eficienței procesului de electrocoagulare	97
3.3. Studiul influenței concentrației inițiale a soluției de colorant asupra eficienței procesului de electrocoagulare.....	100
3.4. Studiul influenței materialului electrodic asupra eficienței procesului de electrocoagulare	104
3.5. Studiul influenței distanței dintre electrozi asupra eficienței procesului de electrocoagulare	108
3.6. Studiul influenței electrolitului suport asupra procesului de electrocoagulare	110
3.7. Studiul influenței ultrasonării asupra performanțelor procesului de electrocoagulare în vederea eliminării colorantului Rhodamina 6G din soluții apoase	112
3.8. Influența tipului de curent și a configurației electrodice asupra performanțelor procesului de eliminare prin electrocoagulare a colorantului Rhodamina 6G din soluții apoase.....	115
3.9. Concluzii parțiale.....	118
Bibliografie Capitolul 3.....	121
Capitolul 4.....	123
Studii privind stabilirea mecanismelor de eliminare a coloranților prin electrocoagulare.....	123
4.1. Studii privind stabilirea mecanismelor de îndepărtare prin electrocoagulare a coloranților xantenici din soluții apoase	123

4.1.1. Determinarea conținutului de cloruri din soluțiile sintetice de colorant	123
4.1.2. Cinetica decolorării soluțiilor sintetice cu conținut de coloranți în prezența hipocloritului de sodiu.....	124
4.1.3. Comportarea coloranților investigați în formele clorură, sulfat și azotat în cadrul procesului de electrocoagulare	127
4.2. Studii voltametrice privind comportarea electrochimică a unor coloranți în soluție apoasă.....	135
4.2.1. Studiul voltametric al coloranților Rhodamina 6G și B în soluție apoasă pe electrod disc rotitor de platină.....	135
4.2.2. Studiul voltametric al coloranților Rhodamina B și Rhodamina 6G în soluție apoasă pe electrod de fier.....	145
4.2.3. Studiul voltametric al coloranților Rhodamina B și 6G în soluție apoasă pe electrod de aluminiu.....	149
4.3. Concluzii parțiale	153
Bibliografie Capitolul 4.....	154
Capitolul 5.....	157
Studii voltametrice privind comportarea electrochimică a coloranților pe material de electrod pe bază de carbon	157
5.1. Comportarea electrochimică a colorantului Rhodamina 6G utilizând diferite materiale electrodice pe bază de carbon.....	157
5.1.1. Influența vitezei de scanare asupra procesului de oxidare colorantului R 6G	161
5.1.2. Influența concentrației colorantului Rhodamina 6G asupra procesului de oxidare ..	166
5.2. Comportarea electrochimică a colorantului Rhodamina B utilizând diferite materiale electrodice pe bază de carbon.....	168
5.2.1. Influența vitezei de scanare asupra procesului de oxidare a colorantului RB.....	172
5.2.2. Influența concentrației colorantului Rhodamina B asupra procesului de electrooxidare	177
5.3. Concluzii parțiale	178
Capitolul 6.....	181
Studii privind electrooxidarea coloranților Rhodamina 6G și Rhodamina B pe material de electrod pe bază de carbon utilizând tehnica de cronoamperometrie.....	181
6.1. Electrooxidarea colorantului Rhodamina 6G prin cronoamperometrie	182
6.2. Electrooxidarea colorantului Rhodamina B prin cronoamperometrie	184
6.3. Concluzii parțiale	189
Bibliografie Capitolul 6.....	190
Capitolul 7.....	191
Studii privind degradarea coloranților prin electrooxidare utilizând electrozi de diamant dopat cu bor	191
7.1. Electrodegradarea colorantului Rhodamina 6G	193
7.1.1. Influența pH-ului initial al soluției sintetice de colorant.....	193
7.1.2. Influența densității de curent	199

7.1.3. Influența concentrației inițiale a colorantului Rhodamina 6G	204
7.1.4. Influența prezenței ionului clorură în electrolitul suport.....	207
7.2. Electrodegradarea colorantului Rhodamina B	213
7.2.1. Influența pH- ului în electrodegradarea colorantului RB.....	213
7.2.2. Influența densității de curent asupra electrodegradării colorantului RB.....	218
7.2.3. Influența concentrației inițiale a colorantului RB asupra electrodegradării acestuia	222
7.2.4. Influența prezenței ionului clorură în electrolitul suport asupra electrodegradării colorantului RB	225
7.3. Studiu comparativ privind performanțele proceselor de electrocoagulare și electrooxidare	230
7.4. Concluzii parțiale	236
Bibliografie Capitolul 7.....	239
Capitolul 8.....	243
Modelarea și optimizarea proceselor de epurare a soluțiilor sintetice cu conținut de coloranți textili prin electrocoagulare	243
8.1. Aspecte generale privind modelarea și optimizarea proceselor de electrocoagulare.....	243
8.2. Planificarea experimentelor în vederea modelării procesului de electrocoagulare pentru eliminarea colorantului R6G	244
8.3. Modelarea statistică a procesului de electrocoagulare	248
8.4. Concluzii parțiale	258
Bibliografie Capitolul 8.....	259
Concluzii generale	261
Activitate științifică	269
Listă abrevieri.....	271
Lista figurilor.....	273
Lista tabelor	293

Introducere

Procesele de epurare avansată au fost intens studiate în ceea ce privește decolorarea apelor uzate cu conținut de coloranți textili precum și în scopul degradării și îndepărtării acestora din apele uzate. Din această categorie a proceselor de epurare avansată fac parte și procesele electrochimice cum ar fi: electrocoagulara și, respectiv, electrooxidarea.

Electrocoagulara și electrooxidarea sunt procese electrochimice eficiente, utilizate în prevenirea și reducerea poluării în procesele industriale. Cel mai mare avantaj al acestor procese constă în compatibilitatea acestora cu mediul înconjurător datorită faptului că principalul reactiv utilizat, electronul, este un reactiv „curat”, netoxic.

Electrocoagulara constă în generarea de coagulanți *in-situ* prin intermediul curentului electric care dizolvă ionii metalului din care sunt realizați electrozii. Generarea ionilor de metal are loc la anod, în timp ce la catod are loc formarea și degajarea bulelor de hidrogen rezultate din electroliza apei. Aceste bule de hidrogen formate la catod contribuie la separarea particulelor coloidale prin flotatie. Electrozii pot fi dispuși monopolar sau bipolar. Materialele din care sunt construiți electrozii pot fi aluminiul sau fierul sub forma de plăci sau resturi metalice.

Oxidarea electrochimică a poluanților poate avea loc direct la anodi prin generarea radicalilor hidroxili sau a „oxigenului activ” chemosorbit. Acest proces este numit de obicei „oxidare anodică” sau „oxidare directă”. În ceea ce privește oxidarea indirectă, aceasta se poate efectua prin intermediul unor oxidanți precum clorul sau hipocloritul.

În urma analizei stadiului actual al cercetărilor privind epurarea avansată a apelor uzate din industria textila, s-au formulat scopul și obiectivele tezei de doctorat cu titlul „***Studii privind optimizarea performanțelor procesului de electrocoagulare cu aplicații în epurarea apelor uzate***”. Teza de doctorat are două obiective generale: a) „**Evaluarea și optimizarea performanțelor procesului de electrocoagulare astfel încât să asigure un grad maxim de epurare cu costuri și consumuri minime**”

b) „**Evaluarea performanțelor procesului de electrooxidare**”.

Primul obiectiv a avut ca activități asociate:

- **studiarea performanțelor** procesului de electrocoagulare în regim discontinuu;
- **stabilirea valorilor optime** ale parametrilor de proces;
- **stabilirea mecanismelor** procesului de electrocoagulare;
- **modelarea și optimizarea procesului** de electrocoagulare operat în regim semi-continuu.

Pentru îndeplinirea celui de-al doilea obiectiv general s-a urmărit:

- **evaluarea comportării materialelor de electrod pe baza de carbon** în prezența coloranților studiați, selectarea materialului de electrod utilizând tehnica de cronoamperometrie în vederea electrodegradării coloranților;

- **aplicarea procesului de degradare electrochimică** pe electrozi de diamant dopat cu bor și stabilirea performanței acestuia pentru mineralizarea coloranților studiați;
- **compararea proceselor de electrocoagulare și electrooxidare** în scopul alegerii celui mai eficient proces de epurare din punct de vedere al gradelor de epurare, costurilor de operare și de investiție.

studierea cineticii procesului de electro-degradare și mineralizare a coloranților studiați.

Teza de doctorat este structurată în 8 capitole precedate de introducere și urmate de concluziile generale. Referințele bibliografice consultate sunt prezentate la sfârșitul fiecărui capitol. Primele două capitole prezintă informații teoretice, studii bibliografice precum și descrierea materialelor, metodelor și procedeele utilizate. Următoarele șase capitole prezintă rezultatele originale și contribuțiile originale obținute în urma studiilor întreprinse în scopul îndeplinirii obiectivelor tezei de doctorat.

În prima parte a tezei care abordează *Stadiul actual al cercetărilor privind epurarea avansată a apelor uzate din industria textilă*, sunt prezentate sintetic datele de literatură referitoare la procesele de epurare avansată a apelor uzate, cu o abordare sistematică și actualizată a aspectelor teoretice fundamentale referitoare la procesele de electrochimice, reprezentate în acest caz de procesul de electrocoagulare și electrooxidare. Analiza literaturii de specialitate a fost realizată pentru evidențierea necesității explorării performanțelor procesului de electrocoagulare și optimizarea acestuia în scopul epurării apelor uzate cu conținut de coloranți textili. De asemenea, tot în acest capitol sunt prezentate mecanismele proceselor electrochimice utilizate, precum și o serie de avantaje și dezavantaje ale acestor procese. Tot în acest capitol sunt prezentate materialele electrodice pe baza de carbon utilizate în metodele electroanalitice și performanțele acestora.

Capitolul al doilea al tezei de doctorat este destinat prezentării materialelor, metodelor și procedeele experimentale utilizate pentru realizarea obiectivelor acestei teze de doctorat. Sunt descrise metodele utilizate pentru analiza apelor uzate sintetice cu conținut de coloranți textili, cum ar fi: determinarea pH-ului, conductivității și temperaturii, metoda spectrofotometrică, a consumului chimic de oxigen, a conținutului de cloruri și determinarea conținutului de carbon organic total și azot total.

Capitolul trei prezintă rezultatele originale ale tezei de doctorat în studiile privind epurarea apelor uzate cu conținut de coloranți textili prin electrocoagulare. A fost studiată influența unor parametri de proces asupra gradului de epurare exprimat prin decolorare a soluțiilor și prin conținutul de carbon organic total. În consecință au fost stabilite valorile optime ale parametrilor studiați, precum: pH-ul inițial al soluției, 7; concentrația inițială a coloranților Rhodamina 6G și Rhodamina B, 100 mg/L; densitate de curent, 95 A/m²; electrolit suport, NaCl; material electrodic, fier; distanța interelectrodică, 0,5 cm; tipul de curent, alternativ în impulsuri pentru o configurație electrodică de anod-fier, catod-fier pentru procesul de electrocoagulare operat în regim discontinuu. Ulterior, aceste valori optime ale parametrilor urmăriți au fost utilizate în aplicarea procesului de electrocoagulare operat în regim semi-continuu în scopul modelării rezultatelor printr-o metoda de analiză de regresie multiplă.

Un aspect original în cadrul acestui capitol a fost utilizarea diferitelor configurații electrodice (fier (anod) –fier (catod); fier (anod) –aluminu (catod); aluminu (anod) –aluminu (catod) și aluminu (anod) – fier (catod)) și diferite tipuri de curent aplicat (curent continuu și curent alternativ în impulsuri) în procesul de electrocoagulare condus în regim discontinuu în scopul îndepărtării coloranților textili, Rhodamina 6G și Rhodamina B din soluții apoase sintetice. Astfel s-a constatat că cele mai bune rezultate prin prisma gradului de epurare ($\eta = 98\%$), consum specific de energie ($CSE = 29 \text{ kWh/kg}$ de colorant îndepărtat) și consum de operare electrică ($COE = 32 \text{ \$/kg}$) au fost determinate cu configurația electrodică fier (anod) - fier (catod), operată în curent alternativ în impulsuri

Un alt aspect original al acestui capitol a fost studiul influenței procesului de ultrasonare asupra performanțelor procesului de electrocoagulare în vederea eliminării colorantului Rhodamina 6G din soluții apoase sintetice. Rezultatele obținute au arătat că pentru procesul de electrocoagulare combinat cu ultrasonarea s-a obținut un grad de epurare de $97,49\%$ cu un consum specific de energie de $44,54 \text{ kWh/kg}$ de colorant îndepărtat iar pentru procesul de electrocoagulare s-a obținut un grad de epurare de $98,47\%$ cu un consum specific de energie de 77 kWh/kg .

Capitolul patru prezintă rezultatele originale obținute în studiile privind stabilirea mecanismelor de eliminare a coloranților Rhodamina 6G și Rhodamina B prin electrocoagulare din soluțiile apoase sintetice în diferite forme (clorură, sulfat și azotat). În scopul determinării comportamentului electrochimic a acestor doi coloranți s-au efectuat studii voltametrice pe electrod cu disc rotitor de platină, electrod de fier și aluminu în diferite soluții de electrolit suport (clorură de sodiu și sulfat de sodiu), la diferite viteze de baleiere și în prezența a diferite concentrații ale coloranților R6G și RB.

În cazul procesului de electrocoagulare este cunoscut faptul că mecanismul procesului este specific fiecărui sistem poluant-material electrodic, putând fi totuși generalizat printr-o serie de procese precum formare *in-situ* de agent coagulant, adsorbție, complexare, flotație și/sau precipitare. Dintre contribuțiile originale ale acestei teze de doctorat face parte studiul mecanismului de eliminare a colorantului R6G din soluții apoase prin electrocoagulare. S-au comparat spectrele UV-VIS ale unei soluții de colorant cu cele ale unor soluții tratate fie cu hipoclorit de sodiu fie prin electrocoagulare. În cazul tratării cu hipoclorit de sodiu apare picul caracteristic ionului hipoclorit la $\lambda = 290 \text{ nm}$. Întrucât hipocloritul este adăugat la începutul procesului, în timp dispare total picul specific grupărilor cromofore ale Rhodaminei 6G, picul hipocloritului rezidual scade ușor, însă rămâne foarte accentuat.

În cadrul procesului electrochimic de electrocoagulare se formează constant ion hipoclorit. Dacă procesul de oxidare ar sta la baza mecanismului de electrocoagulare, ar fi de așteptat ca pe măsură ce concentrația de colorant scade, la finalul procesului să apară de asemenea picul caracteristic ionului hipoclorit, cu atât mai mult cu cât pH-ul soluției tratate devine relativ puternic alcalin. Spectrul soluției tratată prin electrocoagulare demonstrează ca în urma procesului nu se identifică ion hipoclorit, procesul de formare a acestuia fiind unul minor și,

deci, mecanismul electrocoagulării nu poate fi pus pe seama oxidării indirecte în volumul soluției.

În scopul stabilirii mecanismului procesului de electrocoagulare s-au analizat și comparat spectrele FTIR ale colorantului R6G cu cele ale spumei și nămolului format în timpul procesului electrocoagulare. S-a observat că grupările amino și metil specifice moleculei acestui colorant dispar din spectrele spumei și nămolului.

Astfel, mecanismul principal al electrocoagulării poate fi pus pe seama dezaminării și demetilării colorantului prin procesele de oxido-reducere care au loc în vecinătatea electrozilor. După dezaminare și demetilare molecula polară devine nepolară, insolubilă și ușor de separat.

Studiile voltametrice pe materiale de electrod pe baza de carbon, comerciale precum carbon vitros (GC) și electrod de diamant dopat cu bor (BDD), și compozite: nanofibră de carbon (CNF) și nanotubul de carbon (CNT), care au fost efectuate în scopul determinării comportamentului electrochimic al coloranților R6G și RB sunt prezentate în cadrul **Capitolului 5**. S-a urmărit influența vitezei de baleiere și influența concentrației coloranților textili R6G și RB asupra procesului de oxidare. În urma acestor experimente s-a stabilit că toți electrozii pe bază de carbon studiați permit oxidarea anodică directă a celor doi coloranți R6G și RB, dar cel mai promițător din punct de vedere al utilizării atât în procesul de electrodegradare cât și în procesul de detecție voltametrică a celor doi coloranți este electrodul BDD.

Capitolul șase este destinat studiilor privind electrooxidarea coloranților Rhodamina 6G și Rhodamina B utilizând materiale de electrozi pe bază de carbon utilizând tehnica de cronoamperometrie, care simulează cu ușurință condițiile de electrooxidare în regim potențiostatic. Pe baza rezultatelor obținute se poate concluziona că toți electrozii pe bază de carbon studiați au prezentat o performanță electrochimică mai ridicată pentru decolorarea colorantului R6G decât pentru decolorarea colorantului RB. Pe baza studiilor experimentale, s-a stabilit următoarea ordine de creștere a performanței electrozilor evaluată pe baza randamentului electrochimic: BDD>CNF>GC>CNT. Așadar, se poate afirma că electrodul de BDD prezintă superioritate în ceea ce privește performanța electrozilor pentru aplicația de electrodegradare a coloranților R6G și RB înregistrându-se un randament electrochimic exprimat prin decolorare de 12,83 mg/C·cm² pentru degradarea colorantului R6G și 2,14 mg/C·cm² pentru degradarea colorantului RB.

Capitolul șapte prezintă degradarea și mineralizarea coloranților R6G și RB din soluție apoasă prin aplicarea procesului de electrooxidare utilizând anodi de diamant dopat cu bor (BDD) și catodi de inox în regim galvanostatic în domeniul descărcării O₂. Aceste studii au evidențiat performanțele bune ale electrodului de BDD în degradarea și mineralizarea coloranților studiați din soluții apoase. Condițiile optime de operare presupun un pH inițial de 7, o densitate de curent aplicat de 10 mA/cm² pentru domeniul de concentrație de colorant cuprins între 20 -100 mg/L. S-a demonstrat astfel potențialul dublei utilizări a acestui electrod atât în electrodegradarea coloranților cât și în controlul procesului de electrodegradare prin monitorizarea concentrației colorantului prin voltametrie ciclică.

De asemenea, tot în acest capitol s-a realizat un studiu comparativ între procesele de electrocoagulare și electrooxidare în vederea stabilirii procesului cu cele mai mari performanțe considerând atât criteriile tehnice (grad de epurare) cât și criteriile economice (costuri de investiție și de operare).

În **capitolul opt** sunt prezentate rezultatele obținute în optimizarea procesului de electrocoagulare în regim semi-continuu și modelarea datelor experimentale prin analiza de regresie multiplă. A fost determinată semnificația a patru dintre cei mai importanți parametri care influențează performanțele procesului de electrocoagulare în regim semi-continuu exprimate prin gradul de epurare și consumul specific de energie.

Modelarea matematică printr-o metodă statistică de regresie multiplă a permis determinarea funcției obiectiv și a modelelor optimizate pentru gradul de epurare și consumul specific de energie.

Valorile experimentale și cele teoretice determinate cu ajutorul modelelor pentru cele două funcții obiectiv considerate sunt relativ apropiate ceea ce evidențiază validitatea modelelor propuse obținând un coeficient de corelație $R^2 = 0,924$ (pentru gradul de epurare) și $R^2 = 0,821$ (pentru consumul specific de energie).

Valorile experimentale și cele teoretice determinate cu ajutorul modelelor pentru cele două funcții scop considerate sunt relativ apropiate ceea ce evidențiază validitatea modelelor propuse.

Toate studiile prezentate au urmărit eficientizarea proceselor atât prin prisma creșterii gradului de epurare, dar și al reducerii consumului de energie și materiale.

Capitolul 2. Materiale, metode și proceduri experimentale

Materiale utilizate

Coloranții studiați în cadrul acestui proiect de cercetare fac parte din familia xantenelor, care sunt folosite ca fungicide și compuși intermediari în sintezele organice. Xantenele au formula chimică $C_{13}H_{10}O$, 9H-xanten, 10H-9-oxaantracena și sunt compuși organici heterociclici de culoare galbenă.

Derivații xantenelor sunt folosiți, printre altele, la obținerea unor clase de coloranți care includ în compoziția lor fluoresceină, eozină și rhodamină. Coloranții din clasa xantenelor au o tendință fluorescentă, cu o culoare de la galben la roz, până la roșu albastrui

Rhodamina 6G și Rhodamina B sunt coloranți sintetici monocationici (*Halterman et al., 2010*) din clasa xantenelor. De asemenea, sunt cunoscuți ca fiind poluanți ai efluenților din industria textilă. Coloranții xantenici sunt frecvent aplicați în calitate de compuși luminescenți. Deși unii dintre ei sunt dovediți a fi toxici și cancerigeni (*Apostol et al., 2012*), reprezentanți ai acestei clase de coloranți sunt folosiți în industria alimentară, a băuturilor, etc. (*Ingale et al., 2012*). Sunt utilizați ca: indicatori, coloranți pentru preparate microscopice, sensibilizatori și stabilizatori pentru emulsii fotografice, coloranți pentru urmărirea curgerii râurilor subterane, în

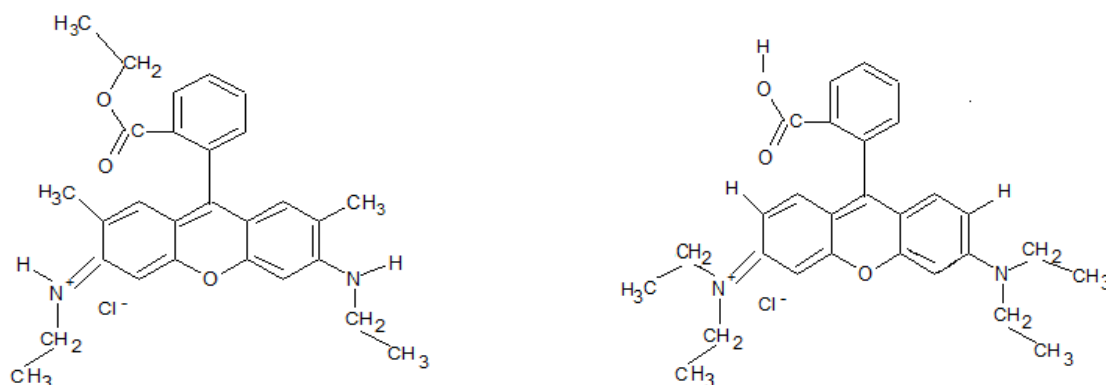
studierea sistemelor biologice, senzori (Jhonsi et al., 2009; Tang et al., 2012). Acești coloranți pot vopsi lâna și mătasea direct din băile de acid slab. (Martinez-Huitle și Brillas, 2009).

Rhodamina 6G mai este de asemenea folosită în anchetele criminalistice pentru evidențierea amprentelor (Wilkinson, 1997).

Rhodamina 6G apare în trei forme diferite, Rhodamina 6G clorură este sub formă de pudră maro\ roșie cu formula chimică $C_{27}H_{29}ClN_2O_3$, cu o solubilitate ridicată, această formulă este foarte corozivă pentru toate metalele cu excepția inoxului. Există și alte forme ale Rhodaminei 6G care sunt mai puțin solubile dar și mai puțin corozive. Rhodamina 6G perclorat, $C_{27}H_{29}ClN_2O_7$, apare sub formă de cristale roșii în timp ce Rhodamina 6G tetrafluoroborat, $C_{27}H_{29}BF_4N_2O_3$, apare sub formă de cristale maro. Are o masă moleculară de 442.549 g/mol și o solubilitate în apă de aproximativ 20 g/L.

Rhodamina B este un colorant cu masă moleculară de 479.01 g/mol și o solubilitate în apă de aproximativ 50 mg/L. Acesta este adesea folosit ca și colorant trasor în apă pentru a determina rata și direcția de curgere și de transport. Coloranții fluorescenți pot fi detectați foarte simplu și ieftin cu instrumente numite fluorometre. Coloranții din grupa rhodaminelor sunt larg utilizați în aplicații biotehnologice, cum ar fi: microscopie fluorescentă, citometrie în flux și spectroscopia fluorescentă de corelație.

Coloranții Rhodamina 6G și Rhodamina B, utilizați în studiile prezentate în această lucrare, au fost achiziționați de la Sigma – Aldrich, Germania.



Rhodamina 6G $C_{28}H_{30}N_2O_3$ HCl

b) Rhodamina B $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$

Fig.2.1. Structuri chimice ale coloranților textili a) Rhodamina 6G și b) Rhodamina B

Materiale și reactivi pentru conducerea procesului de electrocoagulare

Materialele electrodice utilizate în studiile experimentale au fost construite din fier și aluminiu, de puritate 99,5 %, (compoziție: Al min. 99,5%, Si 0,2%, Fe 0,2%, Zn 0,03, Mn 0,03; compoziție: Fe min. 99,14%, C max 0,15, Mn max. 0,6%, P max 0,055%, S max. 0,055%).

Soluțiile stoc de colorant textil de concentrații diferite au fost preparate prin dizolvarea colorantului în apă distilată. Coloranții Rhodamina B și 6G au fost procurați de la Sigma-Aldrich, Germania. Pentru ajustarea pH-ului s-au folosit soluții de H_2SO_4 1N și 0,1N, respectiv, NaOH 1N și 0,1N. În acest sens s-a dizolvat în apă distilată NaOH și, respectiv, s-a diluat cu apă

distilată soluție de H_2SO_4 98%. S-a utilizat NaCl și Na_2SO_4 (Lach-Ner, Neratovice, Republica Cehă) pentru ajustarea conductivității soluției sintetice de colorant.

Materiale și reactivi pentru conducerea procesului de electrooxidare

Anozii de diamant dopat cu bor (BDD/Nb), plan paraleli ($100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$), cu o suprafață de 280 cm^2 , utilizați în procesele de electrooxidare au fost furnizați de către CONDIAS, Germania; iar electrozii de inox sub formă de plăci cu dimensiuni de $100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ și o suprafață de 280 cm^2 au fost utilizați drept catozi în procesele de electrooxidare.

Soluțiile sintetice stoc de colorant textil de concentrații diferite au fost preparate prin dizolvarea colorantului în apa distilată. Pentru ajustarea pH-ului s-au folosit soluții de H_2SO_4 1N și, respectiv, NaOH 0,1N. S-a utilizat Na_2SO_4 și NaCl pentru ajustarea conductivității soluției sintetice de colorant.

Capitolul 3. Studii privind epurarea apelor uzate cu conținut de coloranți textili, prin electrocoagulare convențională

În cadrul acestui capitol s-au efectuat studii privind procesul de epurare prin electrocoagulare a unor ape uzate sintetice cu conținut de coloranți textili, Rhodamina 6G și Rhodamina B.

În cadrul acestui capitol s-a studiat influența parametrilor de proces asupra performanțelor procesului de electrocoagulare. De asemenea s-au stabilit tipul de curent optim, tipul electrolitului suport optim, configurația electrodică optimă, precum și valorile optime ale parametrilor de operare, precum concentrația colorantului, pH-ul inițial al soluției, densitatea de curent).

3.2. Studiul influenței densității de curent asupra eficienței procesului de electrocoagulare

S-a realizat un set de experimente privind îndepărtarea prin electrocoagulare din soluții sintetice a Rhodaminei 6G, cu o concentrație inițială de 100 mg/L , la patru densități de curent (45 A/m^2 ; 65 A/m^2 ; 75 A/m^2 ; 95 A/m^2) folosind electrozi de fier cu o suprafață de 183 cm^2 , electrolit suport NaCl $1,5 \text{ g/L}$. Testele au fost conduse timp de 60 de min., fiind recoltate probe pentru a fi analizate spectrometric și în vederea determinării carbonului organic total.

În Fig.3.5. este prezentată evoluția decolorării unei soluții de Rhodamina 6G de concentrație inițială de 100 mg/L , cu un pH inițial de 7 și o conductivitate inițială între 24 și $28 \text{ }\mu\text{S/cm}$.

După cum se poate observa în Fig. 3.9, în condițiile experimentale precizate, la un grad de epurare în raport cu decolorarea soluției de 87,97 %. După 10 min. de la inițierea procesului de electrocoagulare se îndepărtează 68,55% din conținutul de carbon organic total (TOC), iar consumul energetic specific atinge valoarea de $13,44 \text{ kWh/kg}$ de colorant îndepărtat. La final,

după 60 de min., s-au obținut 99,68 % grad de epurare și 89,17 % grad de epurare în raport cu conținutul de carbon organic total (TOC). În vederea minimizării consumului de energie procesul de electrocoagulare poate fi oprit după 10 min., dacă gradul de epurare de 68 % este considerat acceptabil.

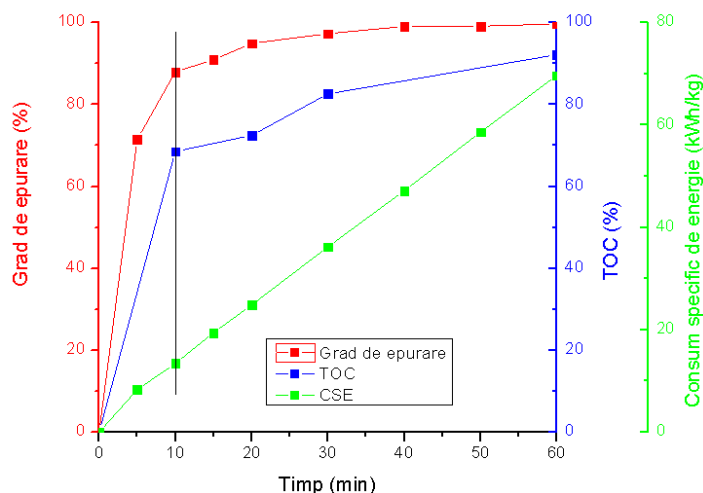


Fig. 3.9. Evoluția gradului de epurare, TOC și consumului specific de energie în procesul de electrocoagulare a unei soluții apoase de Rhodamina 6G ($j = 95 \text{ A/m}^2$, $C_i = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_i = 7$, $C_{\text{NaCl}} = 1,5 \text{ g/L}$, conductivitate inițială $24,8 \mu\text{S/cm}$)

Consumul specific de energie, kWh/kg, se calculează cu relația (Secula et al., 2013):

$$CSE = \frac{I \cdot \int_0^t U \cdot dt}{1000 \cdot V \cdot C_0 \cdot \frac{Ge_t}{100}} \quad (3.2)$$

unde: U – tensiunea la borne, (V),

I – intensitatea curentului, (A),

t – timpul, (h),

C_0 – concentrația inițială a colorantului, (kg/m^3),

V – volumul soluției procesate, (m^3),

Ge_t – gradul de epurare la timpul t , (%).

3.3. Studiul influenței concentrației inițiale a soluției de colorant asupra eficienței procesului de electrocoagulare

În cadrul acestui studiu s-a urmărit stabilirea influenței concentrației inițiale de colorant din soluția apoasă asupra performanței procesului de electrocoagulare. Au fost luate în considerare trei valori ale concentrației inițiale ale coloranților studiați, 20, 50 și 100 mg/L. S-a studiat epurarea prin electrocoagulare a unor soluții apoase conținând Rhodamina 6G și Rhodamina B, în regim discontinuu folosind electrozi din fier, o densitate de curent de $0,95 \text{ A/m}^2$ și $1,5 \text{ g/L}$ NaCl electrolit suport. Experimentele s-au desfășurat la temperatura camerei, la un pH inițial de 7.

Tabelele 3.2 și 3.3 prezintă eficiența procesului de electrocoagulare exprimată prin gradul de epurare în raport cu decolorarea soluțiilor, conținutul de carbon organic total și consumul specific de energie. Astfel, după 10 min. de procesare se obțin cele mai bune rezultate în cazul soluțiilor sintetice de coloranți textili de concentrație 100 mg/L. Pentru colorantul R6G s-a obținut un grad de epurare raportat la decolorare de 76,97 % și, respectiv, în raport cu indicatorul TOC, de 63 % corespunzătoare unui consum specific de energie de 12,64 kWh/kg de colorant îndepărtat. În cazul RB, s-a obținut un grad de epurare de 90,42%, respectiv, 59,8% în raport cu TOC, corespunzător unui consum specific de energie de 14,98 kWh/kg de colorant îndepărtat. În scopul reducerii consumurilor de energie și material electrodic, procesul de electrocoagulare poate fi oprit după 10 min.

Tabel 3.2. Gradul de epurare și consumul specific de energie după 10 min. de electrocoagulare a soluțiilor sintetice cu conținut de coloranți textili

Tip colorant	Concentrație inițială, mg/L	Grad de epurare în raport cu decolorarea soluției, %	Grad de epurare în raport cu indicatorul TOC, %	CSE, kWh/kg
Rhodamina 6G	20	80,73	66	86,68
	50	77,3	62,57	32,92
	100	76,97	63,02	12,64
Rhodamina B	20	95,55	49,67	115,74
	50	92,83	48,06	45,98
	100	90,42	59,80	14,98

Tabel 3.3. Gradul de epurare și consumul specific de energie după 60 min. de electrocoagulare a soluțiilor sintetice cu conținut de coloranți textili

Tip colorant	Concentrație inițială, mg/L	Grad de epurare în raport cu decolorarea soluției, %	Grad de epurare în raport cu indicatorul TOC, %	CSE, kWh/kg
Rhodamina 6G	20	100	92,18	385,01
	50	100	89,46	140,44
	100	100	89,56	70,69
Rhodamina B	20	100	89,18	394,58
	50	100	79,93	160,63
	100	100	88,43	81,6

3.4. Studiul influenței materialului electrodic asupra eficienței procesului de electrocoagulare

În vederea comparării performanțelor celor două materiale electrodice, fier și, respectiv, aluminiu, s-au efectuat o serie de studii privind îndepărtarea prin electrocoagulare din soluții sintetice a colorantului Rhodamina 6G.

Din Fig. 3.17 se observă faptul că, în cazul procesului de electrocoagulare a soluției de Rh6G cu electrozi de aluminiu, s-a obținut un grad de decolorare de 49,31% comparativ cu gradul de decolorare de 99,66% obținut în cazul utilizării de electrozi de fier, în condiții experimentale similare.

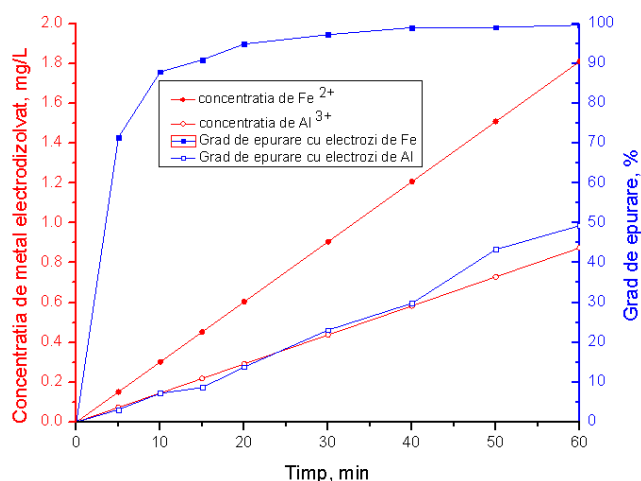


Fig.3.17. Variația concentrației metalului electrodizolvat și evoluția gradului de decolorare în timp în procesul de electrocoagulare cu electrozi de fier și aluminiu a unor soluții de Rh 6G ($j = 95 \text{ A/m}^2$; $C_i = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{NaCl}} = 1,5 \text{ g/L}$)

După cum se poate observa în Fig. 3.16, în cazul utilizării electrozilor de aluminiu se înregistrează un consum specific de energie mai mare decât în cazul utilizării electrozilor de fier, iar concentrația de aluminiu electrodizolvată este mai mică în comparație cu concentrația fierului electrodizolvat. Cea mai mare diferență de consum specific se înregistrează după 5 min. de la pornirea procesului de electrocoagulare. Astfel, în cazul procesului de electrocoagulare cu electrozi de aluminiu, după 5 min. de la începerea procesului, consumul specific de energie atinge o valoare de 227 kWh/kg de colorant îndepărtat comparativ cu valoarea obținută în cazul utilizării electrozilor din fier, 8.4 kWh/kg de colorant îndepărtat.

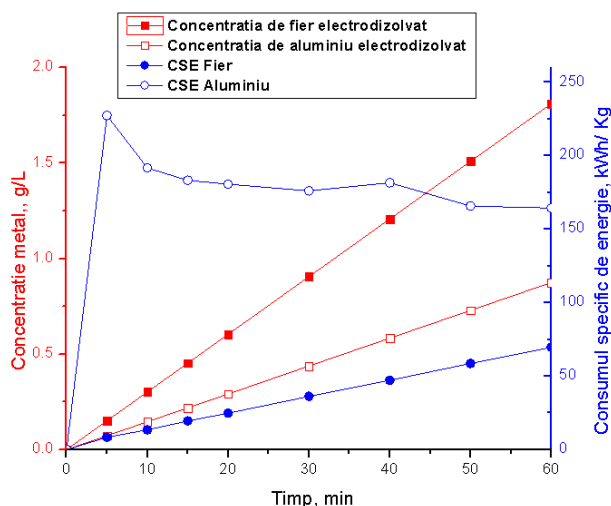


Fig. 3.16. Variația concentrației metalului electrodizolvat și a consumului specific de energie funcție de timp în procesul de electrocoagulare cu electrozi de fier și aluminiu a unor soluții de Rh 6G ($j = 95 \text{ A/m}^2$; $C_i = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{NaCl}} = 1,5 \text{ g/L}$)

Spectrele UV VIS prezentate în fig.3.18 confirmă eficiența electrozilor de fier în procesul de electrocoagulare.

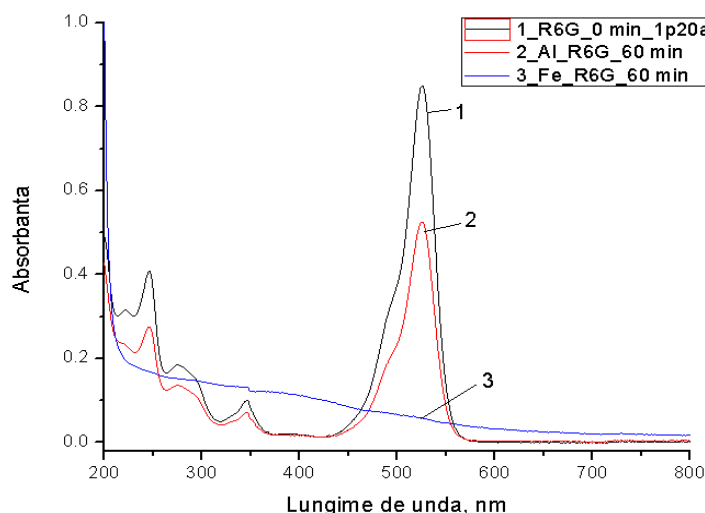


Fig.3.18. Spectrele UV- VIS înregistrate pentru soluția de R6G înainte și după aplicarea procesului de electrocoagulare ($j = 95 \text{ A/m}^2$; $C_i = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_i = 7$; $C_{\text{NaCl}} = 1,5 \text{ g/L}$; electrozi de fier și aluminiu)

3.6. Studiul influenței electrolitului suport asupra procesului de electrocoagulare

Electrolitul suport este adăugat în soluțiile supuse procesului de electrocoagulare cu scopul creșterii conductivității soluțiilor analizate. În general, NaCl și Na_2SO_4 sunt utilizați ca electroliti suport. Este cunoscut faptul că atunci când concentrația electrolitului suport crește, tensiunea la bornele celulei scade odată cu creșterea conductivității soluției și cu scăderea consumului specific de energie electrică (*Raghavacharya, 1997; Wong, et al., 2002*).

Au fost studiate efectele a doi electroliti suport, NaCl și Na_2SO_4 , asupra performanțelor procesului de electrocoagulare. În literatura de specialitate s-a arătat că optimul concentrației de electrolit suport în cazul NaCl este de $1,5 \text{ g/L}$ (*Holt et al., 2005; Secula et al., 2011*). În vederea evaluării acestor efecte, în investigațiile experimentale s-a adăugat în celula de electrocoagulare $1,5 \text{ g NaCl}$ și, respectiv, $3,646 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$ pentru a obține o concentrație de $0,0256 \text{ M}$. În cazul adăugării NaCl , conductivitatea soluției cu conținut de Rh 6G 100 mg/L crește de la $24,8 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ la $2,93 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, iar în cazul adăugării Na_2SO_4 , conductivitatea prezintă o creștere mai pronunțată, de la $24,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ la $4,95 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$.

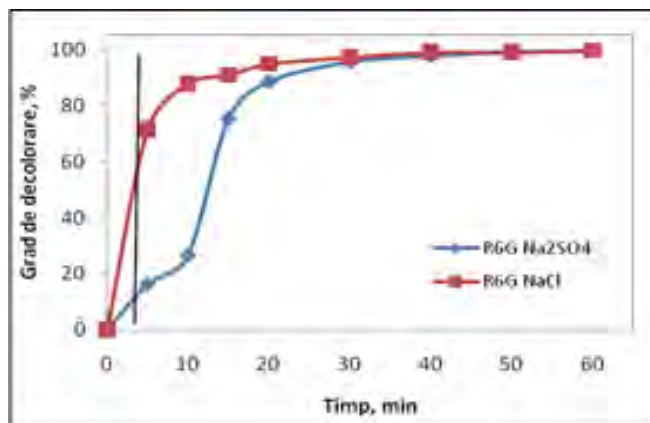


Fig. 3.23. Evoluția gradului de epurare în timp a unor soluții apoase de R6G în procesul de electrocoagulare cu NaCl și Na_2SO_4 suport electrolit ($j = 95 \text{ A/m}^2$; $C_i = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{NaCl}} = 1,5 \text{ g/L}$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 3,646 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 5,6$)

3.7. Studiul influenței ultrasonării asupra performanțelor procesului de electrocoagulare în vederea eliminării colorantului Rhodamina 6G din soluții apoase

Scopul acestui studiu îl constituie stabilirea influenței procesului de ultrasonare asupra procesului de electrocoagulare în privința îndepărtării culorii și a conținutului de compuși organici din soluții apoase cu conținut de colorant textil.

S-au realizat teste experimentale privind îndepărtarea colorantului textil Rhodamina 6G din soluții apoase sintetice prin trei variante de procesare diferite în următoarele condiții experimentale: concentrație inițială a colorantului 100 mg/L, densitate de curent de 45 A/m², electrozi de fier cu o suprafață de 253,3 cm², concentrația electrolitului suport de 3,62 g/L de Na₂SO₄, volum de soluție de 400 mL.

În Fig. 3.26 este prezentat gradul de epurare pentru fiecare din cele trei procese studiate, electrocoagulare, ultrasonare și electrocoagulare combinată cu ultrasonare.

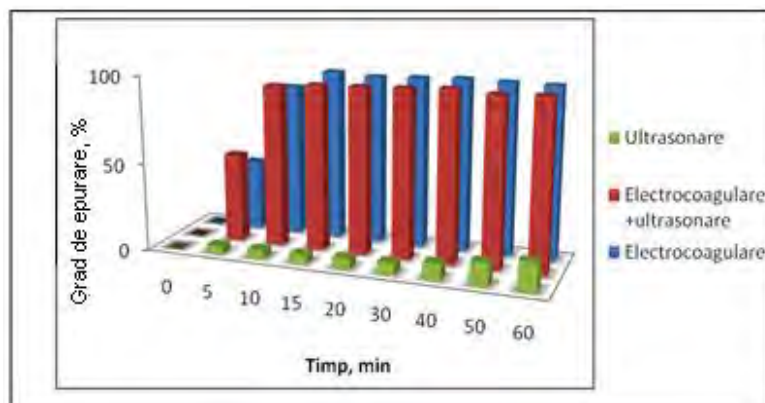


Fig.3.26. Evoluția gradului de epurare a unor soluții apoase de R6G în procesul de electrocoagulare, ultrasonare și electrocoagulare + ultrasonare ($j = 45 \text{ A/m}^2$; $C_i = 100 \text{ mg/L}$, $C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 3,646 \text{ g/L}$, electrozi din fier)

3.8. Influența tipului de curent și a configurației electrodice asupra performanțelor procesului de eliminare prin electrocoagulare a colorantului Rhodamina 6G din soluții apoase

În literatura de specialitate se regăsesc relativ puține studii cu privire la conducerea proceselor de electrocoagulare aplicând curent continuu cu polaritate alternantă sau curent alternativ (Eyvaz et al., 2009; Mao et al., 2008).

Scopul acestui studiu a constat în investigarea mai multor configurații electrodice și stabilirea efectelor curentului alternativ în impulsuri și, respectiv, a curentului continuu asupra decolorării R6G din soluții apoase prin electrocoagulare.

Configurațiile electrodice studiate sunt: Fe-Fe, Al-Al, Al-Fe și Fe-Al. Au fost determinate efectele configurației electrodice și a tipului de curent aplicat asupra eficienței procesului, consumului de energie, costurilor electrice de operare și consumului de materiale.

S-au preparat soluții apoase cu conținut de colorant R6G cu o concentrație inițială de 1 g/L care s-au supus procesării timp de 120 min., atât în curent continuu, cât și în curent

alternativ, pentru patru configurații electrodice diferite (Fe - Fe, Al - Al și Fe - Al). Pentru a diminua consumul de energie electrică s-a adăugat o cantitate de 1,5 g/L de suport electrolit NaCl. Au fost prelevați câte 5 mL soluție pentru fiecare probă în parte și apoi au fost analizate spectrofotometric.

În cazul configurației Fe-Fe în curent alternativ în impulsuri s-a observat că la minutul 30 al experimentului s-au obținut cele mai bune valori ale consumurilor (Fig.3.34 a), de energie și de material precum și cele mai bune grade de decolorare. La minutul 60 (Fig.3.34 b), eficiențele acestei configurații sunt comparabile cu cele ale configurațiilor Fe-Fe și Fe-Al, operate în curent continuu. Cele mai scăzute grade de epurare s-au obținut în cazul configurației Al-Fe operate în curent continuu (Fig.3.34 a,b).

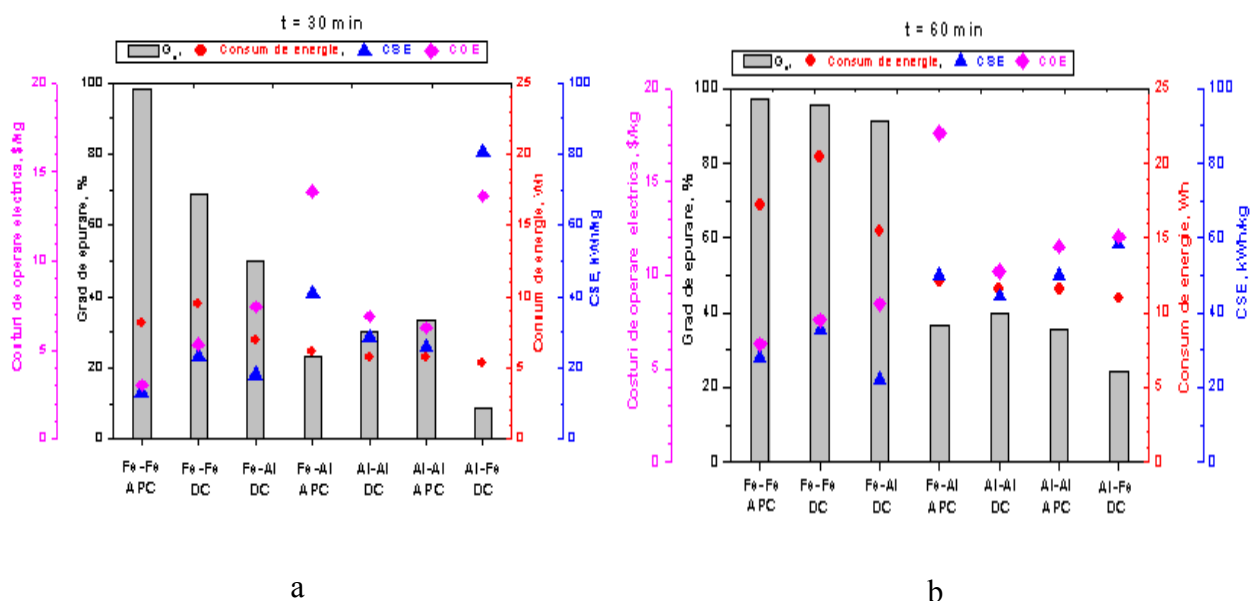


Fig.3.34. Efectul configurației electrodice în procesul de electrocoagulare a soluției apoase cu conținut de R6G în curent continuu (DC) și curent alternativ în impulsuri (APC) la diferite momente ale procesului, a) t=30 min, b) t=60 min ($C_i = 1 \text{ g/L}$, $j = 109,14 \text{ A/m}^2$, $\text{pH}_i = 4,5$, $\text{NaCl} = 1,5 \text{ g/L}$)

S-a constatat faptul că aplicarea curentului alternativ în impulsuri cu electrozi din fier constituie varianta optimă din punct de vedere tehnic și economic. Pe lângă creșterea gradului de epurare a soluțiilor sintetice studiate prin electrocoagulare, scade și consumul de energie electrică, fiind totodată evitată pasivarea electrozilor, în consecință nemaifiind necesară curățirea sau schimbarea electrozilor în timpul proceselor de electrocoagulare în curent continuu.

Capitolul 4. Studii privind stabilirea mecanismelor de eliminare a coloranților prin electrocoagulare

4.1. Studii privind stabilirea mecanismelor de îndepărtare prin electrocoagulare a culorii unor soluții apoase sintetice

Este cunoscut faptul că mecanismul procesului de electrocoagulare este specific fiecărui sistem poluant-material electrodic, putând fi totuși generalizat printr-o serie de procese precum formare *in-situ* de agent coagulant, adsorbție, complexare, flotație și/sau precipitare.

În cazul colorantului R6G s-au comparat spectrele UV-VIS (Fig.4.11) ale unei soluții de colorant (spectrul 1) cu cele ale unor probe tratate fie cu hipoclorit de sodiu (spectrele 2 și 3), fie prin electrocoagulare (spectrul 4). După cum se poate observa, în cazul tratării cu hipoclorit de sodiu apare picul caracteristic ionului hipoclorit la 290 nm. Întrucât hipocloritul este adăugat la începutul procesului, în timp dispare total picul specific grupărilor cromofore ale Rhodaminei 6G, picul hipocloritului rezidual scade ușor, însă rămâne foarte accentuat.

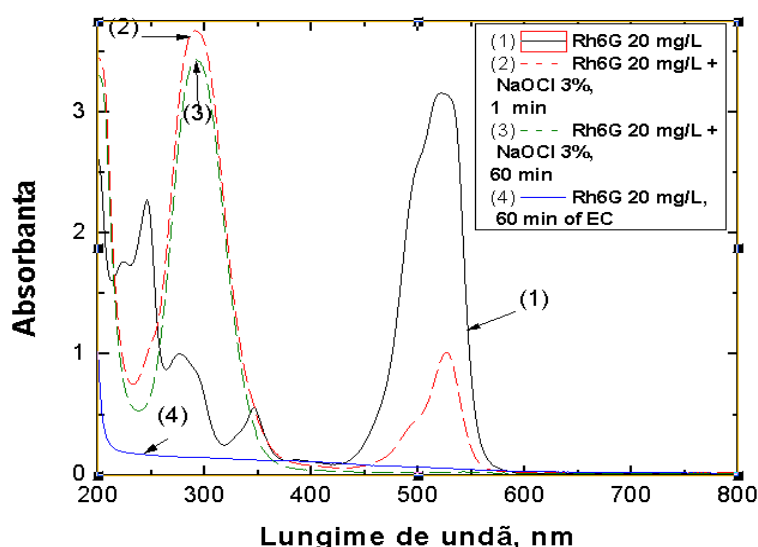


Fig.4.11. Spectrele UV- VIS înregistrate pentru soluția de R6G, după aplicarea procesului de electrocoagulare ($j = 95 \text{ A/m}^2$; $C_i = 20, 50 \text{ și } 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_i = 7$; $C_{\text{NaCl}} = 1,5 \text{ g/L}$, electrozi din fier), și, respectiv, după adăugarea de NaClO.

În cadrul procesului electrochimic de electrocoagulare se formează constant ion hipoclorit. Dacă procesul de oxidare ar sta la baza mecanismului de electrocoagulare, ar fi de așteptat ca pe măsură ce concentrația de colorant scade, la finalul procesului să apară de asemenea picul caracteristic ionului hipoclorit, cu atât mai mult cu cât pH-ul soluției tratate devine relativ puternic alcalin.

Spectrul 4 arată faptul că în soluția tratată prin electrocoagulare nu se identifică prezența ionului hipoclorit, procesul de formare a acestuia fiind unul marginal și prin urmare mecanismul procesului de electrocoagulare nu poate fi pus pe seama oxidării indirecte în volumul soluției.

Rhodamina 6G are o structură moleculară polară ceea ce înseamnă că este ușor solubilă în apă. În timpul procesului de electrocoagulare moleculele de Rhodamina 6G devin nepolare,

insolubile, producându-se o spumă de culoare portocalie/roșie (în funcție de concentrația de colorant existentă în soluția studiată). Pentru a elucida acest fenomen și pentru a determina mecanismul de formare al spumei, s-au înregistrat și comparat spectrele IR ale colorantului și, respectiv, spumei și materiei sedimentate în urma procesului electrocoagulare, aceste spectre fiind prezentate în Fig.4.12.

Spectrele FTIR ale colorantului Rhodamina 6G și a spumei rezultate în urma procesului de electrocoagulare au fost înregistrate în domeniul $500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$ cu ajutorul unui spectrometru FTIR DIGILAB-FTS 2000, prevăzut cu un dispozitiv de reflexie (ZnSe), conform metodei cu KCl.

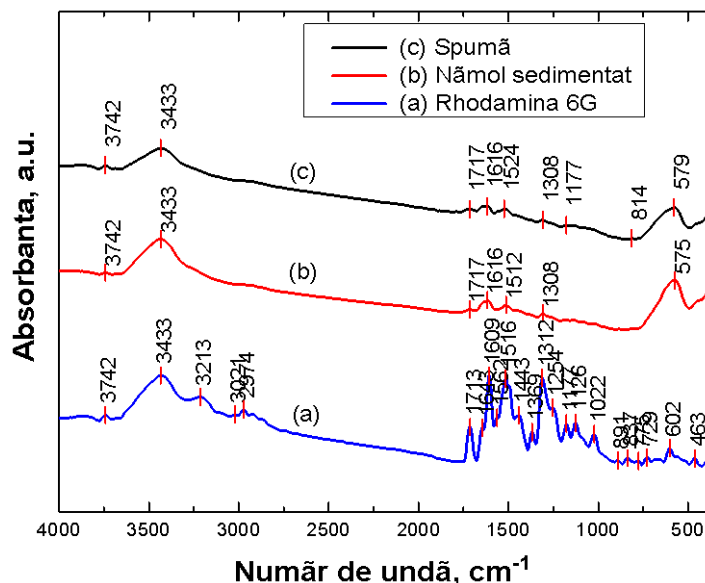


Fig.4.12. Spectrele IR ale soluției apoase cu conținut de R6G, a spumei și a flocoanelor sedimentate produse în timpul procesului de electrocoagulare

Tabelul 4.3 prezintă frecvențele IR caracteristice grupărilor colorantului Rhodamina 6G.

Tabel 4.3. Frecvențele IR caracteristice principalelor grupe din colorantul Rhodamina 6G

Nume grupă	Grupă	Rh6G IR λ / cm^{-1}	Spumă IR λ / cm^{-1}	Nămol IR λ / cm^{-1}
Aril ester	C-O-C	1312	1308	1308
Carbonil	C=O	1713	1717	1717
Amino	N-H	3213, 3021	-	-
Methyl	-CH ₃	2974, 1369	-	-

Benzile de absorbție de intensitate mare întâlnite la frecvențele 1713 cm^{-1} și, respectiv, 1312 cm^{-1} sunt atribuite grupărilor C=O și, respectiv, C-O. În domeniul $3500 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ este evidențiată o bandă lată de frecvență medie corespunzătoare vibrației grupării N-H și O-H (Bakkialakshmi și Menaka, 2010; Ming – Liu et al., 1998; Nieckarz et al., 2013; Refat et al., 2011). Benzile ale căror picuri sunt situate la 3213 cm^{-1} și 3021 cm^{-1} sunt atribuite vibrațiilor de valență caracteristice grupării N-H în spectrul IR al R6G, în timp ce în spectrele soluțiilor finale aceste benzi dispar ceea ce demonstrează faptul că decolorarea se realizează prin îndepărtarea grupării N-H. Banda $\nu_{\text{OH liber}}$ se deplasează spre valori mai mari - $3600-3800 \text{ cm}^{-1}$ în cazul

utilizării unor probe foarte diluate, fapt ce se datorează distrugerii asocierii prin legături de hidrogen.

Banda de intensitate medie datorată vibrației de alungire a grupării metil ($-\text{CH}_3$) apare în spectrul R6G la frecvența de 2974 cm^{-1} , iar banda datorată vibrației de deformare simetrică, la 1369 cm^{-1} .

Din datele IR se poate observa că în cadrul procesului de electrocoagulare, din molecula de colorant se îndepărtează cele grupările N-H și, respectiv, $-\text{CH}_3$.

Mecanismul procesului de electrocoagulare este unul relativ complex. Din analiza de spectroscopie IR s-a arătat faptul că molecula colorantului participă la procese de oxido-reducere care se desfășoară în vecinătatea electrozilor, având drept rezultat deaminare și demetilare acestuia. După dezaminare și demetilare, molecula polară devine nepolară și insolubilă și mai ușor de separat. Acest mecanism este susținut de testele experimentale efectuate la diferite distanțe inter-electrodice în care s-a observat faptul că valorile gradului de epurare scad odată cu creșterea distanței inter-electrodice ceea ce înseamnă că molecula de colorant este mai dificil de separat în forma polară.

Fig.4.13 prezintă un model conceptual pentru procesul de electrocoagulare a soluției apoase cu conținut de Rhodamina 6G pentru a ilustra mecanismul decolorării.

Reacțiile principale care au loc la anod constau în dizolvarea ionilor de fier în soluție și formarea de hidroxizi de fier prin reacția în volumul de soluție cu ionii hidroxil generați la catod. Odată cu creșterea concentrației de hidroxid feros au loc reacții de polimerizare a acestora rezultând în flocoane de Fe polimeric care pot precipita cu radicalul fenilxantenic rămas în volumul soluției în urma proceselor de demetilare și dezaminare. Mai departe, aceste flocoane sunt separate fie prin flotatie cu ajutorul bulelor de hidrogen generate la catod (în special la valori relativ ridicate ale densității de curent), fie prin sedimentare.

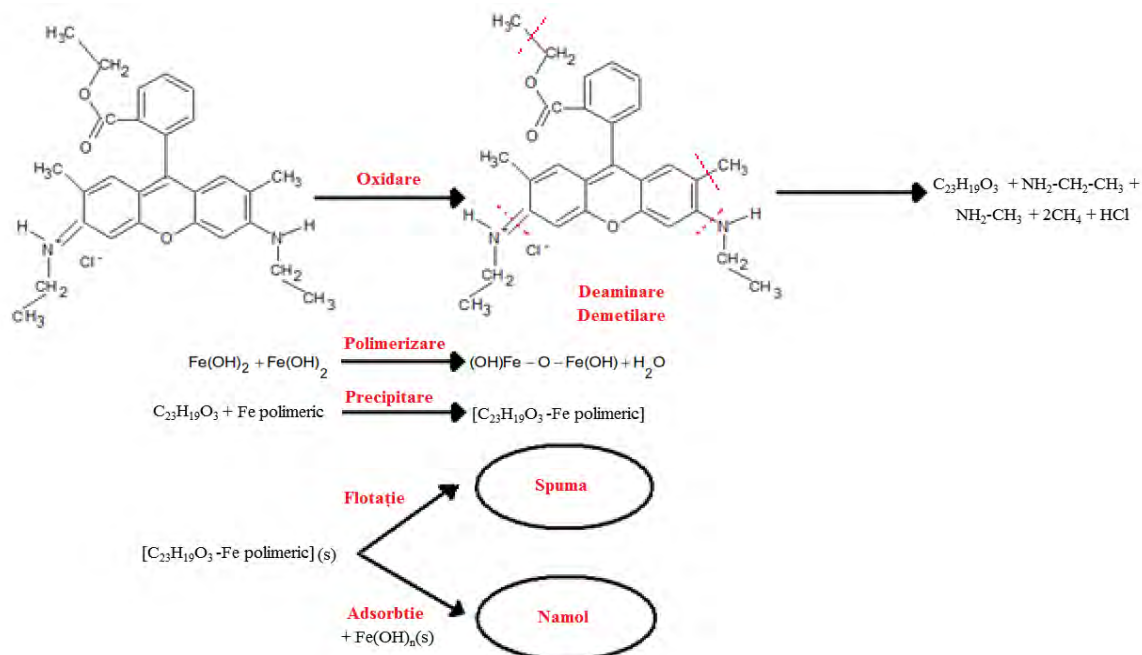


Fig.4.13. Diagrama schematică a decolorării soluției apoase cu conținut de R6G

Capitolul 5. Studii voltametrice privind comportarea electrochimică a coloranților pe material de electrod pe bază de carbon

Eficiența aplicării practice a proceselor electrochimice la distrugerea coloranților din soluție apoasă o reprezintă alegerea materialului de electrod cu performanță foarte ridicată în procesul de electrooxidare urmărit. Stabilirea performanței materialului de electrod necesită studiul comportării acestuia în prezența coloranților urmăriți. De asemenea, elucidarea/stabilirea mecanismului de oxidare prezintă o importanță deosebită pentru proiectarea/dezvoltarea unei tehnologii electrochimice de epurare a apelor uzate.

În acest scop, în vederea distrugerii coloranților monocationici substituiți Rhodamina 6G (R6G) și Rhodamina B (RB) au fost caracterizate comportările electrochimice ale următoarelor materiale de electrod pe bază de carbon:

- comerciale (carbon vitros - GC și diamant dopat cu bor - BDD);
- compozite sintetizate în laborator (nanotuburi de carbon prinse în matrice epoxi - CNT și nanofibre de carbon prinse în matrice epoxi - CNF) (*Baciu et al., 2010; Baciu et al., 2012; Remes et al., 2012*).

5.1. Comportarea electrochimică a colorantului Rhodamina 6G utilizând diferite materiale electrodice pe bază de carbon

Fig. 5.1. (a-d) prezintă voltamogramele ciclice (CV) la viteza de scanare de 0,05 V/s, în electrolitul suport de soluție Na_2SO_4 de concentrație 0,1 M și în prezența a colorantului R6G de concentrație 10 și 50 mg/L înregistrate cu electrozii pe bază de carbon comerciali carbon vitros (GC) (a) și diamant dopat cu bor (BDD) (b) și a electrozilor compoziți de nanotuburi de carbon prinse în matrice epoxi (CNT) (c) și nanofibre de carbon prinse în matrice epoxi (CNF) (d).

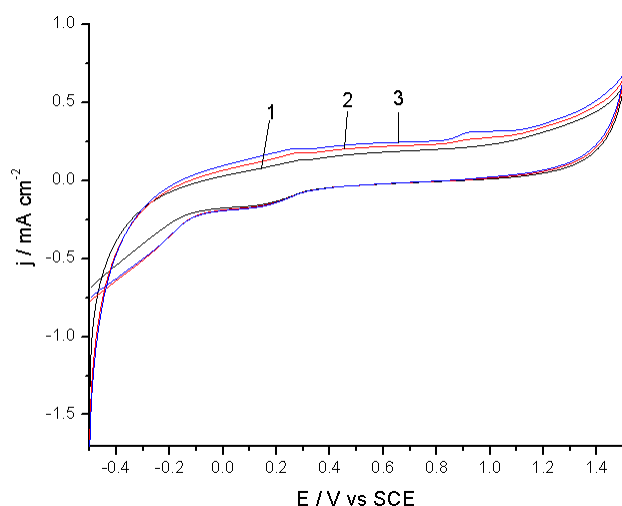


Fig. 5.1.a Voltamogramele ciclice ale electrodului de carbon vitros (GC) în electrolit suport Na_2SO_4 0,1M (curba 1) și în prezența de R6G 10 mg/L (curba 2) și 50 mg/L (curba 3), $\text{pH}_i = 7$; domeniu de potențial: -0,5 V $\rightarrow$ +1,5 V vs SCE

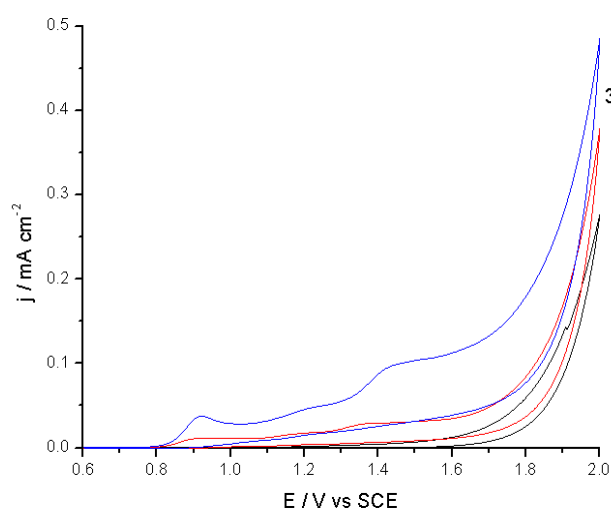


Fig. 5.1.b. Voltamogramele ciclice ale electrodului de diamant dopat cu bor (BDD) în electrolit suport Na_2SO_4 0,1M (curba 1) și în prezența de R6G 10 mg/L (curba 2) și 50 mg/L (curba 3), $\text{pH}_i = 7$; domeniu de potențial: +0,6 V $\rightarrow$ +2 V vs SCE

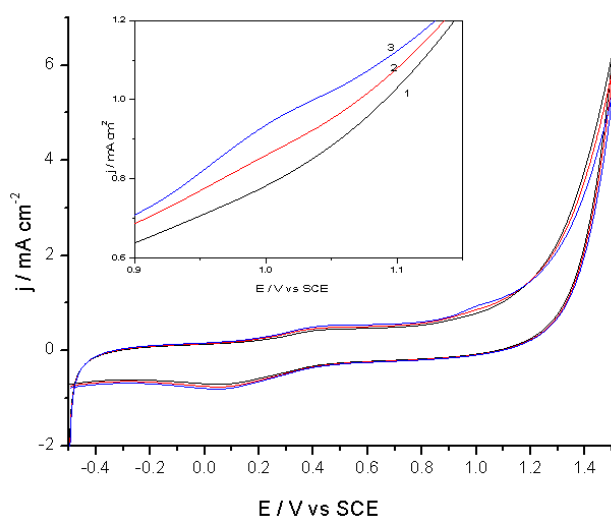


Fig.5.1.c. Voltamogramele ciclice ale electrodului de CNT în electrolit suport Na_2SO_4 0,1M (curba 1) și în prezența de R6G 10 mg/L (curba 2) și 50 mg/L (curba 3), $\text{pH}_i = 7$; domeniu de potențial: $-0,45 \text{ V} \rightarrow +1,5 \text{ V}$ vs SCE

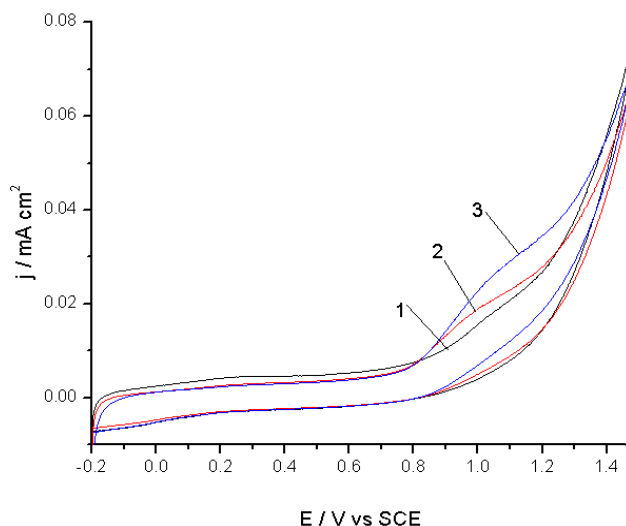


Fig. 5.1.d. Voltamogramele ciclice ale electrodului de nanofibră de carbon (CNF) în electrolit suport Na_2SO_4 0,1M (curba 1) și în prezența de R6G 10 mg/L (curba 2) și 50 mg/L (curba 3), $\text{pH}_i = 7$; domeniu de potențial: $-0.2 \text{ V} \rightarrow +1.5 \text{ V}$ vs SCE

Pe baza voltamogramelor ciclice prezentate în Fig. 5.1. a - d se observă apariția cel puțin a unui pic anodic corespunzător unui proces de oxidare directă pe suprafața electrozilor pe bază de carbon. Picul de oxidare anodică directă apare la valoarea potențialului de aproximativ 0,9 V/SCE pentru electrodul de BDD și aproximativ 0,95 V/SCE pentru electrodul de GC și ceilalți electrozi compoziți CNT și CNF. Față de electrozii de GC, CNT și CNF, care prezintă un singur pic de oxidare anodică, electrodul de BDD prezintă două picuri clare de oxidare la valorile potențialului de 0,95 și 1,4 /SCE și un umăr între cele două picuri, care se remarcă doar la concentrații mai ridicate ale colorantului R6G și care apare la valoarea potențialului de 1,2 V/SCE. Acest comportament arată că procesul de oxidare directă a colorantului R6G pe electrodul de BDD decurge în trei trepte. Aceste trei trepte de oxidare directă decurg la valori ale potențialului cuprinse în fereastra de potențial caracteristica electrodului BDD, nefiind influențate de procesul de descărcare a oxigenului. Același aspect trebuie menționat și pentru ceilalți electrozi, cu precizarea că electrodul de CNF prezintă acest pic de oxidare chiar la valoarea potențialului la care începe și descărcarea oxigenului.

Evaluarea ferestrei de potențial a fiecărui electrod este importantă pentru caracterizarea comportării materialului de electrod în prezența unei anumite specii electroactive din cel puțin două puncte de vedere:

- optimizarea proceselor de degradare electrochimică din punct de vedere tehnico-economic, prin aplicarea unui curent/tensiuni suficient de mari necesare procesului de degradare electrochimic direct sau indirect, dar suficient de mic pentru a asigura cel mai mic consum energetic. Aplicarea unui curent/potențial ridicat ar putea conduce și la generarea unor reacții

secundare (descărcarea oxigenului) consumatoarea de energie de asemenea, pierzându-se astfel o cantitate importantă de energie;

- utilizarea procesului de oxidare directă a speciei electroactive pentru detecția acesteia, aspect care se exploatează pentru materialele de electrod caracterizate prin fereastră de potențial largă și curent de fond mic.

Ținând cont de compoziția reală a apelor reziduale cu conținut de coloranți, comportarea materialelor de electrod pentru oxidarea colorantului R6G a fost testată și în prezența ionului Cl^- pentru a se determina valoarea potențialului la care are loc descărcarea Cl_2 , care ar putea acționa de asemenea ca și oxidant pentru degradarea colorantului R6G, care ar putea acoperi procesul de oxidare directă a colorantului. Voltamogramele comparative înregistrate pentru toți electrozii testați în prezența concentrației de 10 mg/L R6G în electrolitul suport de soluție Na_2SO_4 de concentrație 0,1 M în absența și prezența a NaCl 0,01 M sunt prezentate în Fig. 5.2. (a-d).

Pe baza acestor voltamograme se observă că doar pentru electrozii comerciali de GC și BDD descărcarea Cl_2 s-a evidențiat la o valoare de potențial mai mică decât cea de descărcare a oxigenului, fără însă a afecta picul de oxidare anodică corespunzător oxidării directe a colorantului R6G. Pentru electrozii compoziți nu s-a putut evidenția descărcarea Cl_2 , ceea ce denotă că pentru acești electrozi descărcarea Cl_2 decurge în domeniul de potențial corespunzător descărcării oxigenului și nu afectează procesul de oxidare directă a colorantului R6G pe suprafața materialului de electrod compozit.

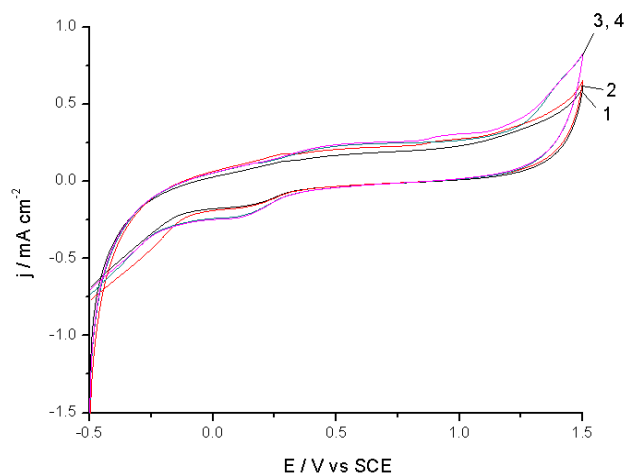


Fig. 5.2.a. Voltamogramele ciclice ale electrodului de GC în electrolit suport Na_2SO_4 0.1M (curba 1), în amestec Na_2SO_4 (0,1M) + NaCl (0,01M) și în prezența de R6G 10 mg/L (curbele 2 și 4); domeniu de potențial: -0.5 V $\rightarrow$ +1.5 V vs SCE

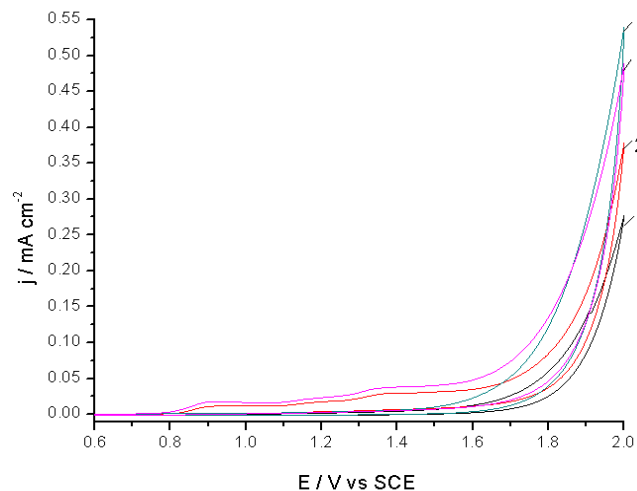


Fig. 5.2.b. Voltamogramele ciclice ale electrodului de BDD în electrolit suport Na_2SO_4 0,1M (curba 1), în amestec Na_2SO_4 (0,1M) + NaCl (0,01M) și în prezența de R6G 10 mg/L (curbele 2 și 4); domeniu de potențial: +0,6 V $\rightarrow$ +2 V vs SCE

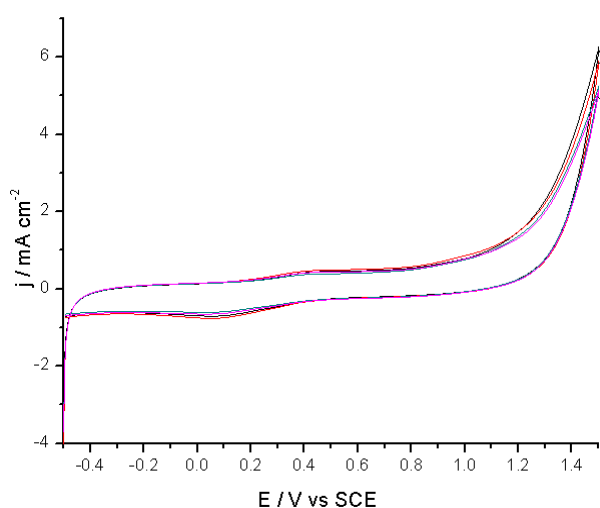


Fig. 5.2c. Voltamogramele ciclice ale electrodului de nanotuburi de carbon (CNT) în electrolit suport Na_2SO_4 0.1M (curba 1), în amestec Na_2SO_4 (0,1M) +NaCl (0,01 M) (curba 3) și în prezența de R6G 10 mg/L (curbele 2 si 4); domeniu de potențial: -0.5 V $\rightarrow$ +1.5 V vs SCE

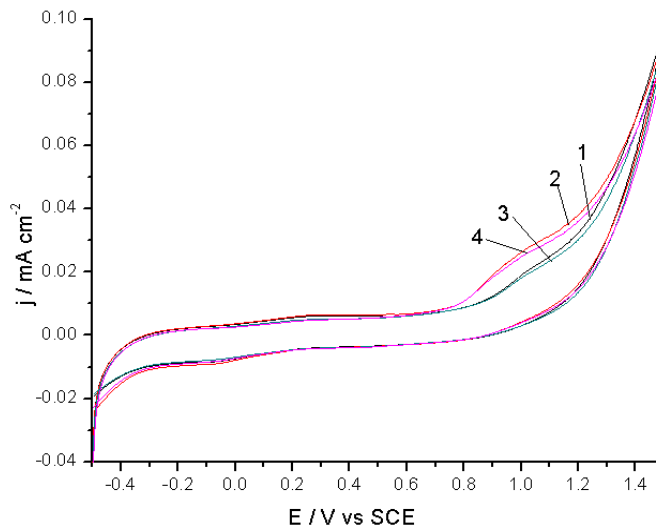


Fig. 5.2.d. Voltamogramele ciclice ale electrodului de CNF în electrolit suport Na_2SO_4 0,1M (curba 1), în amestec Na_2SO_4 (0,1M) +NaCl (0,01 M) (curba 3) și în prezența de R6G 10 mg/L (curbele 2 si 4); domeniu de potențial: -0.5 V $\rightarrow$ +1.5 V vs SCE

Voltamogramele ciclice înregistrate în electrolitul suport de soluție Na_2SO_4 0,1 M în absența și prezența soluției de NaCl 0,01M au permis evaluarea activității electrocatalitice a fiecărui electrod pentru oxidarea directă a colorantului R6G.

Așa cum era de așteptat din formele voltamogramelor ciclice înregistrate în absența și prezența clorurii, activitatea electrocatalitică nu a fost influențată semnificativ de prezența ionului clorură. Totuși, se remarcă o influență a concentrației colorantului asupra activității electrocatalitice, creșterea concentrației conducând la reducerea activității electrocatalitice a electrozilor pentru oxidarea colorantului. Astfel, electrodul CNT este cel mai puternic influențat de concentrația colorantului, iar cel mai puțin influențat este electrodul de BDD. Explicația ar putea consta în gradul de adsorbție al colorantului pe suprafața fiecărui electrod, nanotuburile de carbon prezentând cea mai mare capacitate de adsorbție pentru colorant.

Capitolul 6. Studii privind electrooxidarea coloranților Rhodamina 6G și Rhodamina B pe material de electrod pe bază de carbon utilizând tehnica de cronoamperometrie

Selectarea materialului de electrod în vederea aplicării acestuia în electrodegradarea coloranților a impus încă o etapă de evaluare a performanței acestora prin utilizarea tehnicii de cronoamperometrie (CA), tehnică care simulează cu acuratețe condițiile de electrooxidare în regim potențiostatic. Aceasta tehnică impune folosirea aceluiasi sistem cu trei electrozi aplicat și în cazul caracterizării comportării electrochimice prin voltametrie ciclică prezentată în capitolul anterior (capitolul 5).

Performanța materialului de electrod a fost evaluată prin randamentul electrochimic exprimat în termeni de decolorare, care s-a determinat cu ajutorul ecuației (6.1):

$$E_{decolorare} = \frac{C_{colorant,i} - C_{colorant,f}}{Q \times S} \times V, \text{ (mg / C} \cdot \text{cm}^2\text{)} \quad (6.1.)$$

unde $C_{colorant,i}$ - $C_{colorant,f}$ reprezintă schimbarea produsă în concentrația soluției de colorant (mg/L) determinate prin absorbanta caracteristică grupării cromofore în timpul experimentelor pentru un consum de sarcină Q (C) corespunzător unor timpi diferiți de electroliză, V este volumul de soluție supus electrooxidării (50 cm^3) iar S reprezintă aria suprafeței electrodului (cm^2).

Valoarea potențialului de electrod la care au fost realizate experimentele de cronoamperometrie a fost aleasă ținând cont de rezultatele obținute în urma aplicării voltametriei ciclice astfel încât să fie îndeplinite condițiile de descărcare a oxigenului și generare a radicalilor hidroxil caracteristice proceselor de oxidare avansată. Experimentele de cronoamperometrie au fost conduse la valoarea potențialului de $+1,75 \text{ V}$ vs. electrodul saturat de calomel (SCE) utilizând electrozii pe baza de carbon descriși în capitolul anterior: carbon vitros (GC), diamant dopat cu bor (BDD), nanotuburi de carbon prins în matrice epoxy (CNT) și nanofibră de carbon prinsă în matrice epoxy (CNF). În timpul derulării tehnicii de cronoamperometrie s-au prelevat probe la un interval de timp stabilit (a se vedea tabelul 1) pentru stabilirea concentrației colorantului prin determinări UV-VIS la lungimea de undă corespunzătoare grupării cromofore caracteristică fiecărui colorant.

6.1. Electrooxidarea colorantului Rhodamina 6G prin cronoamperometrie

Figurile 6.1 a-d prezintă cronoamperogramele înregistrate în electrolitul suport Na_2SO_4 $0,1 \text{ M}$ și în prezența unei soluții de colorant R6G 1 mg/L pentru electrozii: GC, BDD, CNT și CNF.

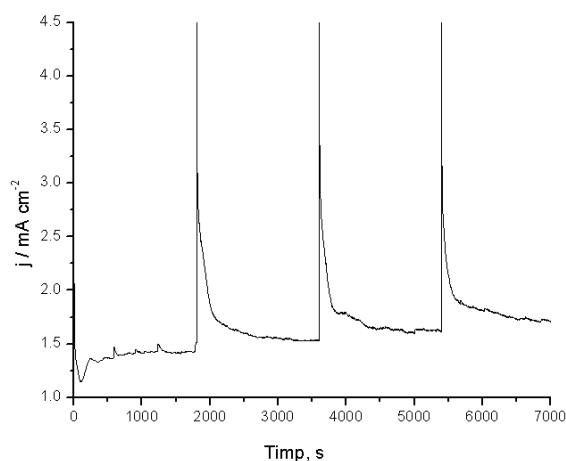


Fig.6.1.a. Cronoamperogramme înregistrate la +1,75V vs SCE pe electrodul de GC în electrolit suport soluție de Na_2SO_4 0,1M și în prezența a 1 mg/L colorant R6G în procesul de electrooxidare

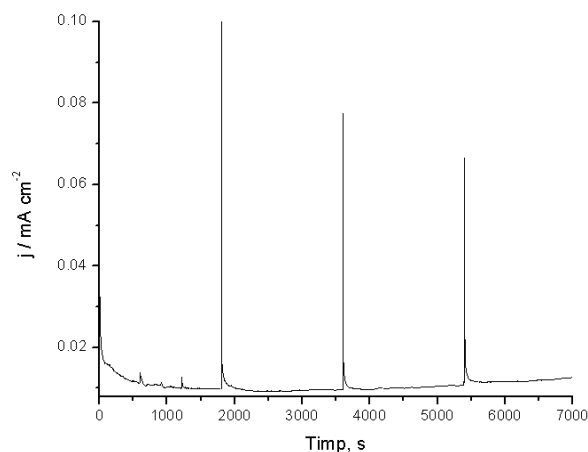


Fig.6.1. b. Cronoamperogramme înregistrate la +1,75V vs SCE pe electrodul de BDD în electrolit suport soluție de Na_2SO_4 0,1M și în prezența a 1 mg/L colorant R6G în procesul de electrooxidare

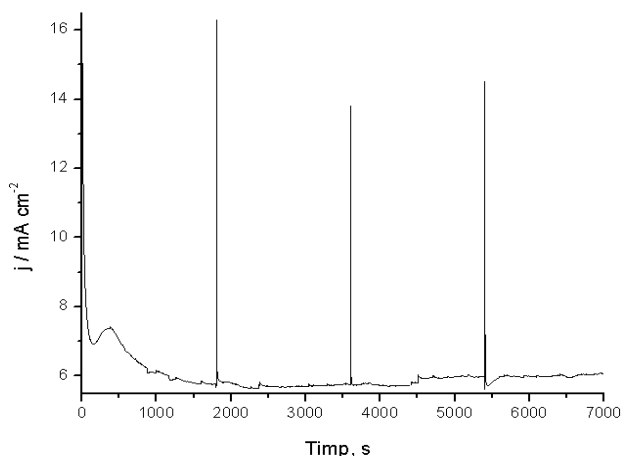


Fig.6.1.c. Cronoamperogramme înregistrate la +1,75V vs SCE pe electrodul de CNT în electrolit suport soluție de Na_2SO_4 0,1M și în prezența a 1mg/L colorant R6G în procesul de electrooxidare

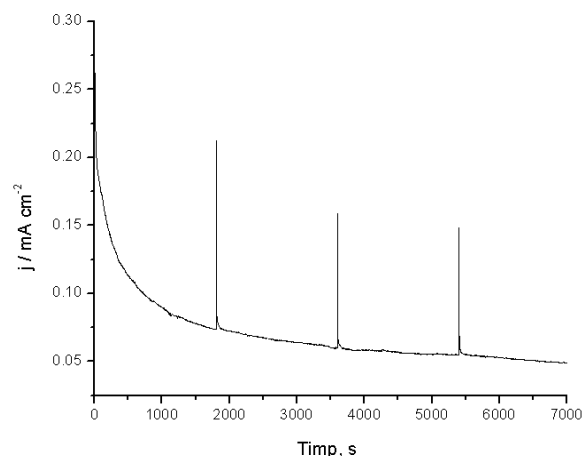


Fig.6.1.d. Cronoamperogramme înregistrate la +1,75V vs SCE pe electrodul de CNF în electrolit suport soluție de Na_2SO_4 0,1M și în prezența a 1mg/L colorant R6G în procesul de electrooxidare

Pe baza formei cronoamperogramelor înregistrate se poate afirma ca în aceste condiții de operare pentru electrozii de GC și BDD nu se remarcă apariția fenomenelor de colmatare. Curentul înregistrat în timp se menține constant sau chiar crește ușor, ceea ce denotă chiar o posibilă activare a materialului de electrod. În schimb, pentru electrodul compozit de CNF se observă o continuă scădere a curentului înregistrat în timp, ceea ce informează despre o posibilă colmatare. În cazul utilizării electrodului de CNT, în prima parte a procesului de electrooxidare se remarcă o ușoară scădere, iar în cea de-a doua parte are loc o ușoară activare. Diferențele dintre valorile curentului înregistrat cu fiecare electrod se datorează nu atât vitezei de electrooxidare a colorantului ci mai degrabă capacităților dublului strat diferite pentru materialele de electrozi, capacități care sunt redată prin valorile curentului de fond diferite.

Rezultatele privind randamentele electrochimice de decolorare a colorantului R6G sunt prezentate în Tabelul 6.1. Se observă că cele mai bune randamentele electrochimice de decolorare a colorantului R6G au fost obținute utilizând electrodul BDD. De asemenea, o

performanță electrochimică bună o prezintă și electrodul compozit CNF, care a permis obținerea unor randamente de aproximativ 50 ori mai mici decât BDD. Totuși, trebuie precizat că valoarea sarcinii electrice utilizate în această evaluare a electrozilor a fost determinată pe baza curentului de fond și a curentului faradaic corespunzător procesului de electrooxidare, dar ponderea cea mai mare o are curentul de fond.

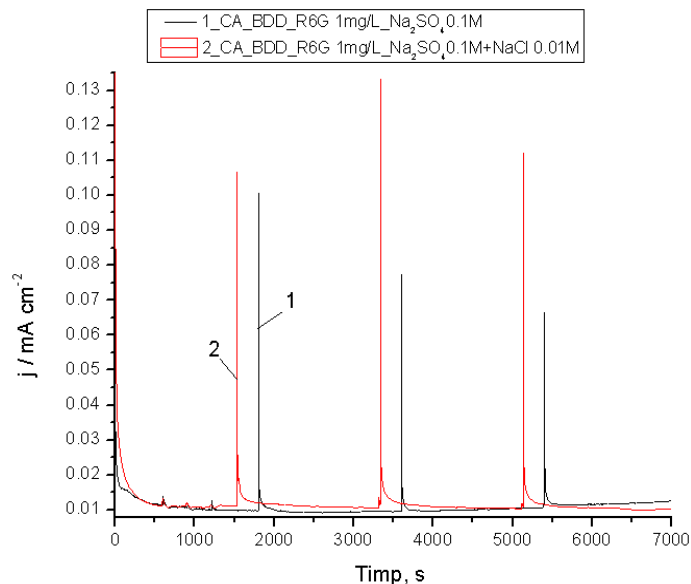


Fig.6.2. Cronoamperograme înregistrate la +1,75V vs SCE pe electrod de BDD în electrolit suport soluție de Na_2SO_4 0.1M comparativ cu Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.01M și în prezența a 1 mg/L colorant R6G în procesul de electrooxidare

Aceste diferențe mari apar din cauza diferențelor dintre valorile curentului de fond corespunzătoare materialului de electrod și nu din cauza activității electrocatalitice față de oxidarea colorantului.

Și în acest caz, s-a studiat influența ionului clorură asupra performanței electrodului pentru decolorarea colorantului R6G, Fig. 6.2 prezentând cronoamperogramele comparative înregistrate în absența/prezența ionului clorură pentru aceeași concentrație de colorant R6G 1 mg/L pe electrodul de BDD. Așa cum era de așteptat, pe baza rezultatelor obținute, se poate observa o intensificare a activității electrodului în procesele de electrooxidare care decurg pe suprafața sa, unul dintre procesele de electrooxidare care decurge în condițiile prezentei ionului clorură fiind descărcarea clorului. Clorul activ descărcat la suprafața electrodului acționează și el ca și oxidant în procesul global de electrooxidare a colorantului R6G, aspect susținut de randamentele electrochimice de decolorare îmbunătățite, în special în primele 10 minute de electrooxidare (Tabelul 6.1). Scăderea randamentului electrochimic de decolorare în timp se datorează de fapt unui consum ridicat de sarcină electrică.

Pe baza rezultatelor obținute, se poate concluziona că ordinea scăderii performanței electrozilor pe bază de carbon pentru electrooxidarea colorantului R6G este următoarea: BDD>CNF>GC>CNT.

Tabel 6.1. Randamentul electrochimic al procesului de electrooxidare a R6G 1 mg/L în soluție electrolit suport Na_2SO_4 0.1M și amestec Na_2SO_4 0.1M + NaCl 0.01M prin cronoamperometrie la valoarea potențialului de +1,75 V vs. SCE utilizând diferiți electrozi

Colorant	Electrolit suport	Timp, min	Randament electrochimic exprimat prin decolorare $E_{\text{decolorare}}, \text{mg/C cm}^2$			
			BDD	GC	CNT	CNF
R6G	Na_2SO_4	10	32,61	0,255	0,0056	0,879
		20	50,87	0,203	0,0170	1,044
		30	40,81	0,225	0,0120	0,911
		60	33,54	0,269	0,0059	0,578
		90	19,93	0,224	0,0039	0,431
		120	12,83	0,189	0,0029	0,397
	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$	10	71,15	1,218	0,0253	1,075
		20	47,2	0,907	0,0174	1,249
		30	44,28	0,628	0,0130	1,294
		60	23,04	0,377	0,00778	1,009
		90	16,8	0,397	0,00568	0,899
		120	13,55	0,339	0,00524	0,698

Capitolul 7. Studii privind degradarea coloranților prin electrooxidare utilizând electrozi de diamant dopat cu bor

Oxidarea electrochimică sau electrooxidarea (EO) este un proces electrochimic foarte cunoscut utilizat în scopul îndepărtării coloranților textili din apele uzate utilizând diferite tipuri și geometrii de celule electrochimice și diferite materiale anodice (Martinez – Huitle și Brillas, 2009). În timpul procesului de EO pe suprafața electrodului se formează concentrații ridicate de radicali hidroxil care contribuie la degradarea coloranților din soluția apoasă (Faouzi et al., 2007; Flox et al., 2009).

Experimentele electrochimice au fost efectuate la temperatura camerei (22- 25°C) utilizând o celula electrochimică cu un singur compartiment cu un volum de 700 mL pentru trei concentrații ale coloranților Rhodamina 6G (R6G) și Rhodamina B (RB), 20, 50 și 100 mg/L folosind ca electrolit suport Na_2SO_4 0,1M și în amestec, Na_2SO_4 0,1M și NaCl 0,01M. pH- ul inițial al soluției a fost ajustat la 3 cu acid sulfuric 0,1N și la 7 și 9 cu hidroxid de sodiu 0,1N. Electrozii de BDD/Nb cu o suprafață totală de 280 cm^2 au fost utilizați ca anodi, iar plăci de inox inoxidabil drept catodi, la trei densități de curent 10, 20 și 30 mA/cm^2 .

Într-un interval de 10 minute au fost prelevate probe din minut în minut, apoi din zece în zece minute până la 30 de minute de electroliză, ultima probă fiind prelevată după 60 minute de la pornirea procesului de electrooxidare. Cu ajutorul spectrofotometrului UV- VIS Varian Cary s-a determinat degradarea colorantului R6G. Studii asupra mineralizării colorantului textil R6G

s-a efectuat cu ajutorul unui analizor TOC Shimadzu. pH-ul soluțiilor s-a măsurat cu ajutorul unui pH-metru Inolab WTW.

Gradul de epurare, exprimat în termeni de decolorare a soluției, s-a determinat pe baza ecuației 7.1 utilizând absorbanta înregistrată la lungimea de undă $\lambda = 526$ care corespunde grupării cromofore:

$$Ge = \frac{A_{526,0} - A_{526}}{A_{526,0}} \times 100 \quad (\%) \quad (7.1)$$

Un alt mod de evaluare a eficienței proceselor electrochimice îl reprezintă randamentul electrochimic exprimat tot în termeni de decolorare, care s-a determinat cu ajutorul ecuației (7.2) pentru colorantul R6G și RB:

$$E_{\text{decolorare}} = \frac{A_{526,i} - A_{526,f}}{Q \times S} \times V \quad (\text{g} / \text{C} \cdot \text{cm}^2) \quad (7.2)$$

$$E_{\text{decolorare}} = \frac{A_{553,i} - A_{553,f}}{Q \times S} \times V \quad (\text{g} / \text{C} \cdot \text{cm}^2) \quad (7.3)$$

unde $A_{526,i} - A_{526,f}$ și $A_{553,i} - A_{553,f}$ reprezintă modificarea concentrației soluției de R6G și RB exprimată prin A_{526} și respectiv A_{553} în timpul experimentelor pentru un consum de sarcina Q corespunzător la timpi diferiți de electroliză, V este volumul de soluție supus electrooxidării (700 cm^3) iar S reprezintă aria suprafeței electrodului (280 cm^2).

Gradul de mineralizare s-a determinat pe baza parametrilor TOC și TN utilizând relația (7.4):

$$Ge(\text{TOC}, \text{TN}) = \frac{(TOC_i(TN_i) - TOC_f(TN_f))}{TOC_i(TN_i)} \times 100 \quad (\%) \quad (7.4)$$

unde TOC_i și TN_i reprezintă valorile inițiale ale carbonului organic total și azotului total înregistrate la mineralizarea R6G și RB, TOC_f și TN_f reprezintă valorile finale ale carbonului organic total și azotului total înregistrate pentru soluția rezultată în urma electrooxidării.

Randamentul de curent de mineralizare (MCE, %) reprezintă un parametru important de evaluare a proceselor electrochimice deoarece determină procentul de curent utilizat pentru mineralizarea colorantului din totalul curentului consumat în procesul electrochimic și a fost calculat cu relația (7.5):

$$MCE = \frac{n F V_s \Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}}{4.32 \times 10^7 m I t} \times 100 \quad (\%) \quad (7.5)$$

unde n este numărul de electroni consumat în procesul de mineralizare a R6G și RB, F este constanta lui Faraday ($=96487 \text{ C mol}^{-1}$), V_s este volumul soluției (dm^3), $\Delta(\text{TOC})_{\text{exp}}$ reprezintă scăderea experimentală a carbonului organic total (mg dm^{-3}), 4.32×10^7 este un factor de conversie pentru omogenizarea unităților de măsură ($=3600 \text{ s h}^{-1} \times 12000 \text{ mg de carbon mol}^{-1}$), m reprezintă numărul de atomi de carbon din R6G, I este intensitatea curentului electric aplicat (A) și t este timpul (h).

Numărul de electroni consumați sunt determinați pe baza mineralizării complete a R6G și RB până la CO_2 , ($\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl} \rightarrow 28\text{CO}_2 + 2\text{NH}_4^+ \text{Cl}^- + 129\text{H}^+ + 130\text{e}^-$).

Consumul specific de energie utilizat pentru evaluarea economică a procesului electrochimic, CSE, a fost calculat cu relația (7.6):

$$CSE = \frac{Q * V^{-1} U}{1000} \quad (\text{kWh/dm}^3) \quad (7.6)$$

unde Q reprezintă sarcina consumului specific de energie, U este tensiunea la bornele celulei (V), V este volumul soluției (dm^3).

7.1. Electrodegradarea colorantului Rhodamina 6G

7.1.1. Influența pH-ului inițial al soluției sintetice de colorant

pH-ul inițial al soluției supusă electrolizei este un parametru foarte important în procesul de electrooxidare. S-a studiat efectul pH-ului inițial al soluției sintetice de colorant R6G asupra gradului de epurare, randamentului electrochimic, gradului de mineralizare și randamentului de curent de mineralizare. pH-ul inițial a fost ajustat la 3, 7 și 9 înainte de aplicarea EO, condus la o densitate de curent de 10 mA/cm^2 pentru un volum de 700 mL R6G de concentrație 20 mg/L în prezența soluției de Na_2SO_4 0,1 M utilizată ca electrolit suport.

În fig.7.1 sunt prezentate gradele de epurare obținute în urma procesului de EO aplicat soluțiilor de colorant textil R6G la diferite valori ale pH-ului: 3, 7 și 9. pH-ul acționează în principal asupra mecanismului de oxidare în domeniul de potențial corespunzător descompunerii apei prin intermediul radicalilor hidroxil adsorbiți fizic la suprafața electrodului. În acest context mediul alcalin ar trebui să favorizeze generarea unei concentrații cât mai ridicate de radicali hidroxil deoarece și concentrația ionilor hidroxil este favorizată. În plus, este știut faptul că speciile electroactive sunt mai ușor de oxidat în mediu alcalin decât în mediu acid (forma protonată). Totuși, pe baza rezultatelor obținute, a rezultat ca cele mai bune rezultate privind gradele de epurare ale colorantului R6G s-au obținut la pH neutru. Acest rezultat ar putea fi explicat prin generarea de reacții secundare favorizate de asemenea de pH alcalin.

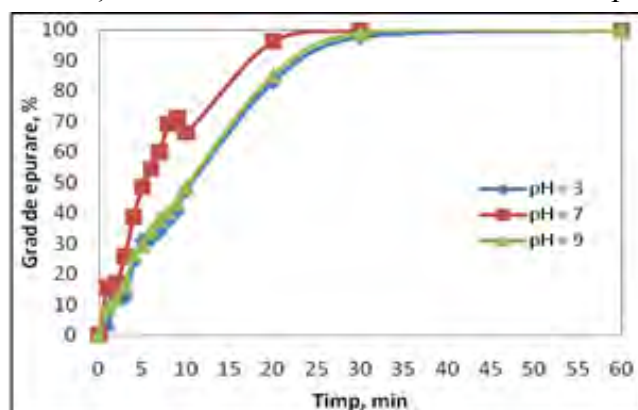


Fig.7.1. Efectul pH-ului asupra gradului de epurare a soluției de R6G în procesul de electrooxidare (R6G= 20mg/L, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700 \text{ mL}$)

Rezultatele prezentate în fig. 7.1. arată ca numai după 5 minute de la inițierea procesului, în cazul soluției de R6G cu pH inițial de 7 se înregistrează un grad de epurare de aproximativ 50% spre deosebire de 31% în cazul soluției cu pH inițial de 3 și respectiv 30% în cazul soluției de R6G cu pH inițial de 9.

Figura 7.2 prezintă rezultatele obținute pentru randamentul electrochimic de decolorare la cele trei valori ale pH-ului, obținându-se de asemenea rezultate mai bune la pH 7 în primele 30 minute de electroliză, rezultatele fiind similare la cele trei valori ale pH-ului pentru un timp mai lung de electroliză.

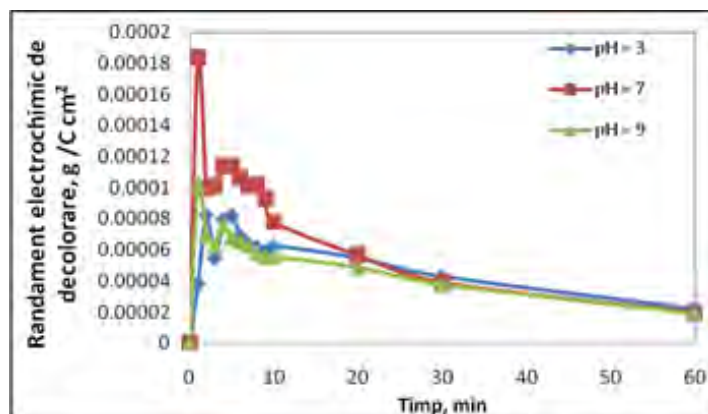


Fig.7.2. Efectul pH-ului asupra evoluției randamentului electrochimic de decolorare a colorantului R6G în funcție de timp (R6G= 20mg/L, $j = 10\text{mA/cm}^2$, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700\text{mL}$)

În ceea ce privește mineralizarea colorantului R6G, valorile înregistrate pentru soluția de R6G la diferite valori ale pH-ului prezintă aceeași tendință obținându-se rezultate finale asemănătoare de aproximativ 80 % grad de mineralizare (fig.7.3).

În cazul determinării azotului total, se observă în fig.7.4 că cele mai bune rezultate au fost obținute pentru soluția de R6G cu pH inițial de 7 și 9 după 60 de minute de EO se înregistrează un grad de epurare al azotului total (TN) de aproximativ 40% în comparație cu 20 % pentru $\text{pH}_i = 3$.

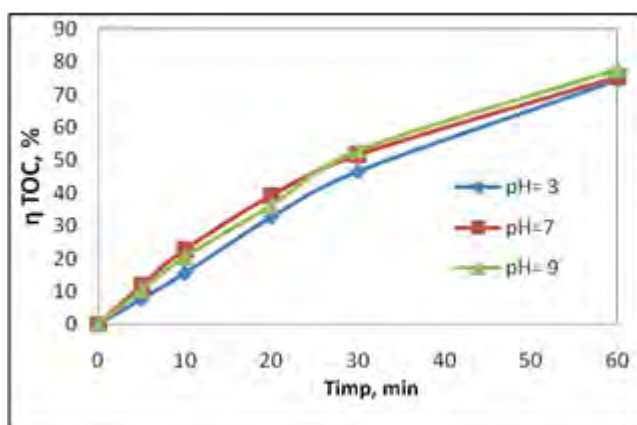


Fig. 7.3. Efectul pH-ului inițial al soluției de R6G asupra grad de epurare exprimat prin TOC în procesul de electrooxidare (R6G= 20mg/L, $j = 10\text{mA/cm}^2$, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700\text{mL}$)

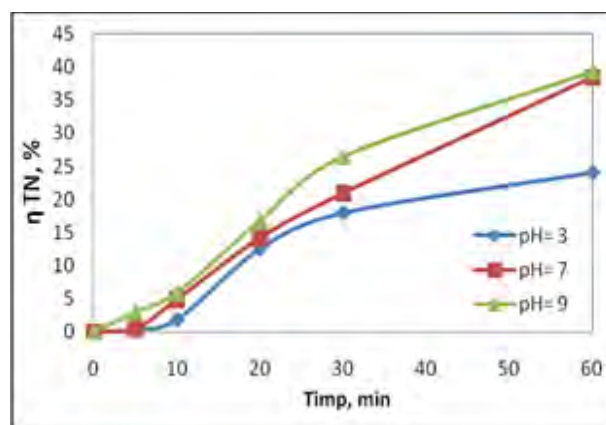


Fig. 7.4. Efectul pH-ului inițial al soluției de R6G asupra grad de epurare exprimat prin TN în procesul de electrooxidare (R6G= 20mg/L, $j = 10\text{mA/cm}^2$, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700\text{mL}$)

Randamentul de curent de mineralizare (MCE), fig.7.5, depinde ușor de pH-ul inițial al soluției de R6G, și pentru acest parametru, cel mai mare randament s-a înregistrat în prima parte a EO pentru soluția de R6G cu pH inițial de 7. Numai după 5 minute de EO s-a înregistrat 5% MCE pentru soluția de R6G cu $\text{pH}_i = 7$ iar pentru un $\text{pH}_i = 3$ s-a obținut 3,2 % MCE și 4,2 % MCE pentru un $\text{pH}_i = 9$. Pe baza informațiilor prezentate în aceasta figură, se poate afirma că pH-ul inițial al soluțiilor studiate a influențat puternic mineralizarea procesului exprimată prin randamentul de curent. Se observă înregistrarea unor rezultate bune în mediu alcalin față de rezultatele obținute în mediu acid, dar la pH neutru se înregistrează cele mai bune rezultate.

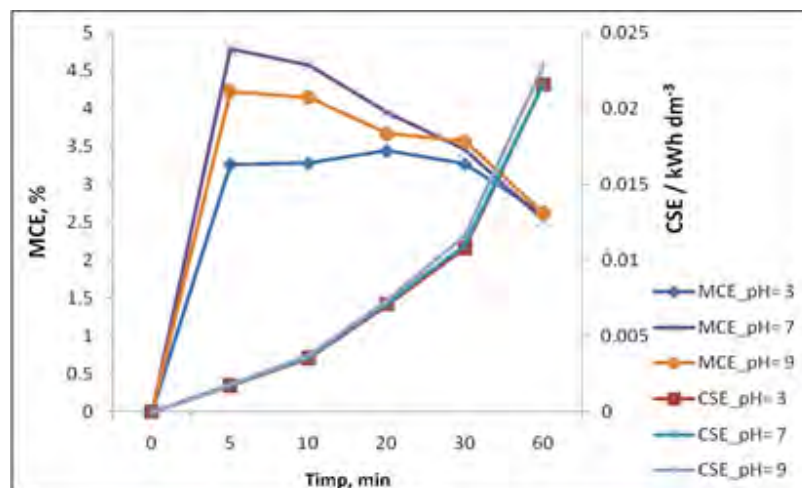


Fig. 7.5. Corelația dintre randamentul curentului de mineralizare (MCE), consumul specific de energie (CSE) și timp în procesul de electrooxidare a R6G la diferite valori ale pH-ului (R6G= 20mg/L, $j=10\text{mA/cm}^2$, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, $V_s=700\text{mL}$)

Chiar dacă aproximativ 80% din TOC a fost îndepărtat, randamentul de curent este scăzut (maxim 5 % la pH 7). Acest aspect este explicat prin reacții secundare parazite pe lângă reacția principală de decolorare și mineralizare a colorantului R6G.

În fig.7.7 sunt prezentate spectrele UV-VIS pentru probele prelevate din cadrul procesului de EO a soluției apoase de R6G cu un pH inițial de 7. Începând cu minutul 20 al procesului de EO se observa o scădere semnificativă a concentrației colorantului R6G în soluție, reprezentat prin picul înregistrat la 526 nm, care dispare după 60 minute de electroliza. Acest rezultat denota că după 60 minute de electroliza are loc o decolorare completă. Totuși, valorile de maxim 80% pentru îndepărtarea TOC-ului arată că mineralizarea nu decurge complet.

În fig.7.8 sunt prezentate comparativ voltamogramele ciclice înregistrate în electrolitul suport Na_2SO_4 0, 1 M (curba 1), în soluția de colorant înainte de a fi supusă procesului de electrooxidare (curba 2) și în soluția finală obținută după 60 minute timp de electroliza (curba 3). Rezultatele obținute prin voltametrie ciclica arată că forma voltamogramei înregistrată după aplicarea procesului de electrooxidare este modificată, observându-se existența unui singur pic la o valoare de potențial de aproximativ 1,35 V/SCE față de voltamograma înregistrată în soluția inițială de coloranți caracterizată prin prezența celor trei picuri discutate în capitolul anterior. Aceste rezultate confirmă faptul că aplicarea procesului de EO nu a condus la o mineralizare

completa, prezenta intermediarilor fiind identificata prin apariția acestui nou pic de la valoarea potențialului de aproximativ 1,35 V/SCE.

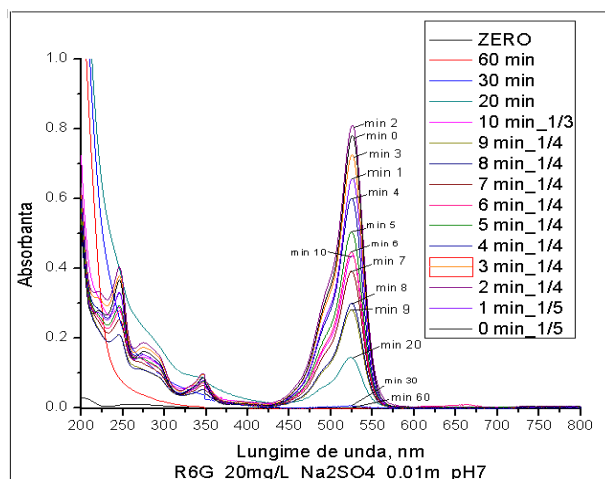


Fig.7.7. Spectre UV-VIS in urma procesului de electrooxidare a soluției de R6G pe electrod de BDD (R6G= 20mg/L, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, pH= 7, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700\text{mL}$)

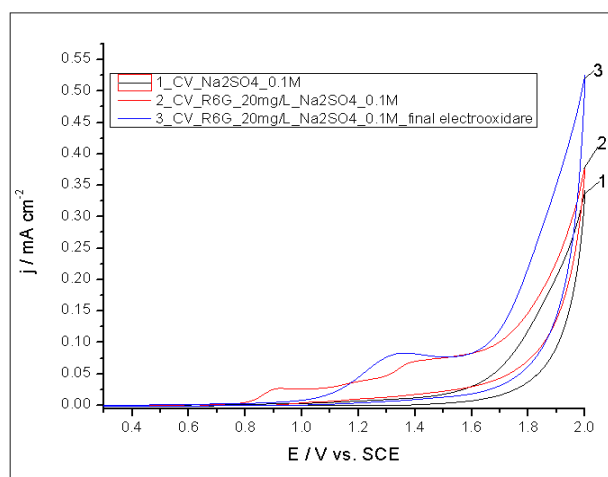


Fig.7.8. Voltamogramele ciclice pentru electrodul de BDD; electrolit suport Na_2SO_4 0,1M (1) si in prezenta a 20 mg/L R6G înainte(2) si după procesul de EO (3) la $\text{pH}_i = 7$

Pe baza acestor rezultate, se poate afirma ca electrodul de BDD ar putea avea o dubla utilitate atât in procesul de electrooxidare pentru epurarea apelor uzate cu conținut de colorant R6G cat si controlul procesului prin monitorizarea concentrației colorantului prin detecție voltametrică cu același electrod.

Studii cinetice

In general, dependenta vitezei de electrooxidare fata de concentrația poluanților poate fi descrisa foarte bine prin modelul cinetic a lui Langmuir – Hinshelwood si exprimata prin ecuația de ordin 1:

$$\ln (C_0 / C_t) = k (t) \quad (7.6)$$

Pentru procesul electrochimic, constanta de viteza a fost determinata atât pentru procesul de epurare evaluat pe baza analizelor UV (k_{UV}) cat și pentru procesul de mineralizare evaluat pe baza determinărilor parametrului TOC (k_{TOC}) și calculate cu ecuația 7.6.

De asemenea, pentru studiul cinetic s-a utilizat si ecuația:

$$\ln (C_0 / C_t) = k' (Q) \quad (7.7)$$

unde Q reprezintă sarcina electrică consumată în timpul electrooxidării.

Figurile 7.9 si 7.10 prezintă rezultatele liniarizărilor evoluției concentrației colorantului R6G determinat prin analize UV în funcție de timp și respectiv, de sarcina electrică consumată. În ambele situații, pentru toate cele trei valori de pH s-au obținut coeficienți de corelare mai mari decât 0,9, ceea ce denotă că acest model cinetic de ordin I este potrivit pentru descrierea procesului de electrooxidare. Pe baza acestor rezultate s-au determinat constantele de viteză la fiecare pH, observându-se că cele mai bune constante de viteză s-au obținut la pH 7, rezultatele fiind în concordanță cu cele obținute pentru determinarea gradului de epurare și a randamentului electrochimic și respectiv, a randamentului de curent de mineralizare.

În Figurile 7.11 și 7.12 sunt prezentate rezultatele liniarizărilor evoluției parametrului TOC în funcție de timp și respectiv, de sarcina electrică consumată, pe baza cărora s-au determinat constantele de viteză de mineralizare. Și în acest caz s-au obținut coeficienți de corelare buni, care susțin alegerea acestui model cinetic de ordin I. Pe baza acestor liniarizări s-au determinat constantele de viteză de mineralizare atât în funcție de timp cât și de sarcina electrică, cea mai bună constantă obținându-se în acest caz la pH 9. Totuși, valorile constantelor de mineralizare determinate la cele trei valori de pH nu variază semnificativ, de exemplu valorile constantei de mineralizare exprimate în funcție de timp sunt $0,0230 \text{ min}^{-1}$ la pH 3, $0,0233 \text{ min}^{-1}$ la pH 7 și $0,0252 \text{ min}^{-1}$ la pH 9.

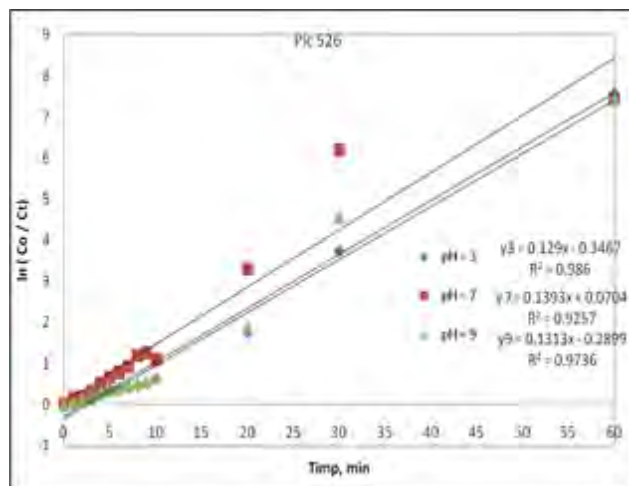


Fig.7.9. Liniarizarea evoluției concentrației colorantului R6G exprimată prin UV₅₂₆ în funcție de timp în procesul de electrodegradare ($C_i = 20 \text{ mg/L}$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700 \text{ mL}$)

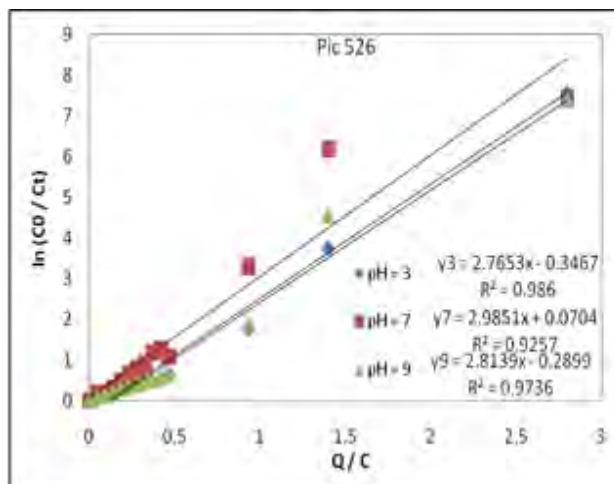


Fig.7.10. Liniarizarea evoluției concentrației colorantului R6G exprimată prin UV₅₂₆ în funcție de sarcina electrică consumată în procesul de electrodegradare ($C_i = 20 \text{ mg/L}$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700 \text{ mL}$)

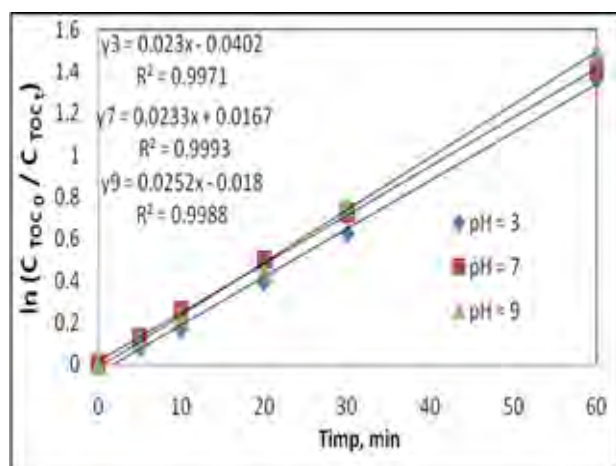


Fig.7.11. Liniarizarea evoluției concentrației colorantului R6G exprimat prin TOC în funcție de timp în procesul de electrodegradare ($C_i = 20 \text{ mg/L}$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700 \text{ mL}$)

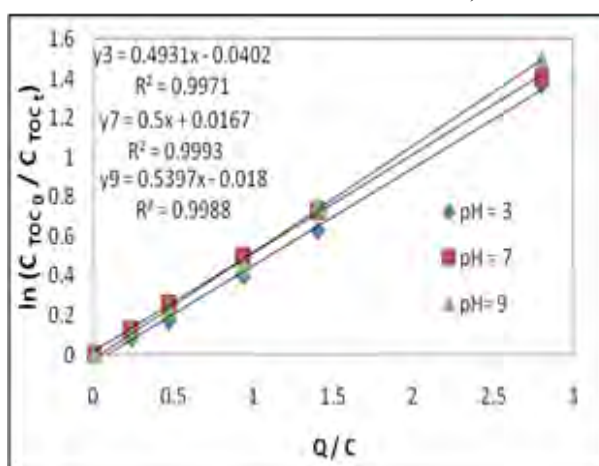


Fig.7.12. Liniarizarea evoluției concentrației colorantului R6G exprimat prin TOC în funcție de sarcina electrică consumată în procesul de electrodegradare ($C_i = 20 \text{ mg/L}$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700 \text{ mL}$)

Rezultatele cinetice prezentate în fig. 7.9 – 7.12 și în tabelul 7.1 confirmă efectul pozitiv al mediului neutru/alcalin asupra vitezei procesului de mineralizare. Pentru toate aceste condiții experimentale, decolorarea soluției a avut loc complet, iar conținutul de carbon organic total a înregistrat o scădere semnificativă.

Tabel 7.1. Influența pH-ului inițial al soluției asupra constantei de viteză funcție de timp și de sarcina electrică consumată. Condiții inițiale: 20 mg/L R6G, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$

pH	k_{UV} / min^{-1}	R^2	k'_{UV} / C^{-1}	R^2	$k_{TOC} / \text{min}^{-1}$	R^2	k'_{TOC} / C^{-1}	R^2
3	0.129	0.986	2.7653	0.986	0.023	0.9971	0.4931	0.9971
7	0.1393	0.9257	2.9851	0.9257	0.0233	0.9993	0.5	0.9993
9	0.1313	0.9736	2.8139	0.9736	0.0252	0.9988	0.5397	0.9988

Pe baza rezultatelor obținute în urma studiului influenței pH-ului asupra performanței procesului de electrooxidare a colorantului R6G atât din punct de vedere al gradului de epurare cât și din punct de vedere cinetic ținând cont și de aplicațiile practice, s-a stabilit pH optim = 7, și toate studiile următoare au fost conduse la acest pH.

7.1.2. Influența densității de curent

Pentru studiul densității de curent și ținând cont de rezultatele prezentate în secțiunea precedentă, au fost preparate soluții de R6G de concentrație 20 mg/L în electrolit suport soluție de Na_2SO_4 0,1M la un pH inițial de 7 și au fost supuse electrooxidării la diferite densități de curent, 10, 20 și 30 mA/cm^2 . Pentru fiecare condiție de densitate de curent, s-a urmărit decolorarea colorantului R6G prin măsurarea absorbantei la $\lambda = 526 \text{ nm}$ și mineralizarea acestuia, prin monitorizarea parametrilor TOC și TN. Sub influența celor trei densități de curent aplicate în procesele de electrooxidare degradarea colorantului R6G a avut loc sub influența radicalilor hidroxil generați sau ramași în apropierea suprafeței electrozilor de BDD, procesul fiind condus în domeniul de curent mai mare decât curentul limită.

Gradul de epurare a R6G exprimat în A_{526} , reprezintă gradul de decolorare și a fost influențat de densitatea de curent aplicată. Când s-a aplicat o densitate de curent de 30 mA/cm^2 , gradul de decolorare a atins o valoare de 95% numai după 5 minute de la inițierea procesului, în timp ce pentru densitățile de 10 și 20 mA/cm^2 aproximativ același grad de decolorare s-a obținut după 20 și respectiv 10 minute (fig.7.13).

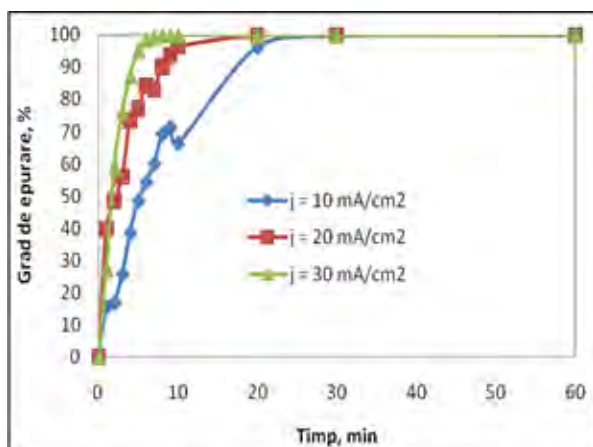


Fig.7.13. Efectul densității de curent asupra gradului de epurare a soluției de R6G în procesul de electrooxidare (R6G= 20mg/L, pH= 7, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, V_s = 700mL)

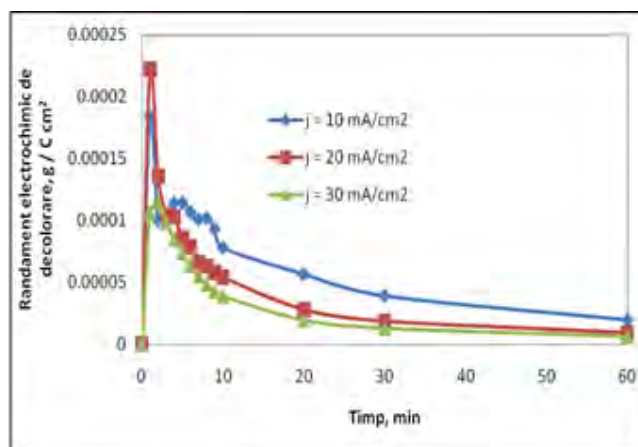


Fig.7.14. Efectul densității de curent în evoluția randamentului electrochimic de decolorare a colorantului R6G în funcție de timp (R6G= 20mg/L, pH= 7, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, V_s = 700mL)

În fig.7.14 sunt prezentate randamentele electrochimice ale procesului de electrooxidare care iau în considerare sarcina consumată în timpul procesului. După primul minut de electroliza se înregistrează cel mai mare randament de proces în cazul aplicării unei densități de curent de 20 mA/cm^2 . Odată cu creșterea timpului de electroliza, randamentele electrochimice scad cu creșterea densității de curent datorită consumului mai mare de sarcină electrică, la finalul procesului, după 60 de minute timp de electroliza, cel mai bun randament electrochimic se înregistrează pentru densitatea de curent de 10 mA/cm^2 .

În ceea ce privește influența densității de curent aplicată în procesul de electrooxidare asupra mineralizării colorantului R6G se poate observa din fig.7.15 că odată cu mărirea densității de curent crește și gradul de epurare exprimat prin TOC.

În cazul îndepărtării azotului total, fig.7.16, cele mai bune rezultate se înregistrează în cazul aplicării unei densități de curent de 30 mA/cm^2 . La finalul procesului, după 60 minute se obține un grad de îndepărtare al azotului total de aproximativ 40%, în cazul aplicării unei densități de curent de 10 mA/cm^2 .

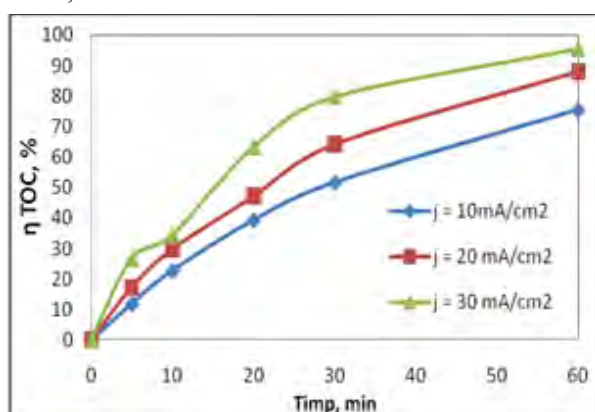


Fig. 7.15. Efectul densității de curent în grad de epurare exprimat prin TOC în procesul de EO (R6G= 20mg/L, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, pH = 7, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, V_s = 700mL)

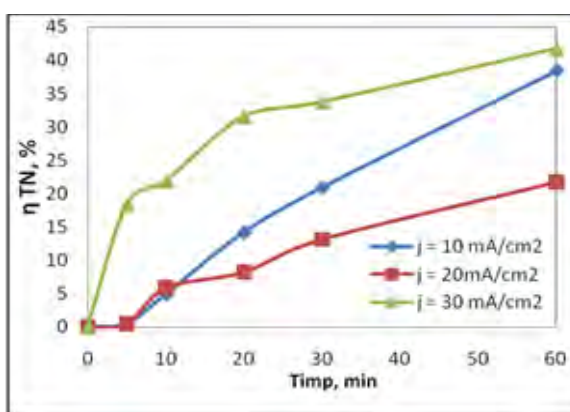


Fig. 7.16. Efectul densității de curent în grad de epurare exprimat prin TN în procesul de electrooxidare (R6G= 20mg/L, pH= 7 electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, V_s = 700mL)

Așa cum era de așteptat, aplicarea unei densități de curent mai mari conduce la atingerea unor performanțe tehnice mai mari, dar aplicarea unei densități de curent ridicate este limitată de criteriul economic, care este evaluat în acest caz prin randamentul de curent de mineralizare și consumul specific de energie (figura 7.17).

Relația dintre randamentul curentului de mineralizare, consumul specific de energie și timpul de electroliza este prezentată în fig.7.17. În același timp de electroliza, la densități de curent mai mari, sarcina electrică consumată și implicit consumul specific de energie crește. În ceea ce privește parametrii de proces urmăriți, aplicarea unei densități de curent de 10 mA/cm^2 permite înregistrarea celor mai bune rezultate din punct de vedere tehnico-economic.

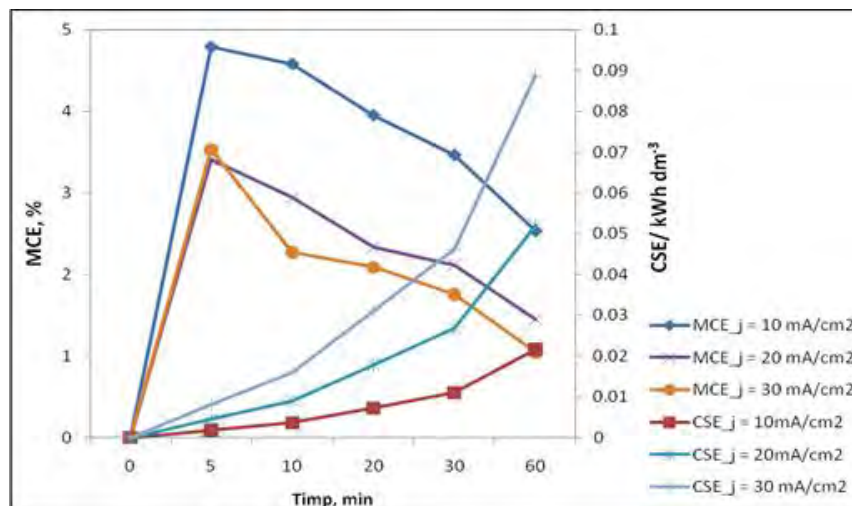


Fig. 7.17. Corelația dintre randamentul curentului de mineralizare (MCE), consumul specific de energie (CSE) și timp în procesul de electrooxidare a R6G la diferite densități de curent (R6G= 20mg/L, pH= 7, electrolit suport Na₂SO₄ 0,1M, Vs= 700mL)

7.1.3. Influența concentrației inițiale a colorantului Rhodamina 6G

Luând în considerare faptul că apele uzate evacuate din industria textilă conțin în mod normal concentrații diferite de R6G, este foarte important studierea influenței concentrației inițiale a colorantului asupra performanțelor procesului de electrooxidare în scopul îndepărtării colorantului R6G. Influența concentrației inițiale a R6G a fost studiată la un pH inițial de 7 și o densitate de curent aplicată de 10 mA/cm^2 selectată pe baza rezultatelor prezentate în secțiunile precedente. Pentru a stabili influența concentrației colorantului R6G, s-au supus electrolizei soluții sintetice de colorant R6G de concentrații 20, 50 și 100 mg/L. Rezultatele privind gradul de epurare evaluat prin randamentul de decolorare a soluțiilor de R6G la cele trei valori ale concentrației inițiale ale colorantului sunt prezentate în Fig. 7.22. Se poate remarca că pentru concentrația colorantului de 20 mg/L se obține o decolorare completă după 23 de minute iar pentru concentrațiile de 50 și 100 mg/L decolorarea completă are loc după 50 și respectiv 60 de minute. În ceea ce privește randamentul electrochimic, rezultatele prezentate în Fig. 7.23 arată o creștere a randamentului electrochimic la creșterea concentrației inițiale a colorantului R6G. În general, efectul pozitiv al concentrației inițiale a R6G asupra eficienței procesului se poate pune pe seama controlului procesului de oxidare prin transfer de masă.

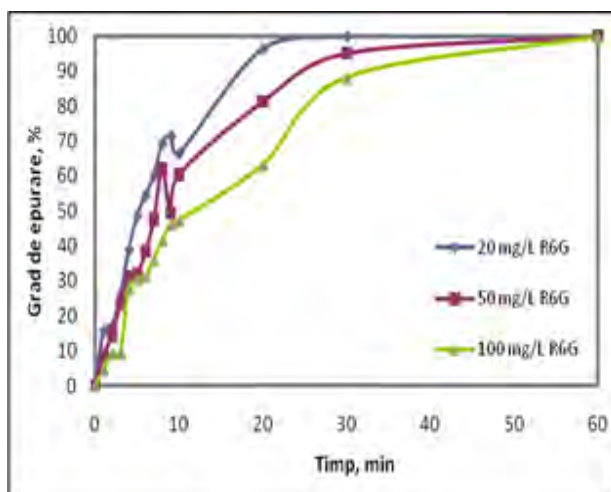


Fig.7.22. Efectul concentrației inițiale a R6G în evoluția gradului de epurare funcție de timp ($\text{pH} = 7$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700 \text{ mL}$)

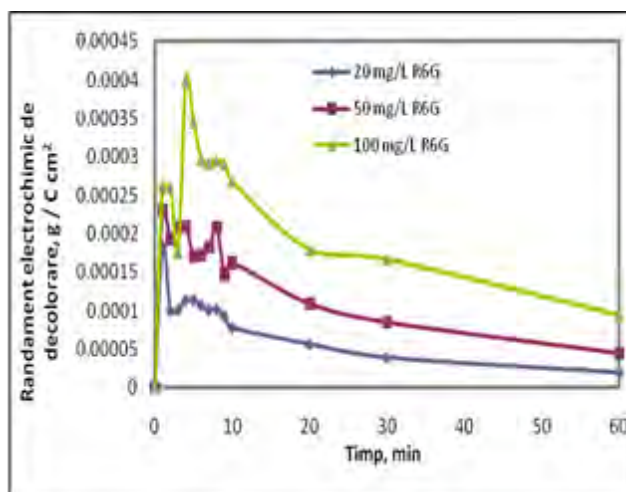


Fig.7.23. Efectul concentrației inițiale a R6G în evoluția randamentului electrochimic de decolorare în funcție de timp ($\text{pH} = 7$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700 \text{ mL}$)

Creșterea concentrației inițiale a R6G nu a influențat randamentul de îndepărtare TOC, după cum se poate observa din fig.7.24, s-a obținut aproximativ același grad de îndepărtare TOC pentru toate cele trei concentrații studiate. De asemenea, nici gradul de îndepărtarea a azotului total nu a fost influențat semnificativ de concentrația inițială a colorantului (fig.7.25). Aceste rezultate denota ca operarea procesului de electrooxidare în aceste condiții permite o mineralizare eficientă în domeniul de concentrații 20-100 mg/L.

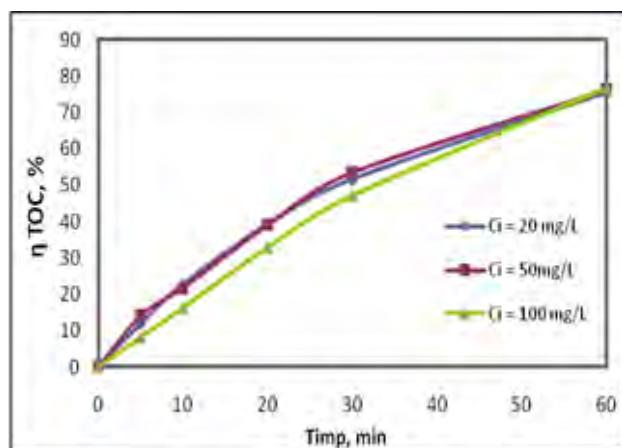


Fig. 7.24. Efectul concentrației inițiale a R6G în grad de epurare exprimat prin TOC în procesul de electrooxidare ($\text{pH} = 7$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700 \text{ mL}$)

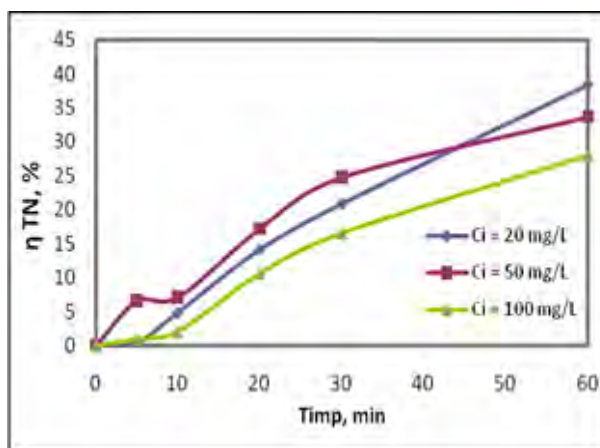


Fig. 7.25. Efectul concentrației inițiale a R6G în grad de epurare exprimat prin TN în procesul de electrooxidare ($\text{pH} = 7$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700 \text{ mL}$)

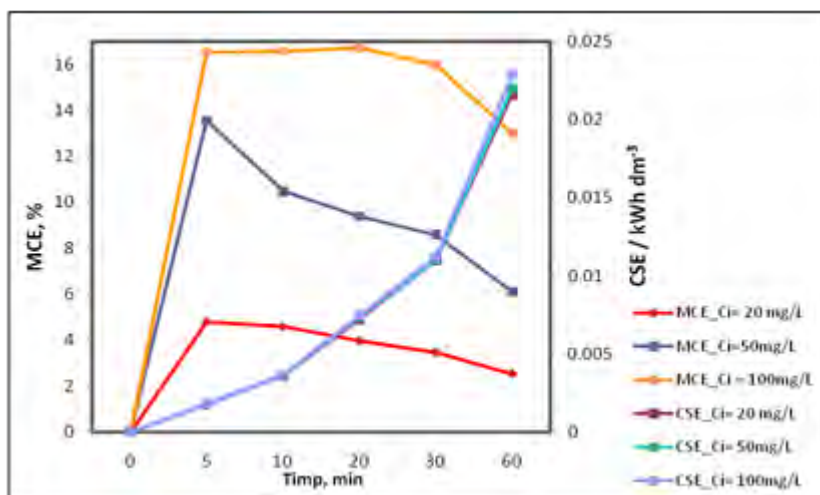


Fig. 7.26. Corelația dintre randamentul curentului de mineralizare (MCE), consumul specific de energie (CSE) și timp în procesul de electrooxidare a R6G la diferite concentrații (pH= 7, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, electrolit suport Na_2SO_4 0,1M, $V_s = 700\text{mL}$)

Randamentul procesului de mineralizare la concentrații mari de colorant este evidențiat și prin variația randamentelor de curent de mineralizare cu creșterea concentrației colorantului R6G. După 5 minute de la pornirea procesului de electrooxidare se înregistrează cel mai bun randament de curent de mineralizare de 16,5% pentru o concentrație a colorantului de 100 mg/L față de 13 și respectiv 5 % pentru concentrațiile inițiale de 50 și respectiv 20 mg/L pentru același consum specific de energie (fig.7.26).

7.1.4. Influența prezenței ionului clorură în electrolitul suport

Ținând cont de rezultatele de voltametrie ciclică care au evidențiat faptul că în cazul oxidării directe ionul clorură nu afectează acest proces, deoarece descărcarea Cl_2 are loc la un potențial pozitiv, aproape de potențialul de descărcare al oxigenului. Totuși, în ceea ce privește aplicarea procesului de electrooxidare în volumul unei soluții, operarea acestuia decurge în condițiile descărcării oxigenului și a generării radicalilor hidroxili, deci cu atât mai mult în condițiile descărcării Cl_2 în prezența clorurii. În literatura de specialitate este specificat faptul că generarea speciilor de clor activ cum ar fi Cl_2 , HClO și /sau ClO^- și ClO_2^- contribuie la distrugerea materiei organice prezente în apă (Sires și Brillas, 2012). Aceasta procedura este numită electrooxidare cu clor activ și se bazează pe oxidarea directă a ionului clorură la anod formându-se mai apoi clorul solubil ce se îndepărtează de lângă anod și hidrolizează. Luând forma hidrolizată se transformă repede în acid hipocloros și ion clorit iar, în cele din urmă, acidul hipocloros formează un echilibru cu ionul hipoclorit la un pH de 7,55 (Sires și Brillas, 2012). Speciile predominante în soluție sunt Cl_2 la un pH de aproximativ 3, HClO la un pH de 3 și ~8 și ClO^- la un pH de 8 (Boxall și Kelsall, 1992).

Pentru a studia efectul prezenței ionilor clorură, s-au realizat experimente în scopul electrodegradării colorantului R6G în soluții de NaCl 0.01M + Na_2SO_4 0.1M și respectiv NaCl 0.05M + Na_2SO_4 0.05M.

În fig.7.31 este prezentat gradul de epurare obținut în urma procesului de electrooxidare a soluțiilor de R6G de 20 mg/L în soluția de electrolit suport Na_2SO_4 și NaCl de concentrații diferite. Se poate distinge din grafic că prezența ionilor clorura în soluție conduce la o decolorare rapidă a soluției. Odată cu creșterea concentrației de NaCl , crește și rapiditatea cu care se atinge un grad de epurare maxim. Astfel, după numai 4 minute de la pornirea procesului, în cazul soluției de $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ de concentrație 0,05 M, gradul de epurare atinge o valoare de 98% față de 86% în cazul utilizării ca electrolit suport NaCl 0,01M + Na_2SO_4 0,1M spre deosebire de 20 de minute pentru a obține aproximativ același grad de epurare. În consecință, se poate afirma că prezența ionului clorura conduce la obținerea unor grade de epurare mai mari într-un timp mai scurt.

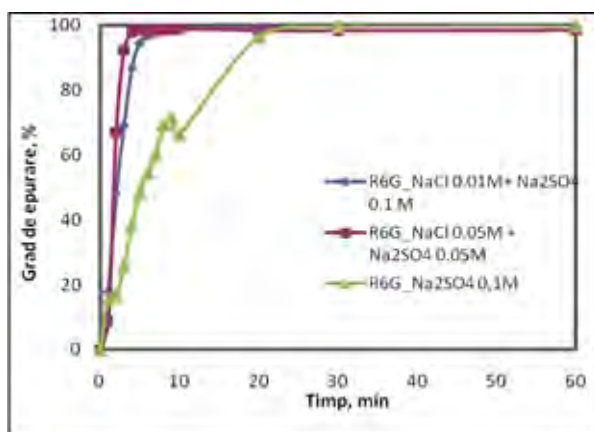


Fig.7.31. Efectul prezenței ionului Cl^- asupra evoluției randamentului de decolorare funcție de timp ($\text{R6G} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, electrolit suport NaCl 0,01M + Na_2SO_4 0,1M, NaCl 0,05M + Na_2SO_4 0,05M și Na_2SO_4 0,1M; $V_s = 700 \text{ mL}$)

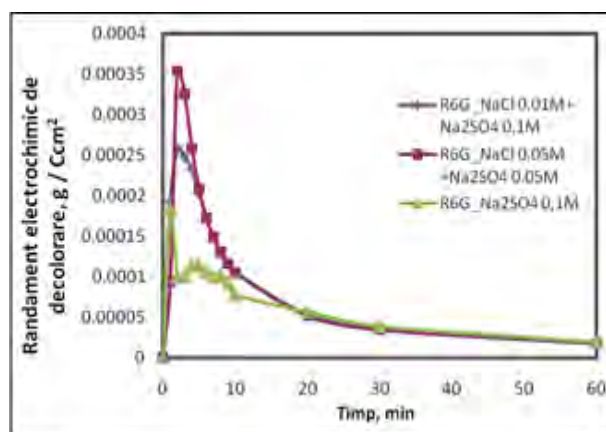


Fig.7.32. Efectul prezenței ionului Cl^- asupra evoluției randamentului electrochimic de decolorare în funcție de timp ($\text{R6G} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, electrolit suport NaCl 0,01M + Na_2SO_4 0,1M, NaCl 0,05M + Na_2SO_4 0,05M și Na_2SO_4 0,1M; $V_s = 700 \text{ mL}$)

Același efect este regăsit și în evaluarea procesului prin randamentul electrochimic. Cu cât cantitatea de cloruri prezenta în soluție este mai mare, cu atât și randamentul electrochimic este mai mare (fig.7.32). Acest lucru nu este valabil și în cazul îndepărtării TN (fig.7.34) în comparație cu TOC, care nu crește cu creșterea concentrației ionului clorura. În cazul utilizării NaCl 0,01 M în combinație cu Na_2SO_4 0,1M se obține un grad de îndepărtare TOC de 87% după 60 de minute de electroliza, în timp ce în prezența a NaCl 0,05 M gradul de îndepărtare TOC este doar de 40%. În cazul îndepărtării azotului total, o concentrație crescută a ionilor clorura prezenți în soluție conduce la un grad ridicat de îndepărtare al azotului total. După 5 minute de electroliza se înregistrează un grad de îndepărtare TN de 55 % în cazul utilizării NaCl de concentrație 0,05M față de 20 % grad de îndepărtare obținut în cazul NaCl 0,01M și 0,5% în lipsa ionului clorura (fig.7.35).

Cel mai bun randament a curentului de mineralizare corelată cu consumul specific de energie se obține după 5 minute de electroliza în cazul utilizării ca electrolit suport a NaCl 0,05M, dar după cele 5 minute are loc o scădere bruscă a eficienței curentului de mineralizare de

aproximativ 50%. De aceea, din motive tehnico- economice cel mai bun rezultat privind randamentul curentului de mineralizare este obținut după 60 minute de electroliza în cazul utilizării soluției electrolit suport NaCl 0,01M. În cazul soluției de electrolit suport lipsita de prezenta ionului clorura se înregistrează cel mai mic randament al curentului de mineralizare ceea ce demonstrează ca prezenta clorurilor în soluție contribuie la o mineralizare mai ridicată decât în lipsa acestora pentru același consum specific de energie.

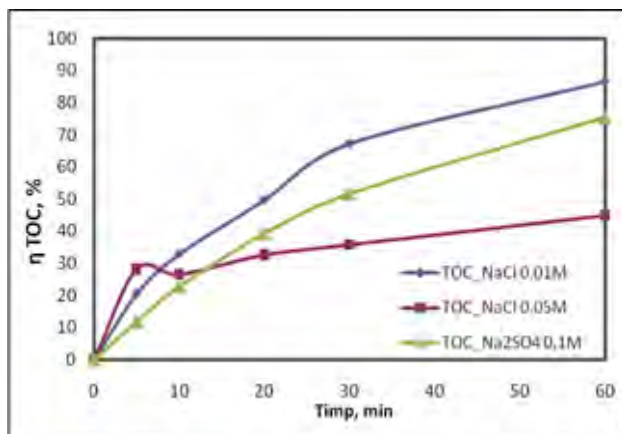


Fig. 7.33. Efectul prezentei ionului Cl^- asupra gradului de epurare exprimat prin TOC în procesul de electrooxidare ($\text{R6G} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, electrolit suport NaCl 0,01M + Na_2SO_4 0,1M, NaCl 0,05M + Na_2SO_4 0,05M și Na_2SO_4 0,1M; $V_s = 700\text{mL}$)

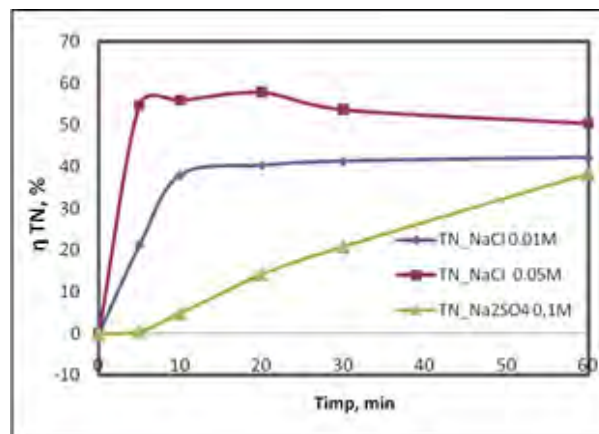


Fig. 7.34. Efectul prezentei ionului Cl^- asupra gradului de epurare exprimat prin TN în procesul de electrooxidare ($\text{R6G} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, electrolit suport NaCl 0,01M + Na_2SO_4 0,1M, NaCl 0,05M + Na_2SO_4 0,05M și Na_2SO_4 0,1M; $V_s = 700\text{mL}$)

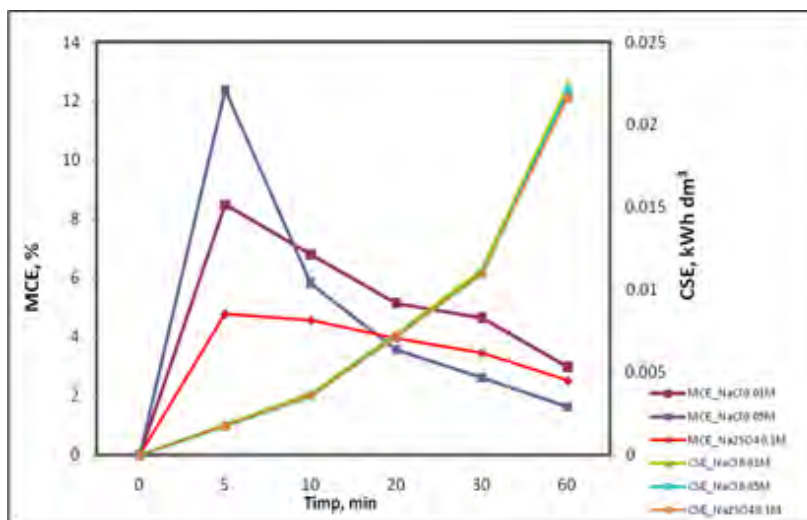


Fig. 7.36. Corelația dintre randamentul curentului de mineralizare (MCE), consumul specific de energie (CSE) și timp în procesul de electrooxidare a R6G ($\text{R6G} = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7$, $j = 10 \text{ mA/cm}^2$, electrolit suport NaCl 0,01M + Na_2SO_4 0,1M, NaCl 0,05M + Na_2SO_4 0,05M; $V_s = 700\text{mL}$)

În fig. 7.37 și fig. 7.38 sunt prezentate spectrele UV-VIS a probelor prelevate la diferiți timpi ai electrolizei. În cazul utilizării unei concentrații de NaCl de 0,01M în soluția de electrolit suport, se observa o decolorare bruscă a soluției numai după 5 minute de la pornirea procesului. În ceea ce privește utilizarea soluției electrolit suport cu o concentrație de cinci ori mai mare a NaCl, forma spectrelor UV-VIS se schimbă aproape în totalitate. Picul caracteristic de la $\lambda = 526$

nm se diminuează până la dispariție și apare picul din zona 290 nm aferent hipocloritului de sodiu (Goswami S., et al, 2011; Kooshka A.R., et al.2012; Martucci F.H., 2012; Thiagarajan S. et al.,2013). Hipocloritul de sodiu este un oxidant puternic, astfel se explica decolorarea soluției în totalitate încă din minutul 5 al procesului de electrooxidare. Acest pic caracteristic hipocloritului nu este evidențiat clar în cazul unei concentrații mai reduse de clorura, probabil ca hipocloritul generat în acest caz a fost consumat în timpul procesului de electrooxidare.

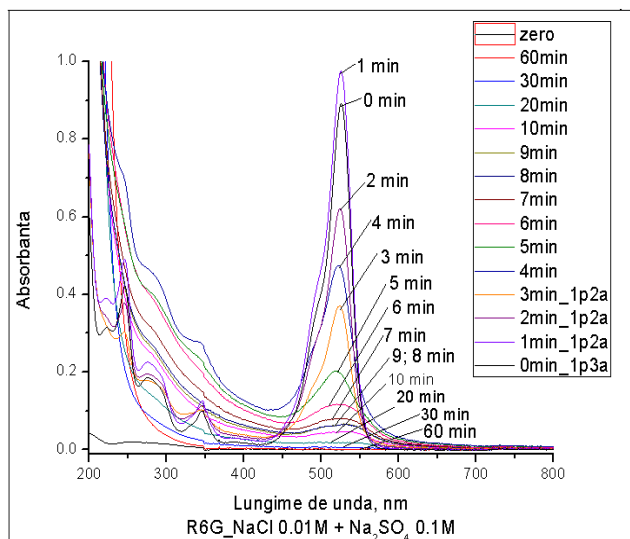


Fig.7.37. Spectre UV-VIS în urma procesului de electrooxidare a soluției de R6G pe electrod de BDD (R6G= 20mg/L, j= 10mA/cm², pH= 7, electrolit suport NaCl 0,01M + Na₂SO₄ 0,1M, Vs= 700mL)

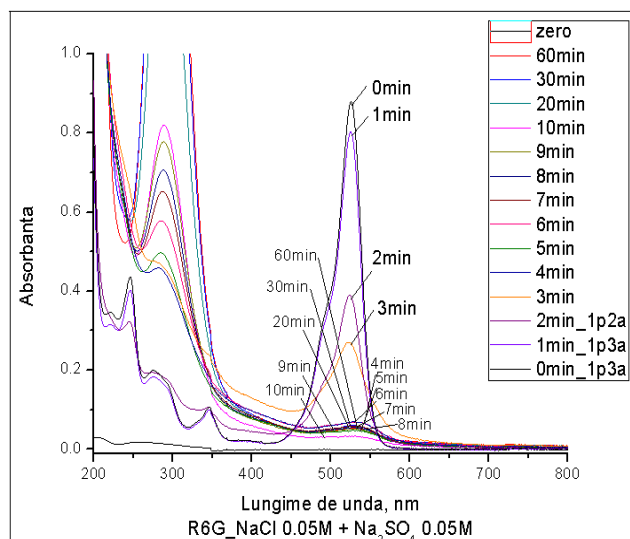


Fig.7.38. Spectre UV-VIS în urma procesului de electrooxidare a soluției de R6G pe electrod de BDD (R6G= 20mg/L, j= 10mA/cm², pH= 7, electrolit suport NaCl 0,05M + Na₂SO₄ 0,05M, Vs= 700mL)

În scopul realizării controlului procesului prin voltametrie ciclica utilizând același electrod de BDD, adică de a-i exploata dubla funcționalitate, s-a studiat comportamentul electrodului de BDD prin voltametrie ciclica în electrolit suport NaCl 0,01 M în amestec cu Na₂SO₄ 0,1 M, NaCl 0,05 M în amestec cu Na₂SO₄ 0,05M și în prezența a 20 mg/L R6G înainte și după procesul de electrooxidare. În fig.7.39 sunt prezentate trei voltamograme ciclice pentru electrodul de BDD înregistrate în electrolit suport NaCl 0,01 M și Na₂SO₄ 0,1 M, în prezența a 20 mg/L R6G și pentru soluția de R6G reziduală (după aplicarea procesului de EO), iar în fig. 7.40 voltamogramele înregistrate în aceleași condiții ca și cele prezentate în fig. 7.39 dar în prezența electrolitului suport NaCl 0,05 M și Na₂SO₄ 0,05M

Ținând cont de rezultatele de voltametrie ciclica obținute în absența clorurii dar și în prezența clorurii (a se vedea capitoul 5) se poate nota că înainte de electrooxidare, formele voltamogramele nu sunt modificate, excepție făcând descărcarea clorului care are loc foarte aproape de descărcarea oxigenului și care nu influențează procesul de electrooxidare directă (prezența celor trei picuri la valorile de potențial +0,95; +1,2 și +1,45 V/ SCE). În prezența unei concentrații mai ridicate de clorura, se observă o descărcare mai puternică a clorului și o ușoară depolarizare. Formele voltamogramelor ciclice înregistrate în soluția de colorant reziduală rezultată după aplicarea procesului de electrooxidare sunt diferite în raport cu concentrația

ionului clorura. Pentru concentrație ridicată de ion clorura, se observă că voltamograma ciclică prezintă un singur pic la valori ale potențialului de aproximativ 1,35 V/SCE, corespunzător prezentei unui alt compus rezultat în urma procesului de electrooxidare ca și intermediar de tipul clorderivatilor (Sires și Brillas, 2012).

În cazul prezentei ionului clorură în concentrație mai redusă forma voltamogramei este diferită, nu mai este evidentă prezenta acestui intermediar, iar creșterea curentului înainte de descărcarea oxigenului s-ar putea datora prezentei altor tipuri de compuși mai greu oxidabili, posibil de tip alifatic. Aceste rezultate sunt în concordanță cu rezultatele obținute prin monitorizarea parametrului TOC, care au arătat că procesul de mineralizare decurge mai bine în prezența ionului clorura în concentrație mai redusă, prezența concentrației mai ridicate favorizând procesul de decolorare dar nu și cel de mineralizare, probabil datorită decurgerii reacțiilor de formare a clorderivatilor, care se oxidează mai greu în funcție și de gradul și poziția de substituție.

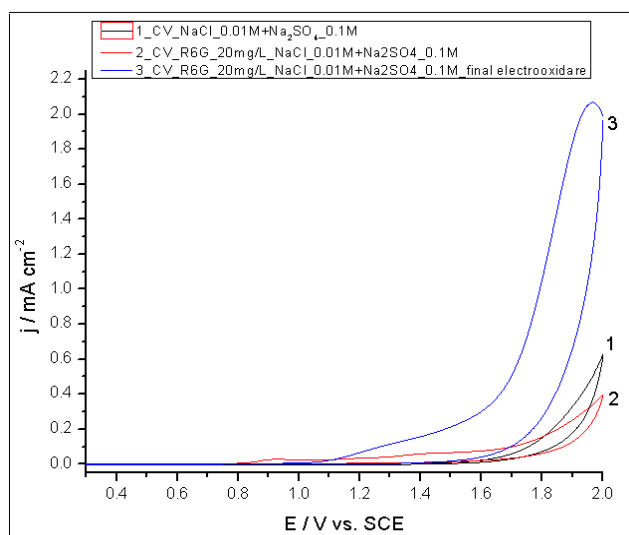


Fig. 7.39. Voltamogramele ciclice pentru electrodul de BDD în (1) electrolit suport NaCl 0,01M + Na₂SO₄ 0,1M și în prezența a 20 mg/L R6G înainte (2) și după procesul de electrooxidare (3)

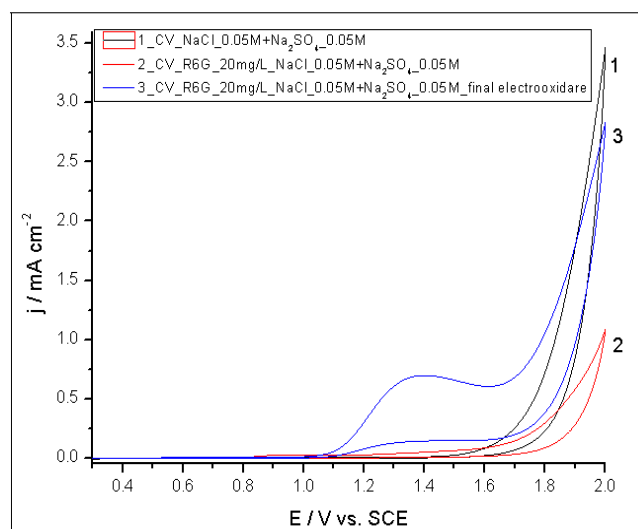


Fig. 7.40. Voltamogramele ciclice pentru electrodul de BDD în (1) electrolit suport NaCl 0,05M + Na₂SO₄ 0,05M și în prezența a 20 mg/L R6G înainte (2) și după procesul de electrooxidare (3)

7.3. Studiu comparativ între procesul de electrocoagulare și electrooxidare

În vederea comparării performanțelor procesului de electrocoagulare și electrooxidare au fost studiate cele două procese, considerând atât criteriile tehnice (grad de epurare) cât și criteriile economice (costuri de investiție și de operare). În acest studiu au fost comparate rezultatele privind gradul de epurare exprimat prin decolorare și prin indicatorul TOC, consumul specific de energie și costuri de operare electrică obținute pentru soluții sintetice apoase de colorant Rhodamina 6G de concentrație 100 mg/L, pH-ul inițial al soluției este 7, utilizând electrozi din fier în cazul procesului de electrocoagulare și respectiv electrozi de diamant dopat cu bor în procesul de electrooxidare.

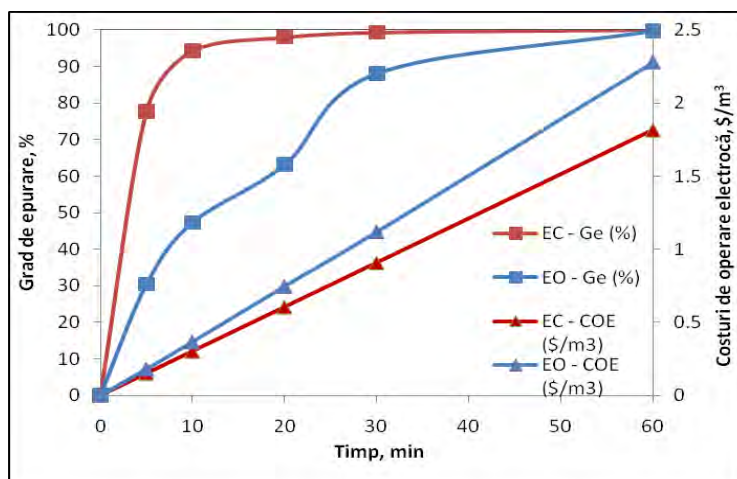


Fig.7.92. Prezentarea comparativă a gradelor de epurare și costurilor de operare electrică (COE) pentru procesele de electrocoagulare și electrooxidare. **Condiții experimentale:** EC: C_i R6G = 100 mg/L; pH = 7; $j = 9,5$ mA/cm²; electrozi din fier. EO: C_i R6G = 100 mg/L; pH=7; $j = 10$ mA/cm²; electrozi de BDD

Fig. 7.92 prezintă comparativ gradele de epurare exprimate prin decolorare și costurile de operare electrică (COE) funcție de timp în procesele de EC și EO.

Utilizarea procesului de EO presupune costuri de investiție și de operare mult mai ridicate decât în cazul aplicării procesului de EC. Electrozii de diamant dopat cu bor (cost 2000 \$ / 280 cm²), utilizați în procesul de EO sunt foarte scumpi și greu de întreținut spre deosebire de electrozii de fier (cost 1 \$/kg de fier) utilizați în procesul de EC.

Capitolul 8. Modelarea și optimizarea proceselor de epurare a soluțiilor sintetice cu conținut de coloranți textili prin electrocoagulare

8.1. Aspecte generale privind modelarea și optimizarea proceselor de electrocoagulare

Modelele empirice mai sunt numite și modele tip „black box” (cutie neagră). Acestea sunt obținute pe baza datelor experimentale, fără considerarea de ipoteze simplificatoare privind legile care definesc transformările din sistemul considerat (*Gavrilescu et al., 2005*). Modelele empirice sunt utilizate atunci când procesul analizat nu este foarte bine cunoscut în ceea ce privește mecanismul acestuia, sau atunci când procesul este prea complex. Acesta este principalul avantaj al modelelor empirice în comparație cu modelele analitice. Dezavantajul modelelor empirice îl constituie faptul că valabilitatea acestora este strict limitată la domeniul în care au fost obținute datele experimentale (*Scrădeanu, 1995*).

Ținând cont de complexitatea proceselor de electrocoagulare, modelarea acestor procese cu ajutorul modelelor statistice este preferabilă modelelor analitice. Astfel, în cadrul prezentului studiu, modelarea proceselor de electrocoagulare investigate a fost realizată pe baza metodelor statistice de modelare matematică.

Procesul de elaborare a modelelor empirice cuprinde:

- obținerea datelor experimentale;
- prelucrarea statistică a datelor experimentale;
- interpretarea rezultatelor prin analiză de regresie;

- verificarea predicțiilor modelării cu date experimentale (altele decât cele utilizate la obținerea modelului).

Obținerea datelor experimentale reprezintă cea mai importantă etapă a analizei de regresie, fiind totodată și etapa cea mai mare consumatoare de timp. Din acest motiv se apelează la programarea experimentelor. Cu ajutorul a diverse tehnici care sunt adoptate în funcție de natura modelului se determină valorile coeficienților modelului. Verificarea modelului se realizează în general prin compararea predicțiilor modelului cu valorile obținute experimental. În funcție de rezultatul verificării modelul poate fi acceptat sau îmbunătățit. Modelul acceptat poate fi considerat mai departe pentru proiectarea, exploatarea, controlul sau simularea sistemului modelat.

8.2. Planificarea experimentelor în vederea modelării procesului de electrocoagulare pentru eliminarea colorantului R6G

În vederea modelării și optimizării procesului de electrocoagulare în regim semi-continuu s-au considerat drept cei mai importanți parametri densitatea de curent, concentrația inițială a colorantului, debitul de recirculare și timpul de operare.

S-a alcătuit un program experimental pe baza următoarelor variabile independente: densitatea de curent, concentrația inițială a colorantului și debitul influentului; ca variabile dependente au fost luate în considerare: gradul de epurare, consumul specific de energie și consumul specific de material electrodic.

În acest sens a fost alcătuită o matrice experimentală de tip central compozițional ortogonală care cuprinde 10 experimente pentru 3 variabile independente. Cele trei variabile independente considerate au fost debitul de influent, care a fost variată între 2,45 și 9,38 L/h, concentrația inițială de colorant, interval studiat de la 40,8 la 109,2 mg/L, și densitatea de curent, de la 12,2 la 112,2 A/m². Răspunsurile de proces considerate au fost gradul de epurare, consumurile specifice de energie și materiale electrodice și costurile de operare electrică.

Tabel 8.1. Matricea experimentală

Nr. Experiment	Densitate de curent	Concentrație colorant	Debit pompă
	<i>A/m²</i>	<i>mg /L</i>	<i>L/h</i>
1	27,28	100	8,45
2	109,13	50	8,45
3	109,13	100	3,38
4	27,28	50	3,38
5	68,21	75	2,44
6	68,21	75	9,38
7	68,21	40,78	5,91
8	68,21	109,21	5,91
9	12,2	75	5,91
10	124,22	75	5,91

În fig.8.1 și 8.2 sunt prezentate valorile experimentale ale variabilelor dependente corespunzătoare fiecărui experiment specificat în matricea experimentală prezentată în tabelul 8.1.

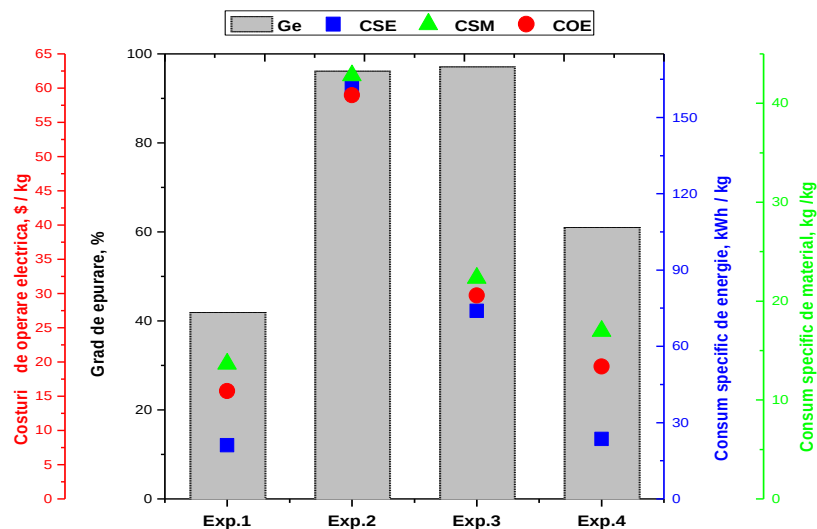


Fig.8.1. Valorile experimentale ale variabilelor dependente corespunzătoare experimentelor 1 - 4 din tabelul 8.1 în care Ge – grad de epurare în raport cu decolorarea soluției, CSE – consum specific de energie, CSM – consum specific de material și COE – costuri de operare electrică.

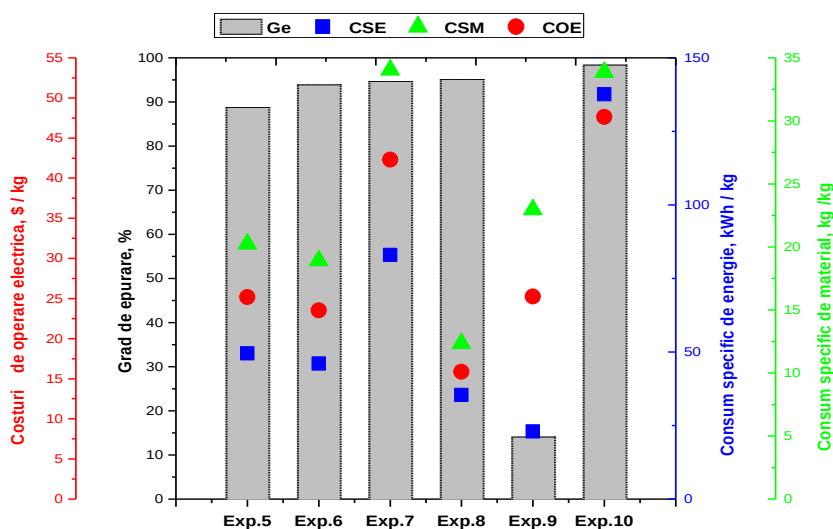


Fig.8.2. Valorile experimentale ale variabilelor dependente corespunzătoare experimentelor 5 – 10 din tabelul 3.3 Ge – grad de epurare în raport cu decolorarea soluției, CSE – consum specific de energie, CSM – consum specific de material și COE – costuri de operare electrică.

În cadrul setului de experimente aparținând matricei central compoziționale, cele mai bune rezultate privind variabilele dependente vizate s-au obținut pentru experimentul numărul 8. Astfel, după 60 minute de procesare a soluției sintetice de R6G de concentrație 109,21 mg/L la o densitate de curent de 68,21 și un debit al pompei de 5,91 L / h se obține un grad de epurare de 95,11%, un consum specific de energie de 35,35 kWh / kg colorant îndepărtat cu un consum

specific de materiale de 12,34 kg / kg de colorant îndepărtat și 15,87 \$ / kg de colorant îndepărtat ca și cost de operare electrică.

8.3. Modelarea statistică a procesului de electrocoagulare

În vederea identificării unui model de simulare este necesară realizarea unui studiu asupra celor mai importanți parametri care trebuie considerați în vederea modelării și simulării procesului. A fost realizată o multiregresie pentru o serie de modele cu diferite variabile independente. Maximizarea coeficientului multiplu de corelare R a fost considerată pentru stabilirea importanței fiecărui factor. De asemenea, valoarea reziduală medie pătratică (RMP) a fost calculată.

Rezultatele experimentale obținute din analiza multiregresie oferă o serie de informații utile pentru modelarea procesului. Reproducibilitatea datelor experimentale este esențială pentru corelarea adecvată a valorilor determinate experimental cu cele calculate din model, și depinde de acuratețea datelor experimentale. Erorile determinărilor experimentale sunt foarte importante în dezvoltarea de modele numerice adecvate, influența acestora fiind evidențiate prin validarea modelului (*Draper and H. Smith, 1998*). Densitatea de curent, concentrația inițială de colorant, debitul de recirculare și timpul de operare au fost stabilite drept variabile de independente, notate x_i . Pentru procesul studiat variabilele dependente, notate y_j , sunt gradul de epurare, consumul specific de energie și consumul specific de material electrodic.

Funcția obiectiv corespunzătoare gradului de epurare

Modelul general optimizat obținut prin analize de regresie multiplă este descris în ecuația (8.7)

$$GE = b_1 + b_2 * x_1 + b_3 * x_2 + b_4 * x_3 + b_5 * \log(x_4) + b_6 * x_1 * \log(x_4) + b_7 * x_2 * x_3 + b_8 * x_3 * \log(x_4) \quad (8.7)$$

unde: x_1 - densitate de curent; x_2 - concentrație inițială colorant; x_3 - debit recirculare; x_4 - timp operare; b_i - coeficienți.

Modelul optimizat cu valorile coeficienților este:

$$GE = -164,356 + 0,0014 * x_1 + 0,77 * x_2 + 17,038 * x_3 + 39,185 * \log(x_4) + 0,112 * x_1 * \log(x_4) - 0,146 * x_2 * x_3 - 1,474 * x_3 * \log(x_4) \quad (8.8)$$

unde: $12,2 \text{ A/m}^2 < x_1 < 124,22 \text{ A/m}^2$; $40,78 \text{ mg/L} < x_2 < 109,21 \text{ mg/L}$; $2,44 \text{ L/h} < x_3 < 9,38 \text{ L/h}$; $0 \text{ min} < x_4 < 60 \text{ min}$.

Coeficientul de determinare obținut pentru acest model este 0,924. Fig. 8.3 prezintă concordanța valorilor calculate cu ajutorul modelului propus cu datele experimentale.

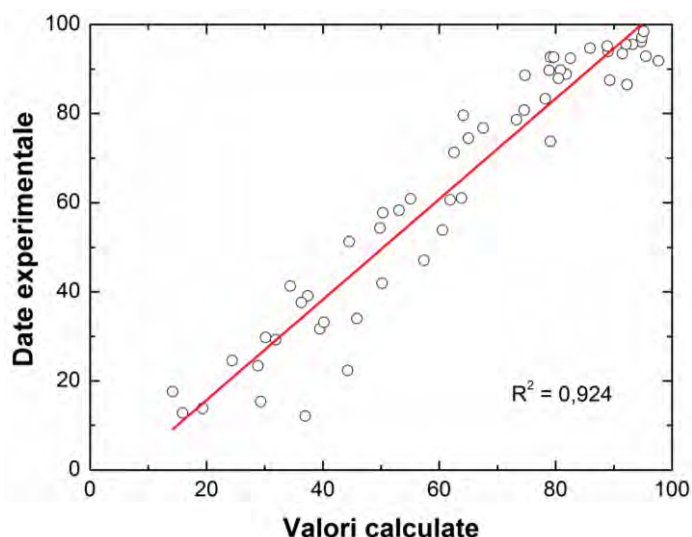


Fig. 8.3. Valorile experimentale și cele calculate pentru răspunsul grad de epurare

Conform acestui model interacțiunile semnificative dintre parametrii de proces sunt: densitate de curent-timp de operare, concentrație inițială de colorant-debit de recirculare și debit de recirculare-timp de operare.

Fig. 8.6. prezintă suprafața de răspuns a gradului de epurare funcție de concentrația inițială de colorant Rhodamina 6G (poluant model) și timpul de operare.

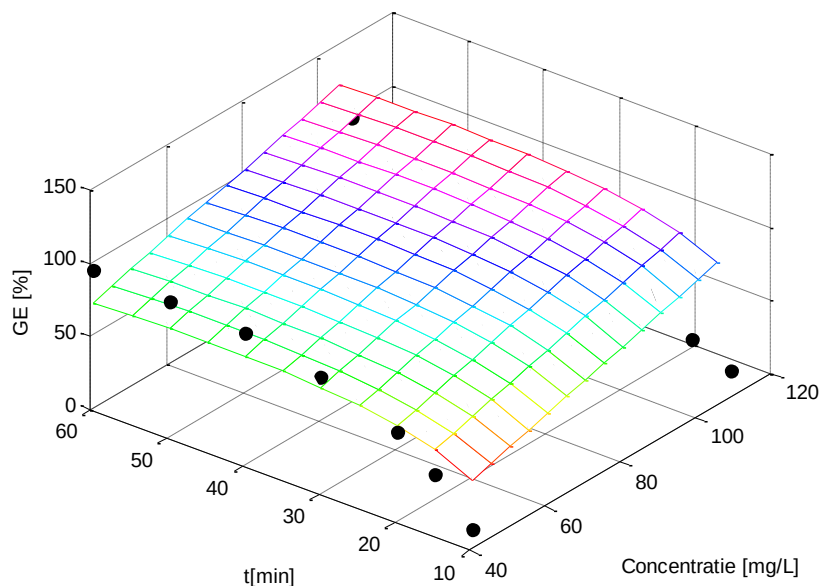


Fig.8.6. Suprafața de răspuns pentru gradul de epurare funcție de concentrația inițială de colorant și de timpul de operare în centrul domeniului experimental
($Q_p = 5,92 \text{ L/h}$, $j = 68,21 \text{ A/m}^2$)

Se observă faptul că modelul descrie mai precis datele experimentale corespunzătoare unor valori ale timpului de operare mai mari de 20 min.

Funcția obiectiv corespunzătoare consumului specific de energie

Modelul general optimizat obținut prin analize de regresie multiplă este descris în ecuația (8.7)

$$CSE = b_1 + b_2 * x_1 + b_3 * x_2 + b_4 * x_3 + b_5 * (x_4)^2 + b_6 * x_4 + b_7 * x_1 * x_3 + b_8 * x_1 * x_4 + b_9 * x_2 * x_3 + b_{10} * x_3 * x_4 \quad (8.9)$$

unde: x_1 - densitate de curent; x_2 - concentrație inițială colorant; x_3 - debit recirculare; x_4 - timp operare; b_i - coeficienți.

Modelul optimizat cu valorile coeficienților este:

$$CSE = 180,568 + 0,0032 * x_1 - 1,301 * x_2 - 15,224 * x_3 + 0,0243 * (x_4)^2 - 3,476 * x_4 + 0,0266 * x_1 * x_3 + 0,0186 * x_1 * x_4 + 0,1292 * x_2 * x_3 + 0,1394 * x_3 * x_4 \quad (8.10)$$

unde: $12,2 \text{ A/m}^2 < x_1 < 124,22 \text{ A/m}^2$; $40,78 \text{ mg/L} < x_2 < 109,21 \text{ mg/L}$; $2,44 \text{ L/h} < x_3 < 9,38 \text{ L/h}$; $0 \text{ min} < x_4 < 60 \text{ min}$.

Coeficientul de corelație multiplă obținut pentru acest model este 0,9062 căruia îi corespunde coeficientul de determinare de 0,821. Fig. 8.10 prezintă concordanța valorilor calculate cu ajutorul modelului propus cu datele experimentale.

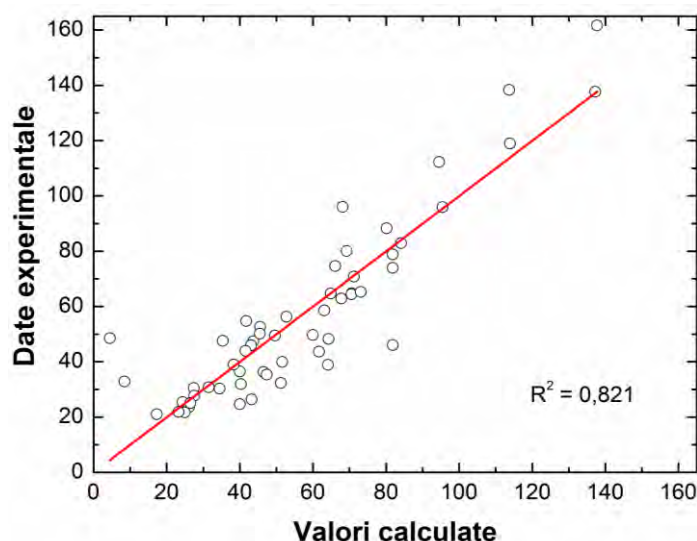


Fig. 8.10. Valorile experimentale și cele calculate pentru răspunsul grad de epurare

Conform funcției obiectiv care descrie consumul specific de energie funcție de cei patru parametri considerați, interacțiunile semnificative dintre parametrii de proces sunt: densitate de curent-debit de recirculare, densitate de curent-timp de operare, concentrație inițială de colorant-debit de recirculare și debit de recirculare-timp de operare.

Fig. 8.13. prezintă suprafața de răspuns a gradului de epurare funcție de concentrația inițială de colorant Rhodamina 6G (poluant model) și timpul de operare.

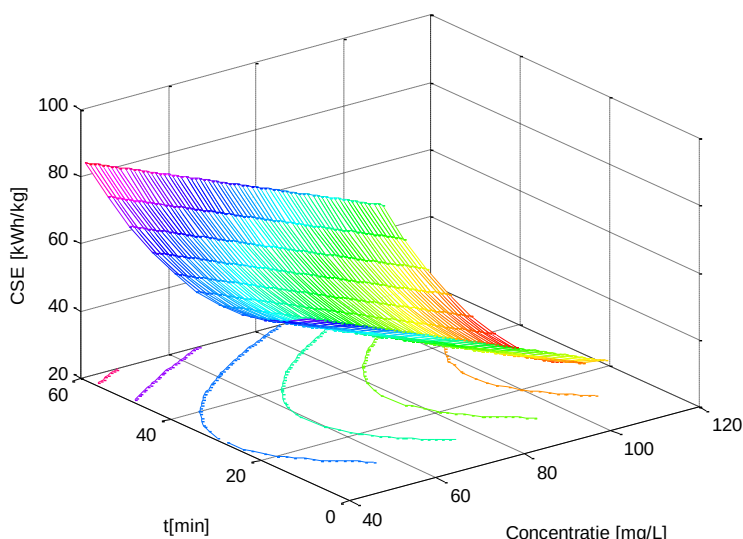


Fig.8.13. Suprafața de răspuns pentru consumul specific de energie funcție de concentrația colorantului și timpul de operare în centrul domeniul experimental
($Q_p = 5,92 \text{ L/h}$, $j = 68,21 \text{ A/m}^2$)

Funcție de timpul de operare se observă faptul că funcția consumului specific de energie înregistrează un minim la aproximativ 30 min., în condițiile experimentale menționate. Acest punct de minim corespunde operării optime a procesului de electrocoagulare în raport cu acest răspuns. În ceea ce privește efectul concentrației inițiale de colorant asupra consumului specific de energie, se remarcă o scădere puternică a răspunsului funcție de acest parametru în primul rând datorită creșterii cantității de colorant separat la concentrații de colorant mai mari.

Concluzii generale

În urma analizei stadiului actual al cercetărilor privind epurarea avansată a apelor uzate din industria textilă, s-au formulat scopul și obiectivele tezei de doctorat cu titlul „*Studii privind optimizarea performanțelor procesului de electrocoagulare cu aplicații în epurarea apelor uzate*”. Teza de doctorat are două obiective generale:

- a) „Evaluarea și optimizarea performanțelor procesului de electrocoagulare astfel încât să asigure un grad maxim de epurare cu costuri și consumuri minime”
- b) „Evaluarea performanțelor procesului de electrooxidare”.

Aceste două obiective generale au putut fi atinse prin realizarea următoarelor studii experimentale:

- studiarea performanțelor procesului de electrocoagulare în regim discontinuu;
- stabilirea valorilor optime ale parametrilor de proces;
- studiarea posibilității de intensificare a procesului de electrocoagulare;

- **stabilirea configurației electrodice** (fier-fier, fier-aluminiu, aluminiu-aluminiu și aluminiu-fier) și a **tipului de curent aplicat** (curent continuu și, respectiv, curent alternativ în impulsuri) în procesul de electrocoagulare;
- **stabilirea mecanismelor** procesului de electrocoagulare;
- **studierea eficienței procesului de electrocoagulare în regim semi-continuu;**
- **modelarea și optimizarea procesului** de electrocoagulare operat în regim semi-continuu.

Pentru îndeplinirea celui de-al doilea obiectiv principal s-a urmărit:

- **evaluarea comportării materialelor de electrod pe baza de carbon** în prezența coloranților studiați, selectarea materialului de electrod utilizând tehnica de cronoamperometrie în vederea electro-degradării coloranților;
- **evaluarea comportării materialelor de electrod pe bază de carbon** în electroliții suport **cu conținut de cloruri** și în prezența coloranților textili studiați;
- Stabilirea influenței prezenței ionului clorură asupra formei voltamogramelor ciclice înregistrate și asupra degradării coloranților R6G și RB;
- **selectarea materialului de electrod** în vederea aplicării acestuia în electrodegradarea coloranților printr-o etapă de evaluare a performanței acestora prin utilizarea tehnicii de **cronoamperometrie (CA)**;
- **aplicarea procesului de degradare electrochimică pe electrozi de diamant dopat cu bor (BDD)** și stabilirea performanței acestuia în mineralizarea coloranților Rhodamina 6G și Rhodamina B în electrolit suport cu conținut de cloruri precum și în absența acestora;
- **Efectuarea unor studii de cinetică** în scopul evidențierii decurgerii procesului de electrodegradare și mineralizare a celor două tipuri de coloranți studiați;
- **Compararea proceselor de electrocoagulare și electrooxidare** în scopul alegerii celui mai eficient proces de epurare din punct de vedere al gradelor de epurare, costurilor de operare și de investiție.

Epurarea apelor uzate cu conținut de coloranți textili prin electrocoagulare convențională

S-au efectuat testări experimentale prin electrocoagulare în regim discontinuu (batch) a unor soluții apoase sintetice cu conținut de coloranți textili din clasa xantanelor, Rhodamina 6G și Rhodamina B, în care s-a urmărit stabilirea influenței parametrilor de operare (pH-ul inițial al soluției apoase cu conținut de R6G și RB, densitatea și tipul de curent aplicat, concentrația inițială a colorantului în soluție, tipul de electrolit suport, tipul materialului electrodic utilizat și distanța inter-electrodică) asupra gradului de epurare raportat la decolorarea soluției și la indicatorul TOC, consumului specific de energie, și a costurilor de operare și de material. S-au identificat valorile optime ale parametrilor operaționali urmăriți astfel încât să se obțină un grad de epurare cât mai mare cu un consum de energie și de materiale cât mai mic. Valoarea optimă a acestor parametri operaționali a fost: pH inițial 7, densitate de curent de 95 A/m², concentrație colorant 100 mg/L, NaCl electrolit suport, 1,5 g/L, electrozi din fier la o distanță inter-electrodică de 0.5 cm.

Toate datele experimentale obținute sunt originale, dintre care cele mai bune rezultate s-au înregistrat pentru soluția apoasă sintetică cu conținut de colorant Rhodamina 6G de concentrație 100 mg/L, la un pH inițial al soluției de 7, densitate de curent de 95 A/m², NaCl electrolit suport, 1,5 g/L, electrozi din fier la o distanță inter-electroodică de 0.5 cm. În urma aplicării procesului de electrocoagulare, după 60 de minute, s-a înregistrat un grad de epurare exprimat prin decolorare de 100%, un grad de epurare exprimat prin indicatorul TOC de 76%, un consum specific de energie de 69 kWh/kg de colorant îndepărtat și costuri de operare electrică de 37,2 \$/kg de colorant îndepărtat.

În cadrul studiului eficientizării procesului de electrocoagulare prin combinarea acestuia cu procesul de ultrasonare s-au obținut următoarele grade de epurare exprimate prin decolorare: în cazul procesului de electrocoagulare, $Ge = 98,47\%$, în cazul procesului de electrocoagulare combinat cu ultrasonare $Ge = 97,49\%$ și, respectiv, $Ge = 16,62\%$, în cazul procesului de ultrasonare. Gradele de epurare exprimate prin indicatorul CCO-Cr sunt: în cazul procesului de electrocoagulare însoțit de ultrasonare, $Ge = 51,52\%$, prin procesul de electrocoagulare s-a obținut 47,29% grad de epurare raportat la consumul chimic de oxigen, iar prin procesul de ultrasonare s-a obținut cel mai scăzut grad de epurare ($Ge_{CCO-Cr} = 13,61\%$). În acest studiu, valorile consumului specific de energie înregistrate arată că în cazul procesului de electrocoagulare însoțit de ultrasonare se înregistrează un consum de energie mai mic (45kWh/kg) decât în cazul procesului de electrocoagulare (75 kWh/kg).

Un alt aspect original în cadrul acestui capitol a fost utilizarea diferitelor configurații electrodice (fier (anod) –fier (catod); fier (anod) –aluminiiu (catod); aluminiiu (anod) –aluminiiu (catod) și aluminiiu (anod) – fier (catod)) și diferite tipuri de curent aplicat (curent continuu și curent alternativ în impulsuri) în procesul de electrocoagulare condus în regim discontinuu în scopul îndepărtării coloranților textili, Rhodamina 6G și Rhodamina B din soluții apoase sintetice. Astfel s-a constatat că cele mai bune rezultate prin prisma gradului de epurare ($Ge = 98\%$), consum specific de energie ($CSE = 29$ kWh/kg de colorant îndepărtat) și consum de operare electrică ($COE = 32$ \$/kg) au fost determinate cu configurația electrodică fier (anod) - fier (catod), operată în curent alternativ în impulsuri.

Stabilirea mecanismelor de eliminare a coloranților textili prin electrocoagulare

Rezultatele originale obținute în studiile privind stabilirea mecanismelor de eliminare a coloranților Rhodamina 6G și Rhodamina B prin electrocoagulare din soluțiile apoase sintetice în diferite forme (clorură, sulfat și azotat) prezintă: în cazul procesului de electrocoagulare a soluției de R6G în forma azotat, de concentrație 42,59 mg/L, timp de procesare 60 min., s-a obținut un grad de epurare de 89,21% comparativ cu un grad de epurare de 94,87%, obținut în urma procesării soluției de R6G în forma clorură de aceeași concentrație pentru un timp de 60 min. Pentru soluția sintetică de R6G în forma sulfat de concentrație 41,4 mg/L, timp de procesare 60 min., este de 48,95% comparativ cu soluția de R6G în forma clorură, de aceeași concentrație, unde s-a obținut un grad de epurare de 95,84%. S-a constatat și din studiile anterioare privind influența tipului de electrolit suport în eficiența procesului de electrocoagulare

în raport cu gradul de epurare, lipsa clorurilor din compoziția colorantului conduce la obținerea unui grad de epurare mai mic decât în cazul soluțiilor de R6G în forma clorură. Cele mai mici costuri de energie (45 \$/kg) și de material (40\$/kg) s-au înregistrat în cazul soluțiilor de R6G în forma clorură.

La finalul procesului de electrocoagulare se obține un grad de epurare foarte ridicat în raport cu indicatorul TOC pentru soluțiile apoase cu conținut de R6G în forma clorură, atingând valori de până la 95% comparativ cu soluția sintetică cu conținut de R6G în forma azotat și sulfat unde se obțin grade de epurare de până la 88% și, respectiv, 44%. Conținutul de azot a atins un grad de epurare de 94% după 60 min. și un grad de epurare de 56% numai după 10 minute de la pornirea procesului pentru soluția apoasă sintetică cu conținut de R6G în forma clorură.

Dintre contribuțiile originale ale acestei teze de doctorat face parte stabilirea mecanismului de eliminare a colorantului R6G din soluții apoase prin electrocoagulare. S-au comparat spectrele UV-VIS ale unei soluții de colorant cu cele ale unor soluții tratate fie cu hipoclorit de sodiu fie prin electrocoagulare. În cazul tratării cu hipoclorit de sodiu apare picul caracteristic ionului hipoclorit la $\lambda = 290$ nm. Datorită faptului că hipocloritul este adăugat la începutul procesului, în timp dispare total picul specific grupărilor cromofore ale Rhodaminei 6G, picul hipocloritului rezidual scade ușor, însă rămâne foarte accentuat.

Mecanismul procesului de electrocoagulare este unul relativ complex. Din analiza de spectroscopie IR s-a arătat faptul că molecula colorantului participă la procese de oxido-reducere care se desfășoară în vecinătatea electrozilor, având drept rezultat deaminarea și demetilarea acesteia. După deaminare și demetilare, molecula polară devine nepolară și insolubilă și mai ușor de separat. Acest mecanism este susținut de testele experimentale efectuate la diferite distanțe interelectrodice în care s-a observat faptul că valorile gradului de epurare scad odată cu creșterea distanței inter-electrodice ceea ce înseamnă că molecula de colorant este mai dificil de separat în forma polară.

Reacțiile principale care au loc la anod constau în dizolvarea ionilor de fier în soluție și formarea de hidroxizi de fier prin reacția în volumul de soluție cu ionii hidroxili generați la catod. Odată cu creșterea concentrației de hidroxid feros au loc reacții de polimerizare a acestora rezultând în flocoane de Fe polimeric care pot precipita cu radicalul fenilxantenic rămas în volumul soluției în urma proceselor de demetilare și deaminare. Mai departe, aceste flocoane sunt separate fie prin flotație cu ajutorul bulelor de hidrogen generate la catod (în special la valori relativ ridicate ale densității de curent), fie prin sedimentare.

În scopul determinării implicării în proces a oxidării directe de către electrod s-au efectuat studii voltametrice pe electrod cu disc rotitor de platină, electrod de fier și aluminiu în diferite soluții de electrolit suport, la diferite viteze de baleiere și în prezența a diferite concentrații ale coloranților R6G și RB.

Un alt studiu original a fost voltametria ciclică și liniară pe electrod de fier în suport electrolit NaCl și Na₂SO₄ și în prezența coloranților R6G și RB de concentrații 20 și 100 mg/L. Prin acest studiu se demonstrează o dizolvare anodică pronunțată în timpul înregistrării densității

de curent mai mare în cazul soluției de Na_2SO_4 . În ceea ce privește electrodul de aluminiu, forma voltamogramelor înregistrate diferă de cele obținute pe electrod de fier, adsorbția coloranților pe suprafața electrodului fiind mai pronunțată scade dizolvarea în soluție a electrodului de lucru și crește densitatea de curent.

Comportarea electrochimică a coloranților pe material de electrod pe bază de carbon

Au fost efectuate studii originale, voltametrice privind comportarea electrochimică a coloranților Rhodamina 6G și Rhodamina B pe materiale electrodice pe bază de carbon cum ar fi materiale comerciale (electrodul de carbon vitros – GC și diamant dopat cu bor – BDD) și materiale compozite sintetizate în laborator (nanotuburi de carbon prinse în matrice epoxi-CNT și nanofibre de carbon prinse în matrice epoxi-CNF) în soluții de electrolit suport Na_2SO_4 și în prezența și absența ionului clorură.

Pe baza voltamogramelor ciclice înregistrate în cazul colorantului R6G pe electrodul de BDD s-a demonstrat ca procesul de oxidare directă a acestui colorant decurge în trei trepte. Aceste trei trepte de oxidare directă decurg la valori ale potențialului cuprinse în fereastra de potențial a electrodului BDD, nefiind influențate de procesul de descărcare a oxigenului, mai puțin în cazul electrodului de CNF care prezintă picul de oxidare anodică la valoarea potențialului de descărcare a oxigenului.

Oxidarea directă pe suprafața electrozilor pe baza de carbon a colorantului RB are loc în intervalul de potențial al fiecărui electrod, înainte de procesul de descărcare a oxigenului pentru electrodul de GC, BDD și CNT. Pentru electrodul de CNF picul de oxidare apare la începutul intervalului de potențial aferent descărcării oxigenului. S-a evaluat fereastra de potențial a fiecărui electrod în scopul caracterizării comportării materialului electrodic în prezența unei anumite specii electroactive și s-a concluzionat ca fereastra de potențial cea mai largă o prezintă electrodul BDD, iar cea mai îngustă electrodul CNF, pentru cei doi coloranți studiați.

În studiul influenței prezenței ionului Cl^- s-a determinat valoarea potențialului la care are loc descărcarea clorului pentru toate materialele electrodice studiate observându-se ca doar pentru electrozii comerciali de GC și BDD descărcarea Cl_2 s-a evidențiat la o valoare de potențial puțin mai mică decât cea de descărcare a oxigenului, iar pentru electrozii compoziți nu s-a putut evidenția descărcarea Cl_2 , aceasta suprapunându-se peste descărcarea oxigenului.

Prezența colorantului RB a condus la un fenomen de polarizare pentru electrodul BDD, pe baza căruia descărcarea clorului a fost deplasată în domeniul de potențial corespunzător descărcării oxigenului.

Pe baza determinării activității electrocatalitice a materialului de electrod pe bază de carbon pentru oxidarea directă ai ambilor coloranți s-a stabilit următoarea secvență de creștere: $\text{CNT} > \text{GC} > \text{BDD} > \text{CNF}$. Totuși, în ceea ce privește gradul de colmatare al materialelor de electrod, s-a stabilit următoarea ordine de creștere a gradului de colmatare: $\text{CNT} > \text{GC} > \text{CNF} > \text{BDD}$.

Pe baza acestor rezultate, se poate concluziona că toți electrozii pe bază de carbon studiați permit oxidarea anodică directă a celor doi coloranți R6G și RB, dar cel mai promițător

din punct de vedere al utilizării atât în procesul de electrodegradare cât și în procesul de detecție voltametrică a celor doi coloranți este electrodul BDD. De asemenea, ținând cont de activitatea electrocatalitică și electrodul compozit CNT prezintă potențial pentru utilizare în electrodegradare dar doar în condițiile operării caracteristice descompunerii apei datorită efectului de colmatare remarcat în condițiile de operare caracteristice stabilității apei.

Electrooxidarea coloranților Rhodamina 6G si Rhodamina B pe material de electrod pe baza de carbon utilizând tehnica de cronoamperometrie

S-au efectuat studii privind electrooxidarea coloranților Rhodamina 6G si Rhodamina B pe material de electrod pe baza de carbon utilizând tehnica de cronoamperometrie, tehnica care simulează cu ușurința condițiile de electrooxidare în regim potențiostatic.

Experimentele de cronoamperometrie au fost conduse la valoarea potențialului de +1,75 V vs. electrodul saturat de calomel (SCE) utilizând electrozii pe baza de carbon: carbon vitros (GC), diamant dopat cu bor (BDD), nanotuburi de carbon prinse în matrice epoxy (CNT) și nanofibre de carbon prinse în matrice epoxy (CNF).

Pe baza cronoamperogramelor înregistrate în electrolitul suport Na_2SO_4 0, 1 M și în prezența unei soluții de colorant R6G 1mg/L pentru electrozii: GC, BDD, CNT și CNF din care a reieșit că pentru electrozii de GC și BDD nu se remarcă apariția fenomenelor de colmatare, ba chiar se evidențiază o posibilă activare a materialului de electrod, în timp ce pentru electrozii compoziți de CNT și CNF s-a evidențiat o ușoară colmatare.

Pe baza cronoamperogramelor comparative înregistrate în absența/prezența ionului clorura pentru aceeași concentrație de colorant R6G 1 mg/L pe electrodul de BDD, poate fi observată o intensificare a activității electrodului în procesele de electrooxidare care decurg pe suprafața sa, datorate procesului de descărcare a clorului. Acesta acționează și el ca și oxidant în procesul global de electrooxidare a colorantului R6G, aspect susținut de randamentele electrochimice de decolorare îmbunătățite, în special în primele 10 minute de electrooxidare.

Pe baza acestor rezultate, se poate concluziona că toți electrozii pe bază de carbon au prezentat o performanță electrochimică mai ridicată pentru decolorarea colorantului R6G decât pentru decolorarea colorantului RB. S-a stabilit următoarea ordine de creștere a performanței electrozilor evaluată pe baza randamentului electrochimic: $\text{BDD} > \text{CNF} > \text{GC} > \text{CNT}$. Trebuie precizat totuși că în evaluarea acestui randament intră și cantitatea de sarcină electrică consumată determinată pe baza curentului înregistrat prin cronoamperometrie, în componența căreia intră și curentul de fond datorat capacității dublului strat, care este mai mare în cazul materialelor de electrod cu proprietăți electrocatalitice. Astfel, se poate afirma că electrodul de BDD prezintă superioritate în ceea ce privește performanța electrozilor pentru aplicația de electrodegradare a coloranților R6G și RB.

Degradarea coloranților prin electrooxidare utilizând electrozi de diamant dopat cu bor

Pentru degradarea și mineralizarea coloranților R6G și RB din soluție apoasă a fost aplicat procesul de electrooxidare utilizând anodi de diamant dopat cu bor (BDD) și catodi de inox în regim galvanostatic în domeniul descărcării O_2 .

Prin aplicarea electrooxidării utilizând anodi de BDD la o densitate de curent de 10 mA/cm², o concentrație a colorantului de 20 mg/L s-a studiat influența a trei valori de pH diferite și anume: 3, 7 și 9 pentru electrodegradarea R6G și RB la același interval de timp de electroliză s-au observat rezultate mai bune în cazul utilizării pH-ului neutru. Acest lucru a fost evidențiat cu ușurință în cazul colorantului R6G, iar pentru colorantul RB rezultatele au fost asemănătoare, diferența a fost făcută cu ajutorul corelației randamentului de curent de mineralizare cu timpul și consumul specific de energie.

Prezența ionului clorură în compoziția electrolitului suport în procesul de electrodegradare a coloranților a condus la îmbunătățirea performanței procesului, demonstrat prin creșterea gradului de epurare și de mineralizare. Cele mai bune valori au fost obținute în cazul utilizării electrolitului suport NaCl 0,01M în combinație cu Na₂SO₄ 0,1 M. În cazul prezenței unei concentrații mari de clorură (0,05 M) rezultatele de mineralizare au fost mai slabe decât cele obținute la concentrație mai mică de ioni clorură (0,01 M), probabil datorită favorizării formării unor derivați clorurați, mai greu de degradat. Acești derivați clorurați au fost identificați prin voltametrie ciclică utilizând același tip de electrod, BDD, dovedindu-se astfel dubla utilitate a acestui electrod, în procesul de electrodegradare și pentru controlul acestui proces. De asemenea, la creșterea concentrației de clorură în compoziția electrolitului suport, s-a observat formarea hipocloritului de sodiu în spectrele UV- VIS.

Pe baza studiilor cinetice, s-a evidențiat decurgerea procesului de electrodegradare în două trepte: prima treaptă, cea mai rapidă, de decolorare a soluției, apoi cea mai lentă etapă fiind cea de mineralizare.

În condițiile de operare prezentate, aplicarea procesului de electrooxidare pentru decolorarea și mineralizarea celor două tipuri de coloranți a condus la îndepărtarea a aproximativ 70 - 80 % din TOC și 15 – 40 % TN.. După 60 de minute de electrooxidare s-au obținut grade de epurare de 100% pentru toate condițiile studiate.

Aceste studii au demonstrat performanțe bune ale electrodului de BDD în degradarea și mineralizarea coloranților studiați din soluții apoase. Condițiile optime de operare presupun un pH inițial de 7, o densitate de curent aplicată de 10 mA/cm² sau alternată cu 30 mA/cm² pentru un timp scurt de 5 minute de electroliză pentru domeniul de concentrație cuprins între 20 -100 mg/L.

Rezultatele de caracterizare prin voltametrie ciclică utilizând electrodul de BDD corelate cu cele de electrodegradare utilizând același electrod demonstrează potențialul dublei utilizări a acestui electrod atât în electrodegradarea coloranților cât și în controlul procesului de electrodegradare prin posibilitatea monitorizării concentrației colorantului prin voltametrie ciclică.

În vederea comparării performanțelor proceselor de electrocoagulare și electrooxidare au fost studiate cele două procese, considerând atât criterii tehnice (gradul de epurare) cât și criterii economice (costurile de investiție și de operare). Au fost comparate rezultatele privind gradul de epurare exprimat în raport cu decolorarea și, respectiv, cu indicatorul TOC, consumul specific de energie și costurile de operare electrică obținute pentru soluții apoase de colorant (Rhodamina 6G sau Rhodamina B) de concentrație 100 mg/L, la care pH-ul inițial al soluției a fost 7, utilizând electrozi din fier, în cazul procesului de electrocoagulare, și, respectiv, electrozi de diamant dopat cu bor, în cazul procesului de electrooxidare.

Pentru degradarea colorantului R6G prin procesul de electrocoagulare, după 5 minute de la inițierea procesului se obține un grad de epurare de 77,65% față de 30,43% grad de epurare obținut în procesul de electrooxidare cu toate că la finalul proceselor, după 60 de min., se obțin rezultate asemănătoare, grad de epurare de 100% în cazul procesului de EC și respectiv 99,8% grad de epurare pentru procesul de EO. După 60 de min. se obține un grad de epurare TOC de aproximativ 76% pentru ambele procese electrochimice.

Consumurile specifice de energie obținute în timpul proceselor de EC și EO aplicând o densitate de curent de 9,5 mA/cm² pentru EC și respectiv 10 mA/cm² pentru EO sunt de aproximativ trei ori mai mari (0,022 kWh/dm³) decât în cazul procesului de EC (0,0069 kWh/dm³) pentru procesarea unor soluții apoase cu conținut de R6G de concentrație 100 mg/L. Pentru aplicarea procesului de EC se înregistrează un cost de operare electrică de 1,81 \$/m³ de apă uzată epurată spre deosebire de un cost de operare de 2,28 \$/m³ corespunzător procesului de EO în degradarea colorantului R6G.

Utilizarea procesului de EO presupune costuri de investiție și de operare mult mai ridicate decât în cazul aplicării procesului de EC. Electrozii de diamant dopat cu bor (cost 2000 \$ / 280 cm²), utilizați în procesul de EO sunt foarte scumpi și greu de întreținut spre deosebire de electrozii de fier (cost 1 \$/kg de fier) utilizați în procesul de EC.

În concluzie, se poate spune că aplicarea procesului de electrocoagulare în degradarea coloranților textili Rhodamina 6G și Rhodamina B este cea mai avantajoasă alegere din punct de vedere tehnico-economic.

Modelarea și optimizarea proceselor de epurare a soluțiilor sintetice cu conținut de coloranți textili prin electrocoagulare

În acest capitol sunt prezentate date originale privind modelarea matematică realizată printr-o metodă statistică de regresie multiplă și optimizarea procesului de electrocoagulare în regim semi-continuu.

Procesul de electrocoagulare în regim discontinuu a fost condus sub influența curentului alternativ în impulsuri cu schimb de polaritate la fiecare 5 min., timp de 60 min. Ca electrolit suport s-a utilizat NaCl, o configurație electrodică alcătuită din anod și catod din fier, dispuși în poziție verticală, paralel unul față de celălalt, la o distanță de 0,5 cm. În fiecare test experimental s-a tratat 1L de soluție apoasă de colorant model Rhodamina 6G cu pH-ul inițial de 7.

În scopul modelării și optimizării procesului de electrocoagulare în regim semi-continuu s-a efectuat un set de experimente privind decolorarea unor soluții de Rhodamina 6G. În cadrul setului de teste considerate în planificarea experimentală, cele mai bune rezultate s-au obținut după 60 min. de procesare a soluției sintetice de R6G de concentrație 109,2 mg/L la o densitate de curent de 68,21 A/m² și un debit al pompei de 5,92 L / h se obține un grad de epurare de 95,11%, un consum specific de energie de 35,35 kWh / kg colorant îndepărtat cu un consum specific de materiale de 12,34 kg / kg de colorant îndepărtat.

Utilizarea planificării experimentale a permis descrierea matematică a unui domeniu experimental relativ larg al parametrilor procesului de electrocoagulare în regim semi-continuu.

Valorile experimentale și cele teoretice, determinate cu ajutorul modelelor, pentru cele două funcții obiectiv considerate sunt relativ apropiate ceea ce evidențiază validitatea modelelor propuse.

Bibliografie selectivă

- Adinew B., (2012), Textile effluent treatment and decolorization techniques – A review, *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education*, **21**, **3**, 434 – 456.
- Broaddus E., Wedell A., Gold S.A., (2013), *Research Article* Formic Acid Electrooxidation by a Platinum Nanotubule Array Electrode, Hindawi Publishing Corporation International Journal of Electrochemistry, Article ID 424561, 7 pages, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/424561>.
- García-Morales M.A., Roa-Morales G., Barrera-Díaz C., Martínez Miranda V., Balderas Hernández P., Pavón Silva T. B., (2013), Integrated Advanced Oxidation Process (Ozonation) and Electrocoagulation Treatments for Dye Removal in Denim Effluents, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 8752 – 8763.
- Gavrilescu M., Teodosiu C., Gavrilescu D., Lupu L., (2008), Strategies and practices for sustainable use of water in industrial papermaking processes, *Engineering in Life Science*, **8**, 99–124.
- Gengec E., Kobya M., Demirbas E., Akyol A., Oktor K., (2012), Optimization of baker's yeast wastewater using response surface methodology by electrocoagulation, *Desalination* **286**, 200–209.
- Ghernaout D., Naceur M.W., Ghernaout B., (2011), A review of electrocoagulation as a promising coagulation process for improved organic and inorganic matters removal by electrophoresis and electroflotation, *Desalination and Water Treatment* **28**, 287–320.
- Khalfaoui N., Boutoumi H., Khalaf H., Oturan N., Oturan M.A., (2012), Electrochemical oxidation of the Xanthene Dye Rhodamine 6G by electrochemical advanced oxidation using Pt and BDD anodes, *Current Organic Chemistry*, **16**, 2083 – 2090.
- Macoveanu M., Teodosiu C., Duca Gh., (1997), *Epurarea avansată a apelor uzate conținând compuși organici nebiodegradabili*, Iași : Ed. „Gheorghe Asachi”.
- Martinez – Huitle C.A., Brillas E., (2009), Decontamination of wastewater containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Applied Catalysis B: Environmental* **87**, 105 – 145.
- Moțoc S., Manea F., Pop A., Baciuc A., Burtica G., Pode R., (2013), Electrochemical mineralization of Reactive Red 147 dye on boron – doped diamond electrodes, *Environmental Engineering and Management Journal*, **12**, **3**, 1535 – 1542.
- Peralta-Hernandez J. M., Mendez-Tovar M., Guerra-Sanchez R., Martinez-Huitle C. A., Nava J. L., (2012), Review Article: A Brief Review on Environmental Application of Boron

- Doped Diamond Electrodes as a New Way for Electrochemical Incineration of Synthetic Dyes, *International Journal of Electrochemistry*, 19 , doi:10.1155/2012/154316;
- Sabur M. A., Khan A. A., Safiullah S., (2012), Treatment of Textile Wastewater by Coagulation Precipitation Method, *Journal of Scientific Research*, 4 (3), 623-633.
- Secula M.S., **Zaleschi L.**, Stan C.S., Mamaliăa I., (2013), Effects of electric current type and electrode configuration on the removal of Indigo Carmine from aqueous solutions by electrocoagulation in a batch reactor, *Desalination and Water Treatment*, doi: 10.1080/19443994.2013.811116.
- Teodosiu C., Bârjoveanu G., Gavrilăscu D., (2007), Reducerea poluării prin epurarea și recircularea efluenților industriali, în *Practici de management durabil al apei în industria hârtiei*, Teodosiu C., Gavrilăscu D., Ungureanu F. (editori), Ed. Ceram, Iași, ISBN: 978-973-667-253-8.
- Zaleschi L.**, Teodosiu C., Cretescu I., Rodrigo M.A., (2012), A comparative study of electrocoagulation and chemical coagulation processes applied for wastewater treatment, *Environmental Engineering and Management Journal* , 11, 8, 1517-1525.
- Zaleschi L.**, Saez C., Canizares P., Cretescu I., Rodrigo M.A., (2013), Electrochemical coagulation of treated wastewaters for reuse, *Desalination and Water Treatment*, 51, 3381–3388, doi:10.1080/19443994.2012.749192.

Activitate științifică

Articole publicate în reviste de specialitate internaționale, cotate ISI

- 1) **Zaleschi L.**, Teodosiu C., Cretescu I., Rodrigo M.A., (2012), A comparative study of electrocoagulation and chemical coagulation processes applied for wastewater treatment, *Environmental Engineering and Management Journal* , 11, 8, 1517-1525. (ISI Web of Science, FI = 1,117).
- 2) **Zaleschi L.**, Saez C., Canizares P., Cretescu I., Rodrigo M.A., (2013), Electrochemical coagulation of treated wastewaters for reuse, *Desalination and Water Treatment*, 51, 3381–3388, doi:10.1080/19443994.2012.749192. (ISI Web of Science, FI = 0,852).
- 3) Secula M.S., **Zaleschi L.**, Stan C.S., Mamaliga I., (2013), Effects of electric current type and electrode configuration on the removal of Indigo Carmine from aqueous solutions by electrocoagulation in a batch reactor, *Desalination and Water Treatment*, doi: 10.1080/19443994.2013.811116. (ISI Web of Science, FI = 0,852).

Articole publicate în reviste de circulație națională

- 1) **Zaleschi L.**, (2013), Separarea unor coloranți textili din ape sintetice prin procesul de electrocoagulare, Lucrare publicată în volumul workshop-ului „*Tendențe și cerințe de interdisciplinaritate în cercetare*”. Prezentarea rezultatelor obținute de doctoranzi”, în cadrul proiectului Studii Doctorale pentru Performanțe Europene în Cercetare și Inovare CUANTUMDOC POSDRU/107/1.5/S/79407, Editura Politehnică Iași, ISBN 978-973-621-408-0, februarie 2013, pagina 153.

Cereri de Brevet

- 1) Cerere de Brevet înregistrată la OSIM cu numărul A/00959 din 05.12.2012, titlu: „**Reactor pentru epurarea electrochimică a apelor uzate industriale**”, autori: Crețescu I., Teodosiu C., **Zaleschi L.**

Lucrări prezentate la conferințe internaționale și naționale

- 1) **Zaleschi L.**, Rodrigo M.A., Teodosiu C., Crețescu I., (2010), *Studiu comparativ între procesele de epurare prin electrocoagulare și coagulare chimică*, Zilelele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului - ediția a VII-a, "90 de ani de la nașterea academicianului Cristofor Simionescu", Iași, România (poster).
- 2) **Zaleschi L.**, Rodrigo M.A., Teodosiu C., Crețescu I., (2010), *Electrocoagulation: an alternative in wastewater treatment*, Simpozionul Control and Metrology of Environmental Quality Factors, organizat de Universitatea Tehnică „Gh. Asachi” Iași, România (poster).
- 3) **Zaleschi L.**, Teodosiu C., Crețescu I., Rodrigo M.A., (2010), *A comparative study of electrocoagulation and chemical coagulation processes applied for wastewater treatment*, The 6th International Conference on Environmental Engineering and Management ICEEM 06 „Green Future”, Balatonalmadi, Hungary (poster).
- 4) **Zaleschi L.**, Teodosiu C., Crețescu I., (2011), *”Decolorarea unor soluții apoase cu conținut de coloranți textili prin electrocoagulare”*, Zilelele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului - ediția a VIII-a, „Materiale Și Procese Inovative” organizată de Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, Iași, România (poster).

Membru în proiecte naționale

- 1) Contract PN-II-IN-CI-2012-1-0094, **„Epurarea lichidelor industriale de răcire a mașinilor unelte”** (Nr. 49 CI), responsabil Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” Iași: Dr. I. Crețescu .