

OXIDAREA CATALITICĂ CU APĂ OXIGENATĂ A COLORANTULUI PORTOCALIU ACTIV DIN SOLUȚIILE MODEL

Gheorghe DUCA, Vera MATVEEVICI, Maria GONȚA, Viorica IAMBARȚEV

Catedra Chimie Industrială și Ecologică

The processes of catalytic oxidation of textile colorant orange active (PA) with hydrogen peroxide were studied, in dependence on the concentration of hydrogen peroxide, iron (II), initial concentration of colorant, with and without subsequent boiling of model solutions.

It was found that the effect of de-coloration and mineralization degree of colorant PA depends on concentration of hydrogen peroxide and colorant. Maximal mineralization reached was 84-85%. In case of subsequent boiling of model solutions, following their catalytic oxidation, mineralization degree was increased reaching up to 97-98% in 5-minutes time.

Introducere

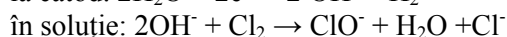
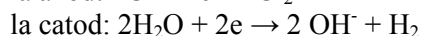
Mărirea volumului de producție textilă și, respectiv, a volumului de ape reziduale, deversate în bazinele acvatice, care nu au fost îndeajuns epurate sau epurate prin metode tradiționale, duce, pe de o parte, la mărirea impactului negativ asupra mediului, iar, pe de altă parte, îndeplinirea cerințelor față de aceste ape determină necesitatea perfecționării și îmbunătățirii procesului de tratare și epurare a lor.

Metodele tradiționale, cum ar fi tratarea biologică, nu pot fi aplicate, fiindcă peste 55% din coloranții textili sunt nebiodegradabili [1,2].

Aplicarea metodelor chimice (coagularea, electrocoagularea, flotarea și al.) [3] sau fizico-chimice (adsorbția pe cărbunii activi, separarea prin membrane (osmoza inversă, ultrafiltrarea) [4,5] duce sau la formarea unei cantități mari de precipitat, care necesită o prelucrare ulterioară, sau la tratarea prealabilă a apelor reziduale cu reagenți chimici, înainte de a realiza procesele fizico-chimice. La aplicarea metodelor chimice se observă o decolorare de 95-99%, iar gradul de mineralizare ajunge doar până la 51-68%. Dintre metodele fizico-chimice cel mai des se aplică adsorbția pe cărbunii activi, care sunt cei mai selectivi față de moleculele coloranților. Însă, eficacitatea de înlăturare a coloranților depinde de particularitățile cărbunelui, mărirea porilor, precum și de concentrația coloranților și natura lor, care duce, pe de o parte, la apariția fenomenului de asociere, iar, pe de alta – la efectul de sită [5]. În consecință, ambele grupe de metode duc la mărirea cantității de deșeuri, care se cer și ele prelucrate și denocivizate.

În ultimul timp, pentru înlăturarea substanțelor organice din apele reziduale se aplică metodele distructive oxidoreducătoare, care sunt cele mai avansate, deoarece în rezultatul lor se obțin compuși mai simpli, care pot fi înlăturați prin metoda biologică sau prin adsorbția lor de către cărbunii activi [6]. Aceste metode se aplică cu succes și pentru înlăturarea coloranților textili din apele reziduale de la fabricile de vopsire. Dintre metodele avansate pentru înlăturarea coloranților se folosește oxidarea electrochimică sau chimică cu utilizarea apei oxigenate, care poate fi activată cu ajutorul razelor ultraviolete (UV) sau prin cataliza cu ionii de fier(II) (reagentul Fenton) sau poate fi aplicată în combinație cu ozonul și activată concomitent cu razele ultraviolete [2,7]. În cazul oxidării electrochimice efectul depinde foarte mult de natura anodului, intensitatea curentului electric, timpul de tratare și de prezența ionilor de clorură [8]. Dacă oxidarea electrochimică are loc în lipsa ionilor de clorură, atunci se realizează o oxidare directă la anod a moleculelor de coloranți, care depinde mult de natura anodului respectiv și de potențialul de oxidare a colorantului, determinat de grupele funcționale din molecula colorantului. S-a stabilit că grupările, care sunt donori de electroni din molecula colorantului, favorizează descreșterea potențialului de oxidare. Nitrozo-grupa și alte grupări funcționale, care sunt acceptori de electroni, contribuie la creșterea potențialului de oxidare, de aceea ei se oxidează cu mult mai greu; astfel, este necesar a utiliza anodi din metale nobile, care însă sunt costisitori. În afară de aceasta, deoarece potențialul de oxidare a moleculelor de coloranți este mare și ele se oxidează greu, se observă o decolorare a lor (gradul de decolorare atinge 97%) la nivel de grupe funcționale, iar oxidarea lor până la o mineralizare eficientă se realizează cu mult mai greu, efectul fiind de 67-70% [9].

Pentru a ușura procesul de oxidare electrochimică a coloranților textili se utilizează metoda indirectă cu aplicarea soluțiilor de clorură, care în procesul de electroliză duce la eliminarea clorului la anod, care și este oxidantul de bază și care decolorează azocompușii intens colorați, formând produși finali incolori [10], conform mecanismului:



În baza cercetărilor indicate s-a stabilit că efectul de decolorare ajunge până la 95%, iar gradul de mineralizare este cu mult mai mic – de 75%. Utilizarea anozilor din Ti/RuO₂, Ti/Pt și Ti/Pt/Ir duce la mărirea gradului de decolorare (până la 99,8%), iar gradul de mineralizare ajunge până la 75-80% [11].

Însă, în procesul de oxidare prin metoda electrochimică indirectă are loc nu numai decolorarea moleculelor de coloranți, dar și interacțiunea clorului cu ele și cu produșii de oxidare a lor, care duce la formarea unui șir de compuși clorderivați organici cu o compoziție diferită care sunt și mai toxici (unii din ei), fiind adsorbiți mai greu de către cărbunii activi [12]. De aceea, metodele electrochimice directe și indirecte nu și-au găsit aplicare largă în tehnologia de epurare a apelor reziduale de coloranți textili, deoarece, în pofida efectului înalt de decolorare a apelor reziduale, gradul de mineralizare este încă mic și nu se atinge o epurare avansată, care corespunde normelor sanitare, iar cheltuielile energetice sunt mari și materialul pentru confecționarea anozilor costisitor.

Mai promițătoare sunt metodele chimice de oxidare avansată cu aplicarea apei oxigenate, a ozonului și a altor oxidanți. Cel mai eficient oxidant este apa oxigenată, fiindcă radicalii hidroxil, care se formează la descompunerea ei au cel mai mare potențial standard de oxidare (2,80 V).

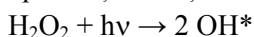
S-a dovedit [13] că aplicarea doar a apei oxigenate în mediu acid sau bazic este insuficientă pentru oxidarea coloranților din apele reziduale textile. Eficiența de oxidare a apei oxigenate depinde de procesul de descompunere a ei până la radicali hidroxil, care reacționează activ cu moleculele organice de coloranți [2]. Pentru accelerarea reacției de descompunere și de oxidare cu ajutorul apei oxigenate se folosesc catalizatorii: razele ultraviolete sau ionii de fier(II), nichel, aluminiu. În rezultatul descompunerii apei oxigenate se formează radicalii hidroxil, care sunt mai reactivi decât apa oxigenată (potențialul de oxidare a ei fiind de 1,77 V) și, având potențialul de oxidare de 2,8 V, reacționează ușor cu moleculele de compuși organici [14]. Iradierea cu raze ultraviolete (UV) a apelor reziduale textile duce la mărirea efectului de decolorare și de oxidare a coloranților.

Galindo C. și alții [15] au dovedit că procesul de oxidare cu H₂O₂/UV este mai eficient în mediu acid (pH = 3-4). Insuficiența decolorării în mediu alcalin este determinată de faptul că apa oxigenată se descompune în O₂ și H₂O mai ușor decât în radicali hidroxil la iradierea cu raze ultraviolete. De aceea, concentrația instantanee a radicalilor hidroxil este cu mult mai mică, decât cea așteptată.

Unii autori [16] menționează că epurarea apelor reziduale textile de coloranți cu H₂O₂/UV se mărește cu creșterea concentrației apei oxigenate până la o valoare „optimă”. La concentrații înalte de apă oxigenată în sistem se formează particule oxidative radicalice eficiente, pe când concentrațiile joase de H₂O₂ nu generează destui radicali hidroxilici pentru oxidarea coloranților; astfel, procesul are o viteză mică de oxidare. De unde rezultă că concentrația apei oxigenate optimă trebuie găsită experimental.

Cercetătorii au demonstrat [17] că tratarea apelor reziduale textile este ineficientă cu H₂O₂/UV în cazul prezenței în ele a particulelor suspendate ale coloranților dispersi sau sub formă de pigmenți, datorită faptului că o parte de energie iradiată este absorbită și o altă parte reflectată de aceste particule.

Prin urmare, viteza de fotoliză a apei oxigenate depinde de transparența soluțiilor și a apelor reziduale și de densitatea optică a lor. De aceea, pentru tratarea și oxidarea apelor reziduale cu concentrații mai mari (densitatea optică mare) metoda de tratare cu H₂O₂/UV este mai puțin binevenită, fiindcă la concentrații mari ale colorantului producerea radicalilor hidroxil se micșorează datorită micșorării cantității de energie necesară pentru descompunerea apei oxigenate în prezența radiațiilor UV, care decurge conform ecuației:



Micșorarea concentrației radicalilor hidroxili duce la diminuarea efectului de decolorare și a efectului de mineralizare, care poate fi redat prin reducerea conținutului total de carbon organic (CTCO) și prin consumul chimic de oxigen (CCO).

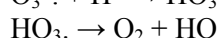
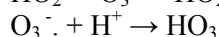
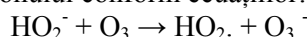
Astfel, s-a menționat [18] că tratarea soluțiilor model și a apelor reziduale textile cu H_2O_2/UV duce la micșorarea CTCO și, respectiv, a mineralizării cu 14%, iar mărirea concentrației radicalilor de hidroxil, care poate fi obținută prin utilizarea în procesul de tratare cu H_2O_2/UV a ozonării ulterioare, duce la micșorarea conținutului total de carbon organic și, respectiv, la mărirea efectului de mineralizare de la 18 la 24%. Administrarea numai a ozonului în calitate de oxidant pentru coloranții textili duce la o mineralizare de 17%.

Ozonul poate fi descompus la aplicarea radiațiilor ultraviolete sau a apei oxigenate. Ozonul se descompune cel mai eficient cu ajutorul apei oxigenate la $pH = 5$ [19].

Arslanet și al. [20] au arătat că H_2O_2/O_3 pentru tratarea apelor reziduale textile depinde mult de pH -ul de tratare a lor. Cu mărirea pH -ului crește gradul de disociere a apei oxigenate conform ecuației:



care inițiază procesul de descompunere a ozonului conform ecuațiilor:



Ozonarea este mai eficientă când se aplică în combinație cu H_2O_2 sau H_2O_2/UV , deoarece peroxidul se activează și disociază mai rapid și mai complet. De aceea, aplicarea ozonului în procesul de tratare prealabilă a apelor reziduale textile duce la mărirea gradului de mineralizare până la 34%.

Pentru a determina eficacitatea metodelor de oxidare avansată autorii [2] au combinat O_3 , H_2O_2 și razele UV în diferite tehnici, care au fost elaborate și estimate pentru diferite probleme specifice de tratare a apelor reziduale textile.

Însă, oxidanții O_3 și H_2O_2 , care au cel mai mare potențial de oxidare, pot fi activați cu razele UV în diferite combinații (H_2O_2/UV , O_3/UV și $O_3/H_2O_2/UV$). Activarea și descompunerea atât a ozonului, cât și a apei oxigenate cu ajutorul razelor UV depinde mult de mediul soluției, concentrația inițială a coloranților textili și de transparența soluțiilor. Micșorarea cantității de radicali hidroxili produși duce la micșorarea gradului de mineralizare a coloranților textili [21].

Prin activarea și descompunerea apei oxigenate sub acțiunea ionilor de fier(II) în mediu acid (reagentul Fenton) s-a demonstrat că la tratarea apelor reziduale textile cu H_2O_2/Fe^{2+} se mărește viteza de decolorare și gradul de mineralizare și acesta nu depinde de transparența soluțiilor [22]. În literatura de specialitate efectul temperaturii asupra procesului de oxidare a coloranților textili cu aplicarea reagentului Fenton nu este descris suficient. Unii autori [15] au arătat că temperatura nu are un efect substanțial la decolorarea apelor reziduale textile.

Vorbind despre eficacitatea proceselor de oxidare avansată se poate constata că eficiența de aplicare a acestor procese este determinată de mai mulți factori și că ele pot fi recomandate și aprobate numai după efectuarea cercetărilor experimentale pentru condițiile date și compoziția reală a apelor reziduale textile.

În legătură cu cele expuse, prezintă interes cercetarea procesului de oxidare a coloranților textili cu ajutorul reagentului Fenton în funcție de natura coloranților, concentrația lor inițială și temperatura de tratare.

În acest scop, în lucrarea dată a fost studiat procesul de oxidare catalitică a coloranților activi textili din soluțiile model cu ajutorul reagentului Fenton în dependență de concentrația inițială a colorantului portocaliu activ (PA), concentrația apei oxigenate, concentrația fierului(II) și de temperatura de tratare.

Partea experimentală

Toate cercetările au fost efectuate în sistemele model preparate în baza colorantului portocaliu activ (PA), dizolvat în apa distilată, a cărei concentrație inițială variază în limitele 50-150 mg/l (Fig.1).

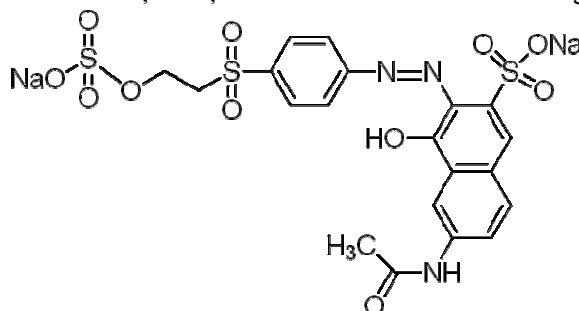


Fig.1. Structura chimică a colorantului portocaliu activ 16 ($M = 605$ g/mol).

Concentrația colorantului PA a fost determinată după densitățile optice ale soluțiilor modelate la lungimea de undă de 490 nm, folosind spectrofotometrul CФ-46. Tratarea chimică a soluțiilor model de colorant PA cu concentrația inițială diferită s-a efectuat în felul următor: la un volum de soluție model de 500 ml s-a adăugat soluție de apă oxigenată cu un volum diferit pentru a varia concentrația ei în limitele 0,0014 - 0,0035 mol/l și un volum determinat de soluție de ioni de fier (II), a căror concentrație varia în limitele $1 \cdot 10^{-4}$ - $7 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Valoarea pH-ului a fost ajustată cu ajutorul soluției de acid sulfuric concentrat până la 2,5 și înregistrată cu ajutorul ionometrului universal ЭВ-74.

Soluțiile s-au amestecat permanent timp de 5, 10, 20, 40, 60 minute cu agitatorul magnetic. După tratarea catalitică cu reagentul Fenton soluțiile se decolorau și în ele s-a determinat concentrația remanentă a colorantului PA prin măsurarea densității optice la lungimea de undă de 490 nm. Paralel cu concentrația remanentă a colorantului PA s-a determinat și CCO după metoda cu bicromat de potasiu [23]. Apoi probele cu soluțiile model, după oxidarea lor catalitică la temperatura de 20°C, se fierbeau timp de 5, 10, 15 și 30 minute și după răcire s-a determinat din nou în toate probele CCO.

În baza rezultatelor obținute s-a calculat efectul de decolorare (E.decol.%) și gradul de mineralizare (Gr.min.%) a colorantului PA la diferite condiții de oxidare catalitică cu ajutorul apei oxigenate în prezența ionilor de fier(II).

Rezultate și discuții

Din datele experimentale și cele calculate, prezentate în Tabelul 1, rezultă că efectul de decolorare a colorantului portocaliu activ (PA) cu ajutorul apei oxigenate în prezența ionilor de fier(II) (reagentul Fenton) depinde de concentrația inițială a fierului(II) și, la mărirea acestuia, efectul de decolorare se mărește la același timp de tratare (5 minute) de la 68,8 până la 96,8%. Mărind concentrația ionilor de fier(II) se poate micșora timpul de oxidare catalitică a colorantului PA cu ajutorul apei oxigenate, obținând același efect de decolorare (Fig.2), din care rezultă, că pentru fiecare concentrație a ionilor de fier(II) este necesar un timp maxim de oxidare catalitică a colorantului PA, care duce la un efect maxim de decolorare pentru condițiile date. Cu mărirea în continuare a timpului de oxidare a colorantului, efectul de decolorare se schimbă neesențial. De exemplu, cu mărirea timpului de oxidare de la 1 oră la 2 ore (pentru $C_{Fe^{2+}} = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l) efectul de decolorare se mărește numai cu 2,58%, iar la concentrația fierului(II) de $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l efectul de decolorare se mărește numai cu 0,4%. Prin urmare, mărirea timpului de oxidare catalitică față de cel maxim nu duce la creșterea esențială a efectului de decolorare a colorantului PA.

Tabelul 1

Dependența efectului de decolorare a colorantului PA de timpul tratării și concentrația ionilor de fier(II)
 $[PA]_0 = 50,25$ mg/l, pH = 2,5, $[H_2O_2]_0 = 0,0035$ mol/l

| Nr. d/o | T, min. | $[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4}$ mol/l | | $[Fe^{2+}] = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l | | $[Fe^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l | | $[Fe^{2+}] = 7 \cdot 10^{-4}$ mol/l | |
|---------|---------|-------------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------|-------------------------------------|-------------|
| | | [PA], mg/l | E.decol., % | [PA], mg/l | E.decol., % | [PA], mg/l | E.decol., % | [PA], mg/l | E.decol., % |
| 1 | 0 | 50,25 | 0 | 50,25 | 0 | 50,25 | 0 | 50,25 | 0 |
| 2 | 1 | 21,88 | 56,46 | 18,06 | 64,05 | 14,46 | 71,22 | 10,07 | 79,96 |
| 3 | 2 | 20,30 | 59,60 | 15,38 | 69,40 | 8,60 | 82,88 | 4,15 | 91,74 |
| 4 | 3 | 17,68 | 64,81 | 13,43 | 73,27 | 6,99 | 86,08 | 2,77 | 94,49 |
| 5 | 4 | 16,91 | 66,34 | 12,49 | 75,15 | 6,09 | 87,88 | 1,96 | 96,10 |
| 6 | 5 | 15,68 | 68,80 | 11,31 | 77,50 | 5,21 | 89,62 | 1,62 | 96,78 |
| 7 | 15 | 10,89 | 78,32 | 6,34 | 87,39 | 2,38 | 95,27 | 1,39 | 97,23 |
| 8 | 25 | 6,75 | 86,57 | 3,18 | 93,66 | 1,62 | 96,78 | 0,95 | 98,11 |
| 9 | 35 | 3,32 | 93,40 | 2,31 | 95,41 | 1,07 | 97,87 | 0,63 | 98,75 |
| 10 | 45 | 2,61 | 94,80 | 1,57 | 96,87 | 0,75 | 98,51 | 0,91 | 98,19 |
| 11 | 60 | 2,05 | 95,92 | 0,91 | 98,19 | 0,75 | 98,51 | 1,34 | 97,33 |
| 12 | 120 | 0,80 | 98,40 | 0,71 | 98,59 | 0,63 | 98,75 | 0,62 | 98,78 |

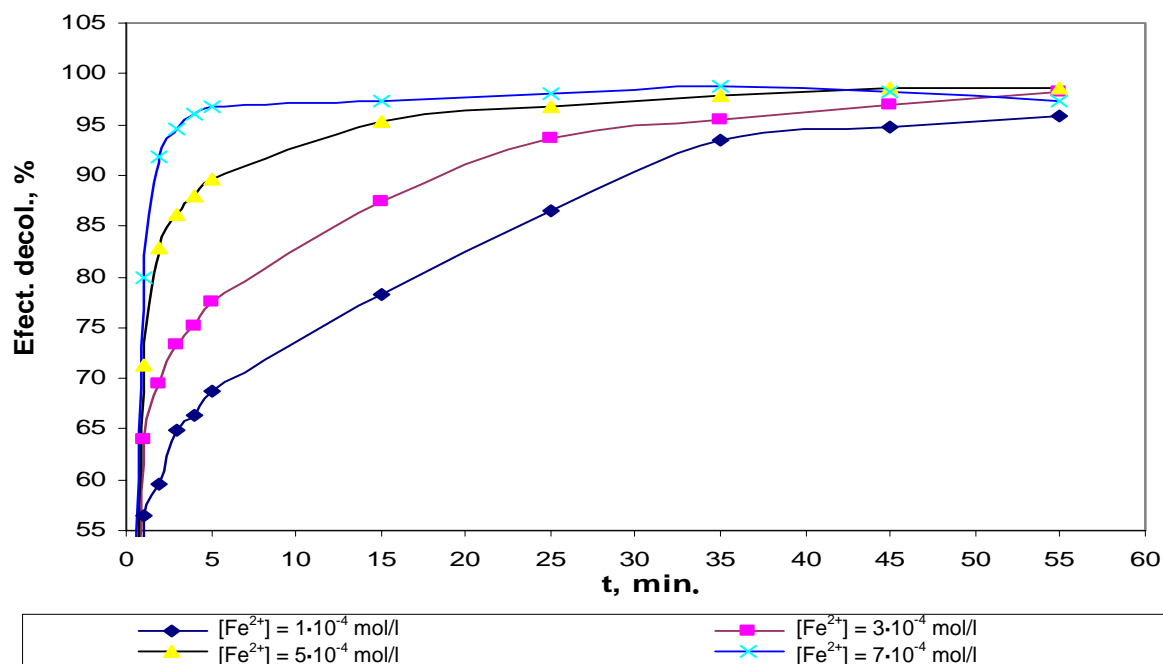


Fig.2. Dependenta efectului de decolorare (in %) a colorantului PA de timpul de tratare la diferite concentratii de Fe²⁺; lungimea de undă 490 nm, pH = 2,5, [H₂O₂]₀ = 0,0035 mol/l, [PA]₀ = 50 mg/l.

Însă, procesul de decolorare indică faptul că oxidarea catalitică a colorantului PA a avut loc la nivelul grupelor funcționale [24]. Procesul de oxidare avansată cu formarea de CO₂ și H₂O, precum și a unor compuși intermediari, se realizează cu mult mai greu. Formarea compușilor de CO₂ și H₂O duce la o mineralizare a moleculelor de colorant [2].

În continuare a fost cercetat procesul de mineralizare a colorantului PA în funcție de concentrația ionilor de fier(II) la o oxidare cu apă oxigenată prin agitare timp de 60 minute. Rezultatele mineralizării colorantului prin oxidarea lui catalitică cu reagentul Fenton au fost analizate după determinările CCO a probei inițiale și cele după oxidare (Tab.2).

Tabelul 2

**Dependenta gradului de mineralizare a colorantului PA de timpul de fierbere la diferite concentratii de Fe(II).
Timpul de oxidare a PA = 60 min., pH = 2,5, [H₂O₂]₀ = 0,0035 mol/l, CCO_{init.} = 20 mg/l**

| Nr. d/o | T, min. | [Fe ²⁺] = 1·10 ⁻⁴ mol/l | | [Fe ²⁺] = 3·10 ⁻⁴ mol/l | | [Fe ²⁺] = 5·10 ⁻⁴ mol/l | | [Fe ²⁺] = 7·10 ⁻⁴ mol/l | |
|---------|---------|--|------------|--|------------|--|------------|--|------------|
| | | CCO _{rem.} , mg/l | Gr.min., % | CCO _{rem.} , mg/l | Gr.min., % | CCO _{rem.} , mg/l | Gr.min., % | CCO _{rem.} , mg/l | Gr.min., % |
| 1 | 0 | 11,25 | 43,75 | 9,06 | 54,7 | 9,0 | 55,0 | 7,5 | 62,5 |
| 2 | 5 | 3,12 | 84,4 | 2,5 | 87,5 | 0,625 | 96,87 | 0,625 | 96,87 |
| 3 | 15 | 1,87 | 90,65 | 1,56 | 92,2 | 0,625 | 96,87 | 0,625 | 96,87 |
| 4 | 30 | 0,94 | 95,3 | 0,83 | 95,85 | 0,625 | 96,87 | 0,625 | 96,87 |

Din datele prezentate în Tabelul 2 rezultă că gradul de mineralizare a colorantului PA se mărește de la 43,7 până la 62,5% la mărirea concentrației fierului(II) de 7 ori (de la 1·10⁻⁴ mol/l până la 7·10⁻⁴ mol/l) la temperatura soluției model de 20°C. La fierberea soluțiilor după agitarea lor timp de 60 minute, s-a stabilit că gradul de mineralizare a colorantului PA crește până la 90-95% (la fierberea timp de 15-30 minute) – pentru concentrația fierului(II) de 1·10⁻⁴–3·10⁻⁴ mol/l, și până la 97% (la fierberea soluțiilor timp de 5 minute) – pentru concentrația fierului(II) de 5·10⁻⁴–7·10⁻⁴ mol/l.

S-a studiat și dependența gradului de mineralizare a colorantului PA în funcție de timpul fierberii soluțiilor modelate la concentrația maximă a ionilor de fier(II) [Fe²⁺]₀ = 7·10⁻⁴ mol/l la diferite concentrații ale apei oxigenate, după o oxidare catalitică prealabilă timp de 5 minute la o amestecare permanentă (Tab.3).

Tabelul 3

**Dependența gradului de mineralizare a colorantului PA
de timpul fierberii la diferite concentrații ale apei oxigenate
CCO_{iniț.} = 20,0 mg/l, pH = 2,5, [Fe²⁺]₀ = 7·10⁻⁴ mol/l**

| Nr. d/o | T, min. | [H ₂ O ₂] ₀ = 0,0021 mol/l | | [H ₂ O ₂] ₀ = 0,0028 mol/l | | [H ₂ O ₂] ₀ = 0,0035 mol/l | |
|---------|---------|--|------------|--|------------|--|------------|
| | | CCO _{rem.} , mg/l | Gr.min., % | CCO _{rem.} , mg/l | Gr.min., % | CCO _{rem.} , mg/l | Gr.min., % |
| 1 | 2,5 | 1,25 | 93,75 | 1,25 | 93,75 | 1,25 | 93,75 |
| 2 | 5,0 | 0,625 | 96,87 | 0,625 | 96,87 | 0,625 | 96,87 |
| 3 | 10,0 | 0,625 | 96,87 | 0,625 | 96,87 | 0,625 | 96,87 |

Din datele prezentate în Tabelul 3 rezultă că gradul de mineralizare depinde de timpul de fierbere a soluțiilor, care deja au fost oxidate catalitic timp de 5 minute la o agitare permanentă. La o fierbere a soluțiilor timp de 5 minute s-a produs o mineralizare maximă de 96,87%.

Prin urmare, s-a stabilit că la fierberea soluțiilor timp de 5 minute se poate ajunge la o mineralizare de 97% (Tab.3) pentru concentrația inițială a colorantului PA de 50 mg/l. De aceea, în continuare, toate probele au fost fierte timp de 5 minute.

Apoi a fost studiat procesul de mineralizare a colorantului PA în funcție de concentrația apei oxigenate și timpul tratării la concentrația maximă a ionilor de fier(II) [Fe²⁺]₀ = 7·10⁻⁴ mol/l la temperatura de 20°C și la fierberea probelor timp de 5 minute după oxidarea lor catalitică (Tab.4).

Tabelul 4

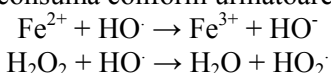
**Dependența gradului de mineralizare a colorantului PA de timpul tratării și concentrației apei oxigenate
CCO_{iniț.} = 20 mg/l, [Fe²⁺]₀ = 7·10⁻⁴ mol/l, pH = 2,5**

| Nr. d/o | T. agit., min. | Fără fierbere | | Cu fierbere | |
|--|----------------|----------------------------|------------|----------------------------|------------|
| | | CCO _{rem.} , mg/l | Gr.min., % | CCO _{rem.} , mg/l | Gr.min., % |
| [H ₂ O ₂] ₀ = 0,0014 mol/l | | | | | |
| 1 | 5 | 6,250 | 68,75 | 0,625 | 96,87 |
| 2 | 10 | 4,375 | 78,12 | 0,625 | 96,87 |
| 3 | 20 | 3,125 | 84,37 | 0,625 | 96,87 |
| 4 | 40 | 3,125 | 84,37 | 0,625 | 96,87 |
| [H ₂ O ₂] ₀ = 0,0021 mol/l | | | | | |
| 1 | 5 | 7,500 | 62,50 | 0,625 | 96,87 |
| 2 | 10 | 6,250 | 68,75 | 0,625 | 96,87 |
| 3 | 20 | 5,625 | 71,87 | 1,250 | 93,75 |
| 4 | 40 | 4,375 | 78,12 | 1,250 | 93,75 |
| [H ₂ O ₂] ₀ = 0,0028 mol/l | | | | | |
| 1 | 5 | 8,750 | 56,25 | 0,625 | 96,87 |
| 2 | 10 | 7,500 | 62,50 | 0,625 | 96,87 |
| 3 | 20 | 6,35 | 68,25 | 0,625 | 96,87 |
| 4 | 40 | 5,75 | 71,25 | 0,625 | 96,87 |
| [H ₂ O ₂] ₀ = 0,0035 mol/l | | | | | |
| 1 | 5 | 9,375 | 53,12 | 0,625 | 96,87 |
| 2 | 10 | 8,750 | 56,25 | 0,625 | 96,87 |
| 3 | 20 | 7,500 | 62,50 | 0,625 | 96,87 |
| 4 | 40 | 7,200 | 64,00 | 0,625 | 96,87 |

Din datele prezentate în Tabelul 4 rezultă că cu mărirea timpului de oxidare catalitică a colorantului PA cu apă oxigenată de la 5 la 40 minute gradul de mineralizare se mărește de la 68,75 până la 84,37%. Gradul

de mineralizare se mărește cel mai mult în primele 5-10 minute, efectul fiind de 68,75-78,12%. Cu mărirea în continuare a timpului de oxidare (de la 10 la 20 minute) gradul de mineralizare se mărește doar cu 6,25% (de la 78,12 până la 84,37%). Mărirea în continuare a timpului de oxidare nu schimbă gradul de mineralizare a colorantului PA la oxidarea lui catalitică cu apă oxigenată. Prin urmare, cel mai eficient se oxidează și se mineralizează colorantul PA în primele 5-10 minute în prezența fierului(II) cu $[Fe^{2+}]_0 = 7 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Gradul de mineralizare maximal se stabilește la 10 minute de tratare, fiindcă după valoarea medie a CCO a soluțiilor epurate ele corespund standardelor prevăzute pentru evacuarea apelor reziduale epurate în bazinele acvatice.

Cu mărirea concentrației apei oxigenate se observă o micșorare a gradului de mineralizare a colorantului PA. Această micșorare poate fi cauzată de faptul că în soluția model apare un exces de apă oxigenată și, ca rezultat, o parte din radicalii hidroxil se consumă conform următoarelor ecuații [25]:



Pentru comparație s-a calculat și efectul de decolorare a soluțiilor cu colorantul PA (concentrația inițială a PA este de 50 mg/l) la aceleași concentrații ale apei oxigenate și în prezența ionilor de fier(II) cu concentrația constantă pentru toate probele de $7 \cdot 10^{-4}$ mol/l, în funcție de timpul oxidării catalitice, și s-a stabilit că efectul de decolorare a soluțiilor date la fel se mărește cu mărirea concentrației apei oxigenate și trece prin maximum la concentrația ei de 0,003 mol/l. Astfel, se poate constata că și procesul de decolorare și de oxidare a colorantului PA la nivel de grupe funcționale depinde de concentrația oxidantului și are loc aceeași legitate ca și în cazul procesului de mineralizare a colorantului în aceleași condiții (Tab.5 și Fig.3).

Tabelul 5

Dependența efectului de decolorare a colorantului PA de timpul tratării și concentrația apei oxigenate
 $[PA]_0 = 50,24$ mg/l, $pH = 2,5$, $[Fe^{2+}]_0 = 7 \cdot 10^{-4}$ mol/l

| Nr. d/o | T, min. | $[H_2O_2]_0 = 0,0014$ mol/l | | $[H_2O_2]_0 = 0,0021$ mol/l | | $[H_2O_2]_0 = 0,0028$ mol/l | | $[H_2O_2]_0 = 0,0035$ mol/l | |
|---------|---------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|-----------------------------|-------------|
| | | [PA], mg/l | E.decol., % | [PA], mg/l | E.decol., % | [PA], mg/l | E.decol., % | [PA], mg/l | E.decol., % |
| 1 | 0 | 50,24 | 0 | 50,24 | 0 | 50,24 | 0 | 50,24 | 0 |
| 2 | 1 | 10,19 | 79,72 | 9,24 | 81,61 | 6,16 | 87,74 | 7,07 | 85,93 |
| 3 | 2 | 9,48 | 81,13 | 7,94 | 84,19 | 5,14 | 89,77 | 5,17 | 89,71 |
| 4 | 3 | 8,85 | 82,38 | 3,91 | 92,22 | 4,62 | 90,80 | 4,94 | 90,17 |
| 5 | 4 | 8,81 | 82,46 | 1,82 | 96,38 | 4,23 | 91,58 | 4,62 | 90,88 |
| 6 | 5 | 8,81 | 82,46 | 1,50 | 97,01 | 3,48 | 93,07 | 4,15 | 91,74 |
| 7 | 10 | 5,77 | 88,51 | 1,30 | 97,41 | 2,33 | 95,36 | 3,48 | 93,07 |
| 8 | 20 | 4,19 | 91,66 | 1,26 | 97,49 | 1,82 | 96,38 | 1,74 | 91,54 |
| 9 | 30 | 2,38 | 95,26 | 0,51 | 98,98 | 1,03 | 97,95 | 0,79 | 98,43 |
| 10 | 40 | 2,05 | 95,92 | 0,20 | 99,60 | 0,59 | 98,82 | 0,51 | 98,98 |
| 11 | 50 | 0,95 | 98,11 | 0,16 | 99,68 | 0,36 | 99,28 | 0,36 | 99,28 |
| 12 | 60 | 0,63 | 98,75 | 0,16 | 99,68 | 0,12 | 99,76 | 0,28 | 99,44 |

Eficacitatea procesului de oxidare catalitică și de mineralizare a colorantului PA se mărește la fierberea ulterioară a soluțiilor tratate timp de 5 minute.

S-a constatat că la fierberea soluțiilor după tratarea lor catalitică cu apă oxigenată are loc o micșorare bruscă a CCO (gradul de mineralizare fiind maxim de 96,87%) pentru toate probele de soluții modelate și care nu depinde de timpul oxidării catalitice și de concentrația inițială a apei oxigenate (Tab.4). Aceasta indică faptul că după o fierbere a soluțiilor timp de 5 minute eficacitatea procesului de oxidare și de mineralizare a colorantului este maximă.

Astfel, se poate constata că gradul de mineralizare a colorantului PA sub acțiunea reagentului Fenton se mărește la maximum (97%) în timpul fierberii ulterioare a soluțiilor cu apă oxigenată după 5 minute de agitare. Dar, pentru concentrația inițială a colorantului de 50 mg/l se poate atinge un grad de mineralizare admisibil fără fierberea ulterioară a soluțiilor, doar la o oxidare catalitică timp de 10 minute cu apa oxigenată în prezența ionilor de fier(II), care permite a evacua aceste ape în bazinele acvatice, fără o prelucrare ulterioară a lor.

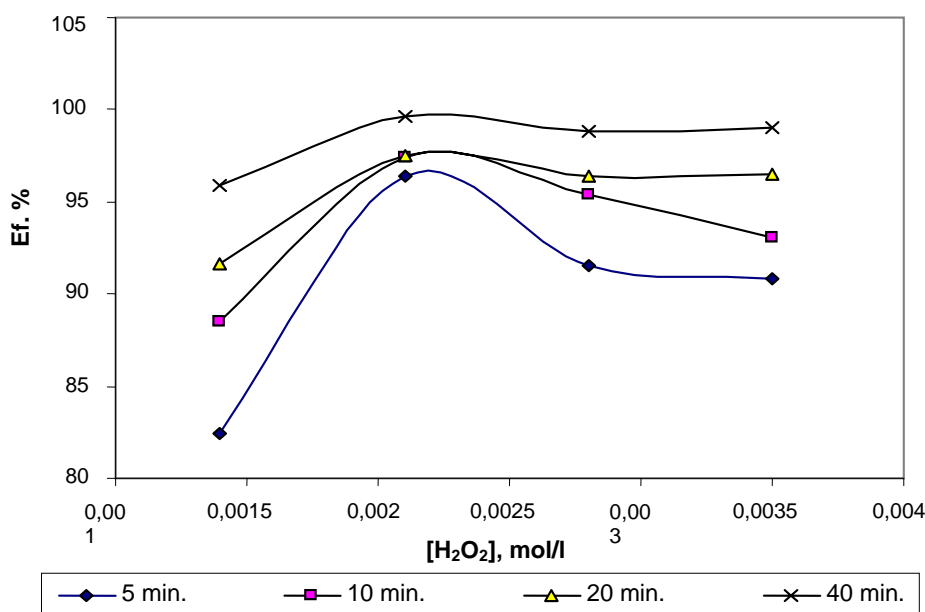


Fig.3. Dependența efectului de decolorare a colorantului PA în funcție de concentrația H_2O_2 la diferit timp de tratare, $\lambda = 490$ nm, $[PA] = 50$ mg/l, $pH = 2,5$, $Fe^{2+} = 7 \cdot 10^{-4}$ mol/l

Pentru a estima cum decurge procesul de oxidare a PA la concentrații mai mari, în continuare a fost studiată dependența procesului de oxidare catalitică cu apă oxigenată a colorantului PA în funcție de concentrația lui inițială, deoarece astfel de concentrații mărite se întâlnesc mai des în apele reziduale din industria textilă. Rezultatele cu privire la gradul de mineralizare a colorantului la concentrația de 100 și 150 mg/l sunt prezentate în Tabelul 6, din care rezultă că, cu mărirea concentrației inițiale a colorantului PA, gradul de mineralizare se micșorează în primele minute de tratare (5-10 min.), iar cu mărirea timpului de tratare până la 20-40 minute gradul de mineralizare practic nu se schimbă. Însă, concentrația remanentă și CCO se mărește în cazul soluțiilor concentrate de colorant și nu corespunde standardului pentru evacuarea apelor epurate în bazinele acvatice. Se obține o apă epurată care corespunde standardelor numai după o fierbere ulterioară a probelor oxidate catalitic cu apă oxigenată.

Tabelul 6

Dependența gradului de mineralizare a colorantului PA de timpul tratării și concentrația lui inițială
 $[Fe^{2+}]_0 = 7 \cdot 10^{-4}$ mol/l, $pH = 2,5$

| Nr. d/o | T, agit., min. | Fără fierbere | | Cu fierbere, 5 minute | | Cu fierbere, 10 minute | |
|---|----------------|----------------------------|------------|----------------------------|------------|----------------------------|------------|
| | | CCO _{rem.} , mg/l | Gr.min., % | CCO _{rem.} , mg/l | Gr.min., % | CCO _{rem.} , mg/l | Gr.min., % |
| CCO _{init.} = 20 mg/l; $[H_2O_2]_0 = 0,0014$ mol/l | | | | | | | |
| 1 | 5 | 6,250 | 68,75 | 0,625 | 96,87 | 0,625 | 96,87 |
| 2 | 10 | 4,375 | 78,12 | 0,625 | 96,87 | 0,625 | 96,87 |
| 3 | 20 | 3,125 | 84,37 | 0,625 | 96,87 | 0,625 | 96,87 |
| 4 | 40 | 3,125 | 84,37 | 0,625 | 96,87 | 0,625 | 96,87 |
| CCO _{init.} = 47,5 mg/l; $[H_2O_2]_0 = 0,0028$ mol/l | | | | | | | |
| 1 | 5 | 11,250 | 76,31 | 6,250 | 86,84 | 5,000 | 89,47 |
| 2 | 10 | 11,250 | 76,31 | 5,000 | 89,47 | 5,000 | 89,47 |
| 3 | 20 | 10,625 | 77,63 | 5,625 | 88,16 | 4,375 | 90,79 |
| 4 | 40 | 10,000 | 78,95 | 5,00 | 89,47 | 4,375 | 90,79 |
| CCO _{init.} = 75,0 mg/l; $[H_2O_2]_0 = 0,0045$ mol/l | | | | | | | |
| 1 | 5 | 35,000 | 53,33 | 15,000 | 80,00 | 8,125 | 89,17 |
| 2 | 10 | 21,250 | 71,67 | 7,500 | 90,00 | 5,625 | 92,50 |
| 3 | 20 | 12,500 | 83,33 | 5,625 | 92,50 | 5,000 | 93,33 |
| 4 | 40 | 11,875 | 84,17 | 5,000 | 93,33 | 5,000 | 93,33 |

Concluzii

1. S-a stabilit că în sistemul model de oxidare a colorantului PA cu reagentul Fenton odată cu mărirea concentrației apei oxigenate de la 0,0014 mol/l până la 0,0035 mol/l efectul de decolorare trece printr-un maximum (la $[H_2O_2]_0 = 0,0035$ mol/l) și atinge valoarea de 97,4-99,6%.

2. Gradul de mineralizare a colorantului PA în procesul oxidării catalitice devine egal cu 78,0-84,4% la concentrația apei oxigenate de 0,0014 mol/l și se mărește esențial (până la 96,8%) la fierberea soluțiilor timp de 5 minute după oxidarea lor catalitică în prealabil timp de 5 minute pentru concentrația inițială a colorantului de 50 mg/l.

3. S-a constatat că la mărirea concentrației colorantului PA în procesul oxidării catalitice a soluțiilor model se mărește concentrația lui remanentă și CCO. Pentru obținerea unei ape epurate, care corespunde normelor sanitare, este necesară o fierbere ulterioară a soluțiilor timp de 5 minute.

Referințe:

1. Libra J.A., Borchert M., Banit S. Competition strategies for the decolorization of a textile – reactive dyes with the white-rot fungi *Trametes versicolor* under non-sterile conditions // *Biotechnol. Bioeng.* - 2003. - No82 (6). - P.736-744.
2. Adel Al-Kdasi, Azni Idris, Katayon Saed, Chuah Teong Guan. Treatment of textile wastewater advanced oxidation processes // *Global Nest.* - 2004. - Vol.6. - No3. - P.222-230.
3. Klimiuk E., Kowska U.F., Libeck B. Coagulation of wastewater containing reactive dyes with the use of Polyaluminium chloride (PAC) // *Polish. Journal of Environmental Studies.* - 1999. - Vol.8. - No2. - P.81-88.
4. Process for removing organic and inorganic contaminants from refinery wastewater streams employing ultrafiltration and reverse osmosis. Pat. 6054050 CIIA. MKИ⁷ B01Д 61/58. Texaco Inc. Dyke Charles. A. N. 09/120089. Publicat la 25.04.2000.
5. Lupașcu T. Cărbuni activi din materii prime vegetale. - Chișinău: Știința, 2004. - 223 p.
6. Vigneswaran S., Chaudhary D.S., Ngo H.H., Shim W.G., Moon H. Application of a PAC- membrane hybrid system for removal of organics from secondary sewage effluent. Experiments and modelling // *Separ. Sci and Technol.* - 2003. - Vol.38. - No10. - P.2183-2199.
7. Alaton Idil Arslan, Balcioglu Isil Akmehtmet, Bahnemann Detlef W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O_3 , H_2O_2 /UV-C and TiO_2 /UV-A processes // *Water Research.* - 2002. - Vol.36. - No5. - P.1143-1154.
8. Roessler A., Crettenand D., Dossenbach O. and Rys P. Electrochemical reduction of indigo in fixed and fluidized beds of graphite granules // *Journal of Applied Electrochemistry.* - 2003. - Vol.33. - P.901-908.
9. Cordova Roza Ev., Simionatto El., Souza Sierra M.M., Bertoli Sl. // *Environ Toxicol. Chem.* - 2001. - Vol.20. - No4. - P.839-845.
10. Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Santosh N.K., Salvatore D. and Marco D. De Faveri. Electrochemical oxidation of Dyeing Baths bearing disperse dyes // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000. - Vol.39. - P.3241-3248.
11. By N., Mohan N., Balasubramanian and Subramanian V. Electrochemical treatment of simulated textile effluent // *Chem. Eng. Technol.* - 2001. - Vol.24. - No7. - P.749-753.
12. Dogan Dogan and Haluk Turkdemir. Electrochemical oxidation of textile dye indigo // *J. Chem. Tehnol. Biotechnol.* - 2005. - Vol.80. - P.916-923.
13. Stanislaw L., Monika S. and Renata Z. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes // *Journal of Biotechnology.* - 2001. - Vol.89. - P.175-184.
14. Carey J.H. An introduction to advanced oxidation processes for destruction of organics in wastewater // *Water Poll. Res. (J.Canado).* - 1992. - Vol.27. - No1. - P.163-169.
15. Galindo C and Kult A. UV- H_2O_2 oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study. *Dyes and Pigments.* - 1998. - Vol.40. - P.27-35.
16. Nilsun H.J. „Critica” effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation // *Water Research.* - 1999. - Vol.33. - P.1080-1084.
17. Arslan I.A. and Isil A.B. Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O_3 , H_2O_2 /UV-C and their sequential application // *Chemical Tehnology and Biotechnology.* - 2001. - Vol.76. - P.53-60.
18. Arslan I.A. and Isil A.B. The effect of pre-ozonation on the H_2O_2 /UV-C treatment of raw and biologically pretreated textile industry wastewater. *Water Science and Technology.* - 2002. - Vol.45. - P.297-304.
19. Glaze W.H. Kang J.W. Advanced oxidation processes: Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with. Ozone and hydrogen peroxide in semibatch reactor // *Industrial Engineering Chemical Research.* - 1989. - Vol.28. - P.1580-1587.

20. Arslan I., Isil A., Buhkanen I.A. Advanced oxidation of synthetic dyehouse effluents by O₃, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/UV processes // *Environmental Technology*. - 1999. - Vol.20. - P.921-931.
21. Ehd N., Leshem; David S.Pines, A.M. ASCE; Sarina J.Ergas, P.E. and David A. Reckhow. Electrochemical oxidation and ozonation for textile wastewater reuse // *Journal of environmental engineering*. - 2006. - Vol.32. - No3. - P.324-330.
22. Tanja K., Alenka M.L.M. and Darinko B.V. Comparison of H₂O₂/UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes // *Dyes and Pigments*. - 2003. - Vol.58. - P.245-252.
23. Лурье Л. Унифицированные методы анализа вод. - Москва, 1968.
24. Mariana N., Ilie S., Ayfer Y. and Antonius K. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by UV/ H₂O₂ oxidation // *Dyes and Pigments*. - 2002. - Vol.53. - P.93-99.
25. Bistrop D.E. Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewater. // *Ind. Eng. Chem.* - 1968. - Vol.7. - No1. - P.67-72.

Prezentat la 07.04.2008