

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

Vera MATVEEVICI, Gheorghe DUCA, Maria GONȚA, Tatiana ISAC, Larisa MOCANU

Catedra Chimie Industrială și Ecologică

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

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

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

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

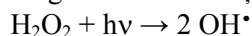
Introducere

Epurarea apelor reziduale textile este o problemă majoră ce ține de mediul ambiant, care rămâne nerezolvată, cauza fiind că majoritatea coloranților textili sunt destul de toxici și nebiodegradabili. În practică sunt aplicate metode tradiționale nedistructive, ca: ultrafiltrarea, osmosa inversă, schimbul de ioni, adsorbția pe diferiți adsorbenți, coagularea cu coagulanții de aluminiu sau fier. Aceste metode fizico-chimice duc la transferul coloranților organici din apă pe matricea solidă și cer aplicarea inevitabilă a regenerării și posttratării rămășițelor solide sau lichide, care se formează în procesul de epurare [1].

Însă, aplicarea coagulanților mai rămâne a fi acceptată, motivul fiind că apele reziduale textile conțin diferite resturi de fibre și scame, care conferă apei turbiditatea și care poate fi înlăturată mai eficient prin metoda de coagulare cu aplicarea coagulanților [2]. În prezent, continuă cercetările științifice ce țin de aplicarea clorurii de polialuminiu, care adsorbe coloranții pe suprafața particulelor coloidale formate, în scopul optimizării procesului de adsorbție a coloranților textili în funcție de turbiditatea apelor reziduale și ca o etapă inevitabilă de pretratare a lor [3].

În schimbul metodelor tradiționale, savanții din diferite țări studiază și aplică metodele de oxidare avansată cu aplicarea oxidanților (O_3 , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, $Fe^{2+}/H_2/O_2$), care duc la degradarea poluanților organici nebiodegradabili, inclusiv a coloranților textili [4-7]. Metodele de oxidare avansată sunt bazate pe generarea radicalilor OH^{\bullet} liberi, care sunt foarte reactivi și au o putere mare de oxidare (potențialul de oxidare fiind de 2,8 V). Producerea acestor radicali din oxidanții indicați (O_3 sau H_2O_2) are loc prin descompunerea lor sub influența catalizatorilor (Fe^{2+} , care, împreună cu H_2O_2 , formează reagentul Fenton) sau la iradierea cu raze UV. Aceste cercetări sunt în atenția savanților și s-a constatat că metodele respective diminuează eficient intensitatea culorii și conținutul organic al coloranților textili din apele reziduale.

Cercetătorii [8] au demonstrat că viteza de fotoliză a apei oxigenate depinde de transparenta soluțiilor și apelor reziduale, de aceea, pentru oxidarea coloranților din apele reziduale cu concentrații mari metoda de tratare cu H_2O_2/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:

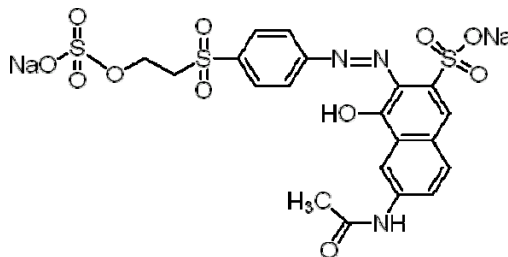


În legătură cu cele expuse prezintă interes cercetarea procesului de diminuare a concentrației coloranților textili prin aplicarea metodelor combinate de tratare la prima etapă cu coagulanți, urmată de oxidarea coloranților textili remanenți cu ajutorul peroxidului de hidrogen, catalizat de ionii de fier(II) sau de razele UV.

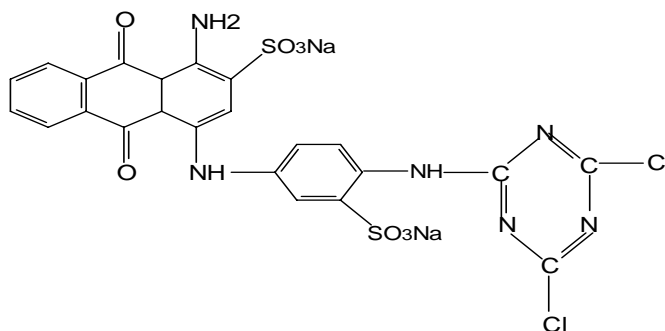
În acest scop, în prezenta lucrare a fost studiat procesul de diminuare a concentrației coloranților activi din soluțiile model prin aplicarea metodei combinate de coagulare cu coagulantul de aluminiu și de oxidare catalitică a coloranților remanenți cu ajutorul peroxidului de hidrogen, catalizat de ionii de fier(II), razele UV sau de ambii, în funcție de natura și concentrația inițială a coloranților, concentrația ionilor de fier(II), a peroxidului de hidrogen și timpul de oxidare catalitică.

Partea experimentală

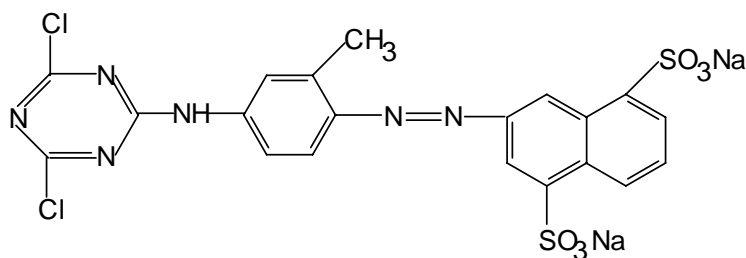
Toate cercetările au fost efectuate în sistemele model, preparate în baza coloranților activi: portocaliu activ (PA), albastru activ (AA), roșu activ (RA) și galben auriu activ (GAA) dizolvați în apa distilată, a căror concentrație inițială varia în limitele de la 50 mg/l până la 200 mg/l (Fig.1).



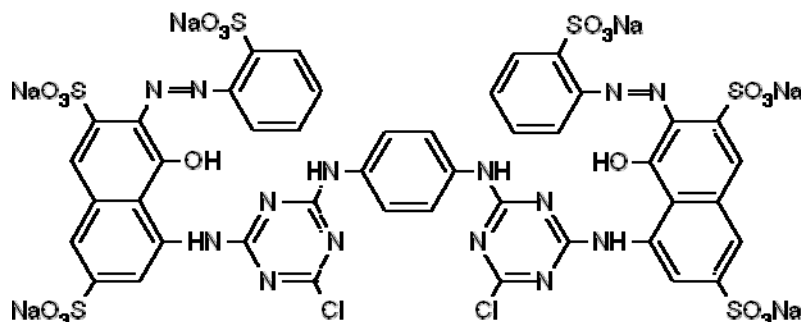
Structura chimică a colorantului portocaliu activ 16.(PA): $\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$ $M = 605 \text{ g/mol}$



Structura chimică a colorantului albastru activ (AA): $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$ $M = 681 \text{ g/mol}$



Structura chimică a colorantului galben auriu activ (GAA): $\lambda_{\max} = 370 \text{ nm}$ $M = 613 \text{ g/mol}$



Structura chimică a colorantului roșu activ (RA): $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$ $M = 1381 \text{ g/mol}$

Fig.1. Structura chimică a coloranților activi.

Concentrația coloranților activi PA, AA, RA și GAA a fost determinată din curba de calibrare după densitățile optice ale soluțiilor modelate la lungimea de undă respectivă, folosind spectrofotometrul CФ-46.

Tratarea chimică cu ajutorul coagulantului de aluminiu (metoda chimică) s-a efectuat în felul următor: la un volum de 500 ml soluție modelată s-a adăugat un anumit volum de soluție de sulfat de aluminiu cu concentrația de 0,5 moli/l și s-a corectat valoarea pH-ului cu ajutorul soluției de NaOH în concentrație de 0,1 mol/l sau al soluției de HCl în concentrație la fel de 0,1 mol/l. Apoi, soluțiile amestecate se lăsau timp de 60 minute pentru coagulare și sedimentare, iar în soluția filtrată se determina concentrația remanentă a coloranților după densitățile optice. Tratarea electrochimică s-a efectuat conform metodei expuse în [9]. Valoarea pH-ului a fost înregistrată cu ajutorul ionometrului universal ЭВ -74.

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

Soluțiile s-au amestecat permanent timp de 5, 10, 20, 40, 60 minute cu agitatorul magnetic. După tratarea catalitică cu peroxidul de hidrogen soluțiile se decolorau și în ele s-a determinat concentrația remanentă a coloranților activi PA, AA, RA și GAA prin metoda spectrofotometrică. Paralel cu concentrația remanentă a coloranților PA, AA, RA și GAA s-a determinat și CCO prin metoda cu bicromat de potasiu [9].

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

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

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

Rezultate și discuții

A fost studiat procesul de diminuare a concentrației coloranților activi: AA, RA, PA și GAA prin combinarea metodelor de electrocoagulare și oxidarea catalitică cu ajutorul apei oxigenate în prezența ionilor de Fe(II) sau prin iradiere cu raze UV.

La prima etapă de tratare a fost studiat procesul de coagulare a coloranților activi, care se deosebesc după structura chimică și după numărul grupelor funcționale și polare. Procesul de coagulare și electrocoagulare s-a efectuat la valorile optime ale pH = 6,0-6,5, care au fost studiate și constatate anterior [10]. Rezultatele experimentale sunt prezentate în Tabelul 1 și în Figurile 2-3.

Tabelul 1

Diminuarea concentrației coloranților activi în funcție de concentrația ionilor de Al^{3+} la diferite concentrații inițiale ale coloranților. pH 6,0-6,5

Nr. d/o	$C_{o,col}$, mg/l	Metoda chimică			Metoda electrochimică		
		$C_{Al^{3+}}$, mg/l	$C_{rem.col}$, mg/l	E, %	$C_{Al^{3+}}$, mg/l	$C_{rem.col}$, mg/l	E, %
Colorantul AA							
1	50	1,08	24,2	51,6	1,08	20,0	60,0
2		2,16	17,0	66,0	3,24	20,0	60,0
3		3,24	5,70	88,6	4,32	9,3	85,4
4		4,32	3,20	93,6	5,4	6,4	87,2
5		5,4	2,10	95,8	6,48	2,9	94,2
1	100	7,56	53,0	47,0	4,32	78,0	22,0
2		8,64	48,0	52,0	5,40	55,0	45,0
3		10,80	34,5	65,5	6,48	31,3	68,5
4		11,88	12,0	88,0	7,56	22,1	77,9
5		12,96	8,0	92,0	8,64	3,3	96,7
1	200	11,88	90,0	55,0	5,40	90,0	55,0
2		15,12	88,0	56,0	6,48	55,0	72,5
3		16,20	86,0	57,0	7,56	25,2	87,4
4		17,28	79,5	60,2	8,64	10,2	94,9
5		24,2	54,3	72,8	9,72	2,7	98,65

Colorantul RA							
1	50	5,40	6,64	87,2	2,09	17,0	66,6
2		6,48	6,0	88,0	2,79	10,3	79,8
3		7,56	3,0	93,0	3,49	7,3	85,6
4		8,64	2,9	94,0	4,59	3,2	93,7
5		10,80	2,2	95,5	4,89	2,4	95,2
1	100	5,40	35,0	65,0	2,09	19,0	81,0
2		6,48	28,0	72,0	2,79	11,4	88,6
3		7,56	19,0	85,0	3,49	7,4	92,6
4		8,64	7,9	92,0	4,59	3,7	96,3
5		10,80	3,9	96,1	5,59	2,6	97,4
1	200	5,40	98,0	51,0	4,19	80,5	59,7
2		7,56	60,0	70,0	4,89	45,5	77,2
3		8,64	43,0	78,0	6,99	14,0	93,0
4		10,80	30,0	85,0	9,79	8,4	95,8
5		16,20	10,3	94,8	11,19	5,3	97,3
6		17,28	7,2	96,4	14,0	3,0	98,5
Colorantul GAA							
1	50	43,2	19,2	61,6	28,0	7,2	85,6
2		54,0	15,0	70,0	56,0	4,8	90,4
3		81,0	16,5	67,0	67,1	4,6	86,2
4		108,0	16,4	62,0	128,0	3,8	92,4
5		162,0	8,6	82,8	135,0	3,0	94,0
1	100	43,2	24,6	75,4	7,0	73,4	22,6
2		54,0	18,7	81,3	14,0	29,5	70,5
3		81,0	16,5	83,5	28,0	21,3	78,7
4		135,0	15,6	84,4	56,0	12,4	87,6
5		162,0	5,6	94,4	112,0	6,8	93,2
6		186,0	4,8	95,2	162,0	3,2	96,8
1	200	43,2	49,2	75,4	14,0	78,4	60,8
2		54,0	35,6	82,2	28,0	43,6	78,2
3		108,0	30,0	87,2	56,0	29,2	85,4
4		174,0	22,3	88,8	112,0	16,8	91,6
5		186,0	18,9	90,5	162,0	5,4	97,3
6		222,0	15,6	92,2	186,0	2,9	98,5
Colorantul PA							
1	50	27,0	49,0	2,0	8,39	42,5	16,0
2		32,0	49,0	2,0	13,98	42,0	15,0
3		37,0	48,0	7,6	19,58	41,0	18,0
4		43,2	46,9	9,8	27,97	40,5	19,0
5		48,6	42,5	18,2	33,57	40,0	20,0
6		54,0	40,0	23,0	39,17	39,0	21,0
1	100	27,0	95,0	5,0	28,0	93,0	7,0
2		32,0	93,0	7,0	33,6	98,1	8,2
3		37,0	92,5	7,5	39,17	89,2	10,8
4		43,2	90,0	10,0	41,95	83,6	16,4
5		48,6	85,6	14,4	50,34	79,3	20,7
6		54,0	80,0	20,0	58,73	75,0	25,0
1	200	54,0	190,0	5,0	54,0	186,0	7,0
2		108,0	182,0	9,0	108,0	172,0	14,0
3		162,0	151,6	24,2	162,0	146,0	27,0
4		216,0	121,4	39,3	216,0	117,0	41,5
5		270,0	102,4	48,8	270,0	98,5	50,7
6		290,0	89,3	55,3	290,0	75,0	62,5
		302,0	80,0	60,0	302,0	70,0	65,0

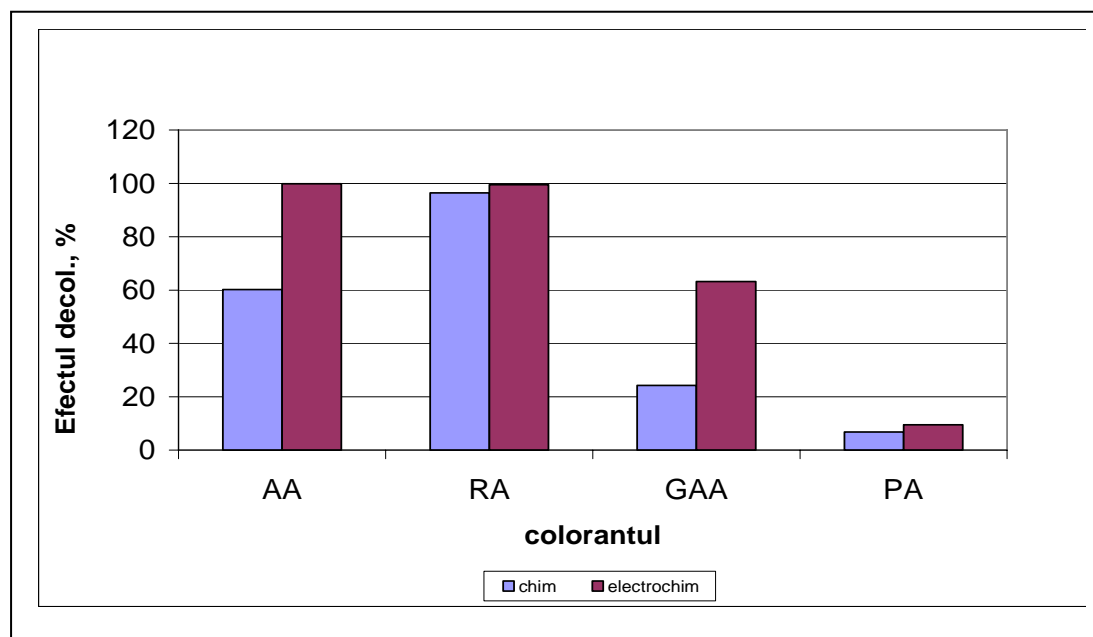


Fig.2. Dependența efectului de decolorare a coloranților activi la tratarea chimică și electrochimică cu coagulantul de aluminiu a soluțiilor model. C_0 (col.) = 200 mg/l.

Din datele prezentate în Tabelul 1 și în Figurile 2-3 rezultă că coloranții activi AA și RA, care conțin în molecula lor câte 1-2 grupe polare, datorită cărora are loc formarea particulelor asociate, se coagulează eficient și pot fi înlăturați cu ajutorul coagulantului de aluminiu până la norma sanitară (CCO = 5-8 mg O/l) numai în cazul concentrației inițiale a acestor coloranți până la 50 mg/l. Cu mărirea concentrației inițiale a coloranților AA și RA înlăturarea lor are loc cu consum mare de coagulant și nu se ajunge până la normele sanitare. La tratarea electrochimică a soluțiilor model în celula cu anodi solubili de aluminiu diminuarea concentrației coloranților activi (AA și RA) are loc până la normele sanitare pentru toate concentrațiile studiate și cu consum mai mic de coagulant, decât în cazul tratării chimice (Fig.2).

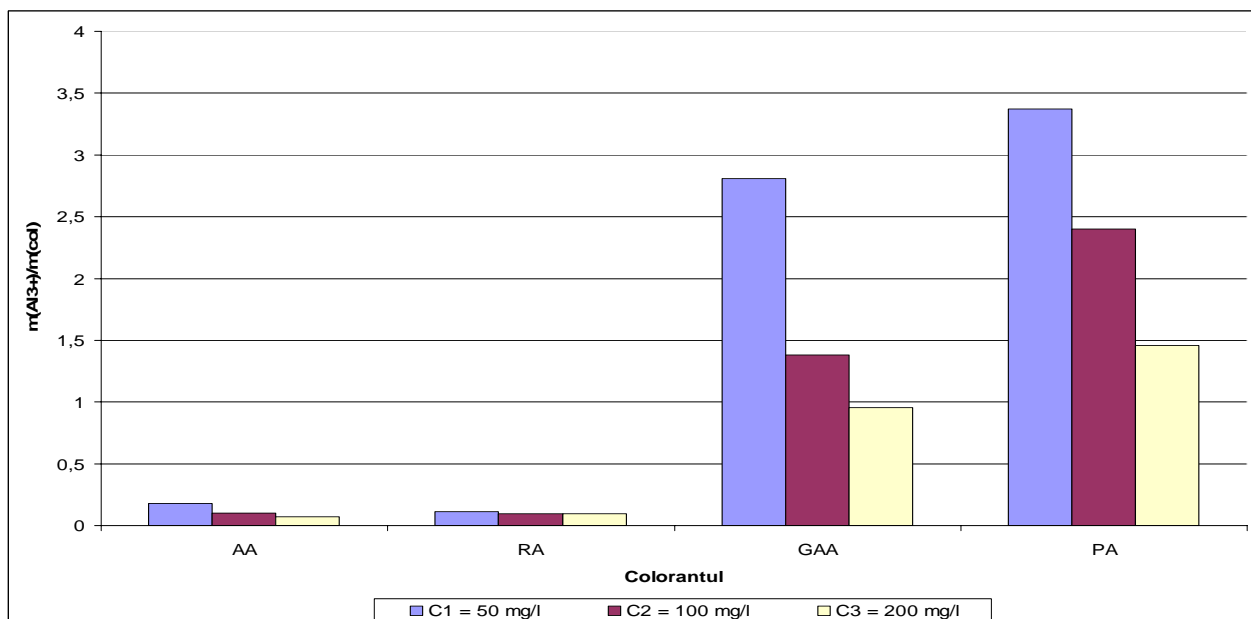


Fig.3. Dependența consumului specific de coagulant de aluminiu electrogenerat pentru diminuarea concentrației coloranților activi în funcție de concentrația lor inițială.

Aceasta se explică prin faptul că la obținerea coagulantului electrogenerat sarcina particulelor coloidale este mai mare, deoarece în cazul metodei chimice coagulantul de aluminiu, obținut la hidroliza sulfatului de aluminiu, adsorbe în stratul electric dublu o cantitate mai mare de anioni de SO_4^{2-} , astfel micșorând-se mai esențial sarcina pozitivă a particulei coloidale. Ca rezultat, efectul de decolorare a coloranților activi AA, RA devine mai mic, decât în cazul tratării electrochimice, unde nu se introduc suplimentar anioni de SO_4^{2-} (Fig.2).

Spre deosebire de coloranții activi AA și RA, coloranții activi GAA și PA, care practic nu asociază sau formează particule asociate foarte mici, se comportă diferit față de particulele coloidale de aluminiu și se înlătură din soluțiile model la un consum cu mult mai mare de coagulant de aluminiu (Fig.3), chiar și în cazul tratării electrochimice. Colorantul GAA se înlătură cu ajutorul coagulantului de aluminiu electrogenerat chiar și din soluții mai concentrate (inclusiv 200 mg/l), efectul de înlăturare fiind de 98,5%, iar colorantul PA se înlătură cu ajutorul coagulantului de aluminiu din soluțiile concentrate (200 mg/l) numai până la concentrația remanentă de 70-75 mg/l.

Pentru micșorarea cantității de coagulant și a concentrației remanente de coloranți până la normele sanitare s-au efectuat cercetări cu privire la oxidarea catalitică cu ajutorul apei oxigenate, care poate fi catalizată sau de ionii de fier(II), sau la iradierea cu raze UV.

În acest scop, electrocoagularea se realizează cu cantități mai mici de coagulant, până la concentrația remanentă a coloranților de 50-55 mg/l (pentru coloranții AA, RA și GAA) și până la 70-75 mg/l (pentru colorantul PA), apoi se sedimentează precipitatul format și în soluția filtrată se adaugă soluție de H_2O_2 și de Fe(II). Printr-o agitare permanentă s-a studiat procesul de decolorare a coloranților activi la oxidarea lor catalitică cu peroxidul de hidrogen în funcție de timpul oxidării, concentrația ionilor de Fe(II), a H_2O_2 și timpul de iradiere. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelele 2-4 și în Figurile 4-5.

Tabelul 2

**Dependența gradului de oxidare-mineralizare a coloranților activi de timpul oxidării catalitice și de concentrația ionilor de Fe(II). pH 2,5;
[H_2O_2]= $3 \cdot 10^{-3}$ mol/l; Co (col.) = 50 mg/l**

Nr. d/o	t, min.	Colorantul AA		Colorantul RA		Colorantul GAA		Colorantul PA	
		CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %
[Fe ²⁺] = $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l									
1	5	18,12	69,80	10,62	66,00	18,25	57,10	13,12	34,40
2	10	16,87	71,90	9,37	70,00	17,50	58,80	12,80	36,00
3	20	15,02	73,97	8,75	72,00	15,62	63,25	11,75	41,25
4	40	13,25	77,10	7,50	76,00	13,12	69,10	11,25	43,75
[Fe ²⁺] = $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l									
1	5	13,12	78,13	18,87	66,89	16,87	60,34	12,50	37,50
2	10	12,50	79,20	17,51	69,28	12,50	70,59	11,25	43,75
3	20	11,25	81,25	16,87	70,40	11,25	73,53	10,00	50,00
4	40	10,62	82,30	14,87	73,91	10,62	75,00	8,75	56,25
[Fe ²⁺] = $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l									
1	5	16,87	71,90	5,00	84,0	12,5	70,6	15,0	25,0
2	10	15,62	73,97	5,00	84,0	11,25	73,53	12,5	37,5
3	20	14,37	76,05	4,37	86,0	9,37	78,0	11,25	43,75
4	40	12,50	79,20	3,70	88,1	8,12	80,9	9,37	53,15
[Fe ²⁺] = $7 \cdot 10^{-4}$ mol/l									
1	5	20,62	65,63	5,00	84,00	13,10	68,94	16,87	15,65
2	10	16,87	71,90	4,37	86,00	11,25	73,53	15,62	21,25
3	20	13,75	72,10	3,75	88,00	10,62	75,00	13,75	31,25
4	40	11,87	80,22	3,12	90,00	8,12	80,90	12,50	37,50

Comparând rezultatele oxidării catalitice a coloranților PA, RA, GAA și AA, s-a observat că toți acești coloranți activi se oxidează cu ajutorul apei oxigenate la concentrația ionilor de fier(II) de $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l (Fig.4), iar coloranții PA, RA și GAA și la concentrația ionilor de fier(II) de $7 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

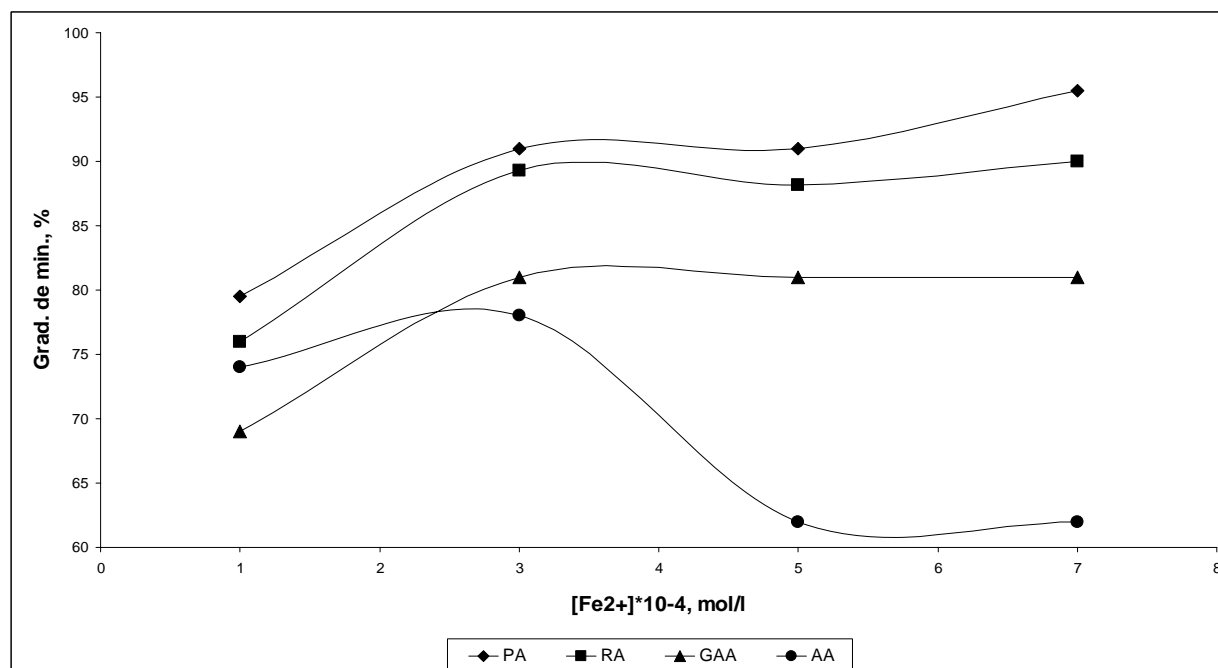


Fig.4. Dependenta gradului de oxidare - mineralizare a coloranților activi în funcție de concentrația ionilor de fier(II).
[H₂O₂] = 3·10⁻³ mol/l; pH = 2,0-2,5; t = 40 min.; C₀ (col.) = 50 mg/l.

Colorantul AA la mărirea concentrației ionilor de fier(II) în intervalul de la 3·10⁻⁴ mol/l până la 7·10⁻⁴ mol/l își micșorează gradul de oxidare și de mineralizare.

Gradul de oxidare și de mineralizare a coloranților indicați depinde și de concentrația apei oxigenate. Cu mărirea concentrației de la 1·10⁻³ mol/l până la 3·10⁻³ mol/l, gradul de oxidare și de mineralizare se mărește pentru coloranții PA, RA și AA, apoi, cu mărirea în continuare a concentrației apei oxigenate, se micșorează. Iar pentru colorantul GAA gradul de oxidare este cel mai mare la [H₂O₂] = 1·10⁻³ mol/l, apoi, cu mărirea în continuare a apei oxigenate, gradul de oxidare și mineralizare a colorantului GAA se micșorează (Fig.5).

Tabelul 3

Dependenta gradului de oxidare-mineralizare a coloranților activi de timpul oxidării catalitice și de concentrația apei oxigenate. pH 2,5; [Fe²⁺] = 3·10⁻⁴ mol/l; C₀ (col.) = 50 mg/l

Nr. d/o	t, min.	Colorantul AA		Colorantul RA		Colorantul GAA		Colorantul PA	
		CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %
[H ₂ O ₂] = 1·10 ⁻³ mol/l									
1	5	9,35	84,38	7,50	76,0	8,75	79,40	5,62	71,9
2	10	8,75	84,42	6,87	78,0	7,50	82,35	4,17	78,15
3	20	8,12	86,47	5,62	82,0	6,87	83,83	3,12	84,4
4	40	7,50	87,50	5,00	84,0	6,25	85,29	1,25	93,25
[H ₂ O ₂] = 2·10 ⁻³ mol/l									
1	5	10,62	81,30	5,00	84,0	10,62	75,0	10,0	50,0
2	10	9,37	84,38	5,00	84,0	10,00	76,47	8,12	59,4
3	20	8,12	86,47	5,00	84,0	8,75	79,40	5,62	71,9
4	40	6,67	88,88	5,00	84,0	7,50	82,35	4,37	78,15
[H ₂ O ₂] = 3·10 ⁻³ mol/l									
1	5	13,12	78,13	6,87	78,0	11,87	72,10	12,5	37,5
2	10	12,50	79,20	5,62	82,0	10,62	75,00	11,25	43,75
3	20	11,25	81,25	4,37	86,0	9,37	78,00	10,0	50,0
4	40	10,62	82,30	3,12	90,0	8,12	80,90	8,75	56,25

[H ₂ O ₂] = 4•10 ⁻³ mol/l									
1	5	18,12	69,80	8,12	74,0	19,37	54,42	13,12	34,4
2	10	16,12	71,88	7,50	76,0	18,75	55,88	11,87	40,65
3	20	15,87	76,97	6,87	78,0	17,5	58,82	10,62	46,90
4	40	14,37	76,05	6,25	80,0	16,25	61,76	9,37	53,15

Din datele prezentate în Tabelele 2 și 3 rezultă că coloranții activi AA, RA, GAA și PA se oxidează și se mineralizează până la CO₂ și H₂O și compuși organici mai simpli, a căror cantitate este determinată prin valoarea CCO-urilor. În condiții optime de oxidare ([Fe²⁺] = 3•10⁻⁴ mol/l și [H₂O₂] = (1-2)•10⁻³ mol/l) valoarea CCO se încadrează în normele sanitare de evacuare a apelor epurate (CCO = 5-8 mg O/l).

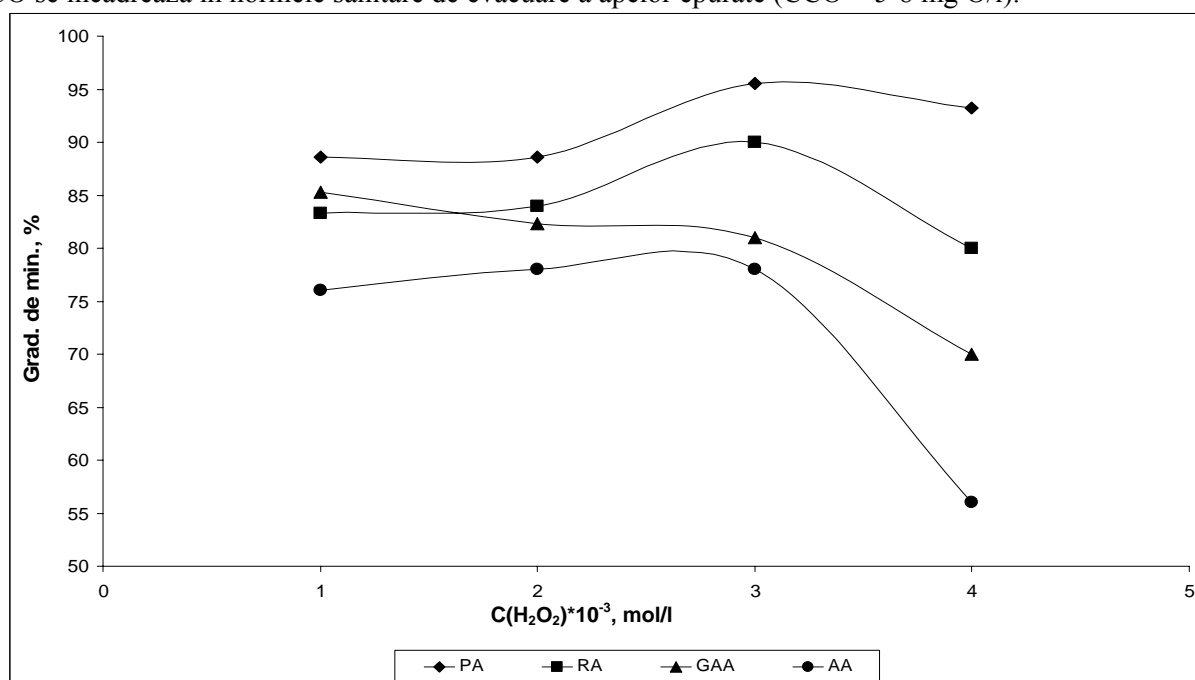


Fig.5. Dependența gradului de oxidare - mineralizare a coloranților activi în funcție de concentrația apei oxigenate. [Fe²⁺]₀ = 3•10⁻⁴ mol/l; pH = 2,0-2,5, t = 40 min.; Co (col.) = 50 mg/l C(H₂O₂)•10⁻³, mol/l

Cel mai eficient se oxidează colorantul portocaliu activ, care are cel mai mic grad de asociere, apoi urmează colorantul roșu activ, galben auriu activ și cel mai greu se oxidează colorantul albastru activ (Fig.5). Aceasta se explică prin faptul că colorantul albastru activ are la baza structurii sale scheletul antrachinonei, care este destul de stabil față de oxidanți. S-a studiat și procesul de oxidare-mineralizare a coloranților activi cu peroxidul de hidrogen în prezența razelor UV la diferite timpuri de oxidare și la iradierea cu raze UV în prezența ionilor de fier(II). Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 4 și în Figura 6.

Tabelul 4

Dependența gradului de oxidare-mineralizare a coloranților activi de concentrația apei oxigenate și de timpul de iradiere cu raze UV. pH 2,5; Co (col.) = 50 mg/l

Nr. d/o	t, min.	Colorantul AA		Colorantul RA		Colorantul GAA		Colorantul PA	
		CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %
[H ₂ O ₂] = 0,00 mol/l									
1	20	6,10	89,83	7,25	87,28	1,87	95,60	1,78	91,10
2	40	5,62	90,63	6,25	89,00	1,87	95,60	1,78	91,10
3	60	5,62	90,63	6,25	89,00	2,50	94,12	1,25	93,75

[H ₂ O ₂] = 1•10 ⁻³ mol/l									
1	20	12,1	79,83	6,25	89,00	4,37	89,72	4,37	78,15
2	40	11,87	80,22	6,25	89,00	1,25	93,75	1,87	90,65
3	60	6,87	88,55	1,87	96,70	1,25	93,75	1,25	93,75
[H ₂ O ₂] = 2•10 ⁻³ mol/l									
1	20	13,75	77,10	4,37	92,30	5,62	86,78	5,37	73,15
2	40	11,87	80,22	3,75	93,40	4,37	89,72	3,71	81,45
3	60	7,25	87,92	2,50	95,60	6,87	83,83	3,12	84,40
[H ₂ O ₂] = 3•10 ⁻³ mol/l									
1	20	16,25	72,92	10,00	82,30	15,62	63,25	15,62	63,25
2	40	11,87	80,22	5,62	90,00	14,37	66,19	14,37	66,19
3	60	8,75	85,42	3,75	93,40	10,00	76,47	10,00	76,47
[H ₂ O ₂] = 4•10 ⁻³ mol/l									
1	20	20,00	66,67	12,50	77,90	15,62	62,25	15,62	62,25
2	40	14,37	76,0	7,50	86,70	15,00	64,70	15,00	64,70
3	60	8,75	85,42	6,25	89,00	12,50	70,60	12,50	70,60

Comparând rezultatele obținute la oxidarea și mineralizarea coloranților activi AA și RA cu apă oxigenată, catalizată de ionii de fier(II) sau de razele UV, s-a observat că gradul de mineralizare a coloranților activi este aproximativ același. În lipsa razelor UV acest grad se obține la concentrația apei oxigenate de 2•10⁻³ mol/l, iar în cazul iradierii cu raze UV același grad de mineralizare se obține deja la o concentrație mai mică a apei oxigenate – de 1•10⁻³ mol/l, însă la un timp de oxidare mai mare (timpul de oxidare în prezența razelor UV este de 60 minute). Prin urmare, gradul de oxidare și de mineralizare a coloranților activi AA și RA este destul de mare (88,5-90,0%) la oxidarea catalitică în prezența razelor UV, iar valoarea remanentă a CCO-Cr corespunde normelor sanitare la o oxidare timp de 60 minute. În prezența ionilor de fier(II), timpul de oxidare este de 20 minute (pentru colorantul AA) și de 5-10 minute (pentru colorantul RA).

Gradul de oxidare pentru coloranții PA și GAA este mai mic în comparație cu coloranții AA și RA – la oxidarea lor în prezența ionilor de fier(II) și mai mare – la iradierea lor cu razele UV. Din datele prezentate rezultă că, cu mărirea concentrației inițiale a apei oxigenate, valoarea remanentă a CCO se mărește și gradul de mineralizare se micșorează. Prin urmare, procesul de oxidare se micșorează, fiindcă excesul de apă oxigenată se consumă în reacțiile auxiliare, care au fost indicate mai sus. Gradul de oxidare-mineralizare se mărește în procesul de catalizare a apei oxigenate cu ajutorul razelor UV.

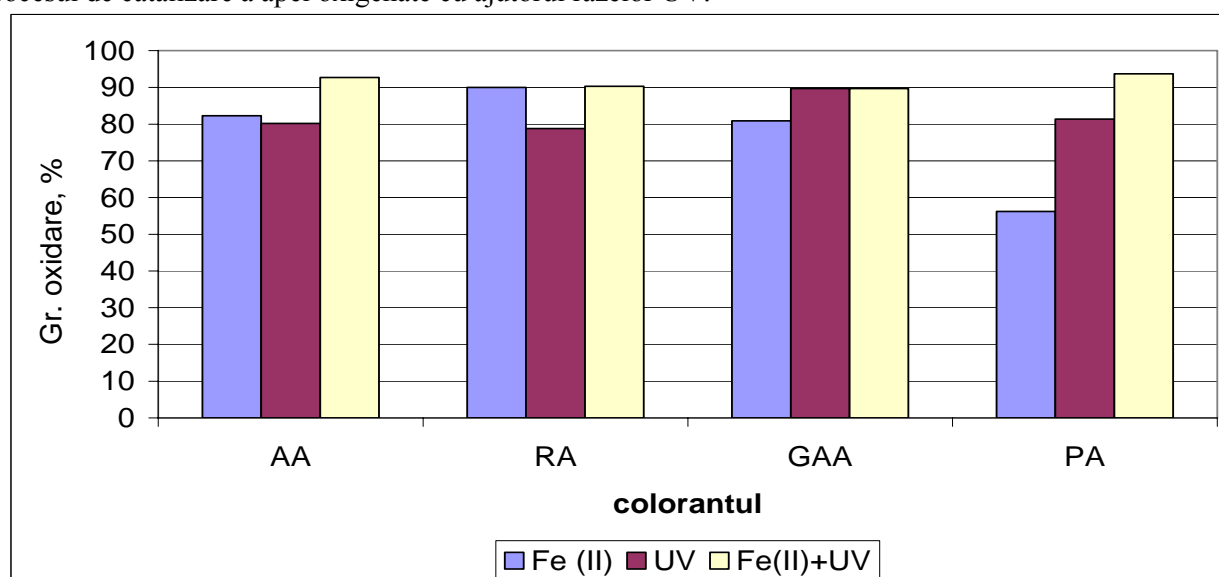


Fig.6. Dependența gradului de oxidare - mineralizare a coloranților activi la oxidarea cu peroxidul de hidrogen: 1 – în prezența Fe²⁺; 2 – la iradierea cu raze UV; 3 – în prezența Fe²⁺ și la iradierea cu raze UV. pH 2,5; Co = 50 mg/l; [H₂O₂] = 3•10⁻³ mol/l; T = 60 min.

Mărirea gradului de oxidare-mineralizare are loc pentru toți coloranții indicați, dacă procesul de oxidare are loc la iradierea cu razele UV și în prezența ionilor de fier(II) (Fig.6). În aceste condiții optime ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l și a ionilor de $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l) și la mărirea timpului de iradiere până la 90 minute coloranții PA și GAA se pot oxida și din soluțiile concentrate cu concentrația remanentă a coloranților de 70-75 mg/l, care se obține după procesul de electrocoagulare (Tab.5).

Tabelul 5

Dependența gradului de oxidare-mineralizare a coloranților activi PA și GAA de concentrația apei oxigenate și de timpul de iradiere cu raze UV.
pH 2,5; Co = 75 mg/l

Nr. d/o	T, min.	Colorantul PA		Colorantul GAA	
		CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %	CCO _{rem} , mg O/l	Gr.min., %
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l					
1	20	20,00	33,33	11,25	73,53
2	40	17,50	41,67	8,12	80,62
3	60	12,50	58,33	7,50	79,41
4	90	10,00	66,67	6,87	83,83
5	120	9,50	68,33	5,00	88,23
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{Fe}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/l					
1	20	17,50	41,67	10,00	76,47
2	40	12,50	58,33	5,62	86,78
3	60	10,00	66,67	4,37	89,73
4	90	5,00	83,33	3,75	91,18
5	120	2,50	91,67	2,50	94,12
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $[\text{Fe}^{2+}] = 7 \cdot 10^{-4}$ mol/l					
1	20	15,00	50,00	5,75	86,47
2	40	12,50	58,33	4,37	89,72
3	60	10,00	66,67	3,75	91,18
4	90	7,50	75,00	2,50	94,12
5	120	2,50	91,67	1,87	95,60

Eficacitatea procesului de oxidare și mineralizare, care depinde de structura chimică și stabilitatea moleculelor de coloranți activi față de oxidanți, are un rol important în procesul de diminuare a concentrației coloranților activi la aplicarea metodei combinate de tratare și epurare a soluțiilor model. S-a constatat că cu cât gradul de asociere a moleculelor este mai mic, consumul specific de coagulant de aluminiu se mărește, iar la mărirea gradului de asociere a moleculelor consumul specific de aluminiu se micșorează (Tab.6).

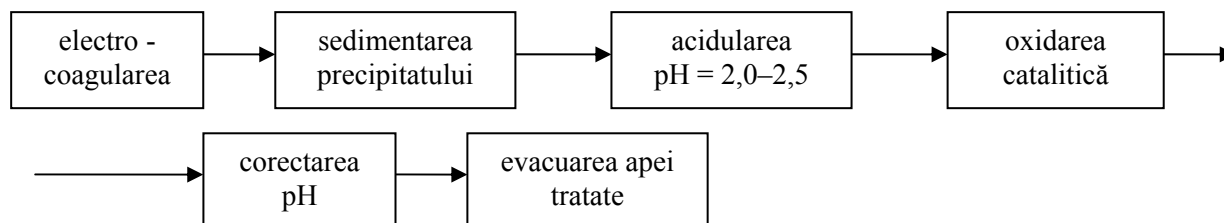
Tabelul 6

Dependența consumului specific de coagulant de aluminiu pentru diminuarea concentrației coloranților activi de natura colorantului și de metodele de tratare a soluțiilor model. Co = 200 mg/l

Nr. d/o	Natura colorantului	Metoda electrochimică			Metoda combinată		
		$[\text{Al}^{3+}]$, mg/l	Crem., mg/l	$\text{mAl}^{3+}/\text{m col.}$	$[\text{Al}^{3+}]$, mg/l	Crem., mg/l	$\text{mAl}^{3+}/\text{m col.}$
1	AA	14,00	1,90	0,071	6,48	50,00	0,043
		14,00	1,90	0,071	5,94	75,00	0,047
2	RA	16,00	2,00	0,081	4,79	50,00	0,032
		16,00	2,00	0,081	4,32	75,00	0,034
3	GAA	189,00	2,00	0,954	28,00	50,00	0,187
		189,00	2,00	0,954	15,00	75,00	0,120
4	PA	290,00	2,00	2,960	135,00	50,00	2,700
		290,00	2,00	2,960	59,00	75,00	2,399

După cum rezultă din datele prezentate în Tabelul 6, coloranții activi AA și RA au cel mai mic consum specific de coagulant de aluminiu atât la tratarea electrochimică, cât și la tratarea combinată a soluțiilor.

Schema de tratare combinată a soluțiilor model, care conțin coloranții activi AA, RA, GAA și PA este următoarea:



Astfel, pentru tratarea și înlăturarea coloranților activi AA și RA, ale căror molecule asociază în soluții apoase și formează particule asociate, care coagulează și se sedimentează eficient, se recomandă ca la prima etapă de electrocoagulare concentrația coloranților activi să fie micșorată până la 50 mg/l, apoi să urmeze oxidarea fotocatalitică.

Pentru diminuarea și înlăturarea coloranților activi GAA și PA, care practic nu asociază în soluții, se recomandă ca la prima etapă de electrocoagulare concentrația inițială a coloranților activi GAA și PA să se micșoreze până la cea remanentă de 75 mg/l, apoi să urmeze procesul de oxidare fotocatalitică cu peroxidul de hidrogen. Micșorarea concentrației remanente până la normele sanitare se poate efectua numai prin aplicarea metodei de oxidare fotocatalitică cu apă oxigenată în prezența ionilor de fier(II), la un timp mai mare de tratare.

Concluzii

1. Procesul de diminuare a concentrației coloranților activi RA, AA, GAA și PA din soluțiile model prin aplicarea metodei de electrocoagulare depinde mult de natura coloranților și de structura lor chimică:

- a) cu mărirea numărului de grupe polare se mărește gradul de asociere a moleculelor și, respectiv, dimensiunile particulelor asociate, iar consumul specific de coagulant se micșorează;
- b) dacă moleculele coloranților au același număr de grupe polare, atunci consumul specific depinde de numărul grupelor funcționale, adică de sarcina electrică a particulelor.

2. Diminuarea concentrației coloranților activi la oxidarea catalitică depinde de natura coloranților și de stabilitatea lor chimică față de oxidanți. Cel mai eficient se oxidează colorantul PA, apoi RA și GAA, iar cel mai greu se oxidează AA.

3. La tratarea combinată a soluțiilor model are loc micșorarea consumului specific de coagulant de aluminiu. Cel mai mic consum de coagulant de aluminiu are loc pentru coloranții AA și RA și ei se înlătură mai eficient prin combinarea metodelor de electrocoagulare și oxidare catalitică, iar pentru coloranții GAA și PA diminuarea are loc cu consum mai mare de coagulant și se realizează prin combinarea metodei de electrocoagulare și oxidare fotocatalitică la un timp de oxidare mai mare.

Referințe:

1. Trivedi K.N., Arvind B., Boricha A.B., Bajaj H.C. and Jasra R.V. Adsorption of remazol brilliant blue dye from water by polyaluminum chloride // J. Chem., vol.2, No2, p.379-385.
2. Bogoeva-Gaceva G., Buzarovska A., Dimzoski B. Discoloration of synthetic dyeing wastewater using polyaluminum chloride // G.U. Journal of Science, 2008, vol.21, No4, p.123-128.
3. Phalakornkule C., Polgumhang S. and Tongdaung W. Performance of an Electrocoagulation Process in Treating Direct Dye: Batch and Continuous Upflow Processes // World Academy of Science, Engineering and Technology, 2009, 57.
4. Sundararaman T.R., Ramamurthi Dr.V., Partha Dr.N. Decolorization and COD removal of reactive yellow 16 by Fenton oxidation and comparison of dye removal with photo Fenton and sono Fenton process // Modern Applied Science, 2009, vol.3, No8, p.15-22.

5. Rădulescu C., Ioniță I., Moater E.-I. and Stihî C. Decolourization of textile wastewater containing green cationic dye by AOPs // Ovidius University Annals of Chemistry, 2009, vol.20, No1, p.66-71.
6. Songtian Li, Mei Gao Yong Tao. Study on Degradation of Crystal Violet by UV/Fenton/Heteropolyacid System // Sch. of Chem. & Chem. Eng., Pingdingshan Univ., Pingdingshan, China.
7. Priti Bansal, Damanjit Singh and Dhiraj Sud. Comparative evaluation of UV/Solar light induced photodegradation of Azo dye in aqueous solutions // Asian Journal of Chemistry, vol.21, No.10 (2009), p.287-291.
8. R.C.Meena and Ram Babu Pachwarya. Photo catalytic degradation of model textile azo dyes in textile wastewater using methylene blue immobilized resin dowex-11 // Journal of Scientific and Industrial Research, 2009, vol.68, p.730-734.
9. Матвеевич В.А., Дука Г.Г., Гонца М.В., Ямбарцев В.Ф., Мокану Л.В. Удаление прямых красителей из текстильных сточных вод комбинированными методами // Электронная обработка материалов, 2010, №4, с.69-75.
10. Лурье Л.М. Химия. Унифицированные методы анализа вод, 1968.

Notă: Lucrarea a fost elaborată în cadrul Proiectului instituțional 06.411.040A finanțat de către CSSDT al AȘM.

Prezentat la 25.03.2010