

STUDIUL INFLUENȚEI SUBSTANȚELOR SURFACTANTE ANIONICE ASUPRA PROCESULUI DE ÎNLĂTURARE A COLORANȚILOR DIN SOLUȚIILE MODEL LA TRATAREA LOR PRIN METODE FIZICO-CHIMICE

Vera MATVEEVICI, Maria GONȚA, Gheorghe DUCA, Larisa MOCANU

Catedra Chimie Industrială și Ecologică

It was studied process of elimination of direct red dye in the presence of anionic surfactant (sodium lauryl sulphate) of model solution, with their combined treatment with aluminium coagulant, catalytic oxidation with hydrogen peroxide and sorption of remain compounds from activated charcoal by depending of concentration of aluminium ions, dye, surfactant and time of catalytic oxidation.

It was obtained that direct dye can be eliminated from model solution with initial concentration of dye from 50 to 200 mg/l in presence of anionic surfactant (only to 40 mg/l) by applying of combined methods of coagulation with aluminium coagulant and adsorption from activated charcoal. Consumption of coagulant in presence of surfactant rise from 2-3 times compared with removal of dyes in absence of surfactant. It was found that catalytic oxidation of direct dyes and anionic surfactants, molecules of surfactant degrade more difficult than dye molecules at the catalytic oxidation in presence of hydrogen peroxide, catalysed by Fe (II), and concentration of remain organic compounds can be reduced only on adsorption by activated charcoal. Cleaning concentrated solution, that contain direct dye and anionic surfactant with 200 mg/l and 60 mg/l concentration, can be realized only with combination of coagulation, catalytic oxidation and adsorption with activated charcoal methods.

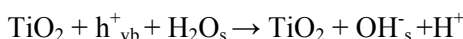
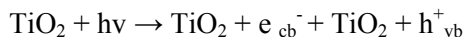
Introducere

Întreprinderile și fabricile textile folosesc o cantitate mare de apă naturală în procesul tehnologic, pe care apoi o evacuează în sistemul de canalizare. Volumul mare de ape reziduale, care se formează în rezultatul activității industriale, este parțial epurat, iar restul este deversat direct în sistemul de canalizare, care apoi ajunge la stația de epurare biologică orășenească, unde compușii organici nebiodegradabili practic nu se degradează și nimeresc în bazinele acvatice. Acestea prezintă un pericol destul de mare pentru viețuitoarele acvatice. Principalii poluanți ai apelor reziduale textile sunt surfactanții și diferiți coloranți textili, precum și o serie de compuși auxiliari textili (alcooli, polialcooli, fenoli, aldehide, stabilizatori, fixatori, dispersatori etc.), aplicați în procesul tehnologic de vopsire a țesăturilor de diferită natură.

Surfactanții sunt substanțe nebiodegradabile și, pătrunzând în bazinele acvatice, duc la diferite dereglări ale procesului de autopurificare a apelor, fiind toxice pentru vietățile acvatice. Concentrația surfactanților în apele reziduale textile este de 40-60 mg/l, iar concentrația coloranților variază de la 50 mg/l până la 200-250 mg/l, în dependență de procesul tehnologic. Concentrația minimă a surfactanților în apele tratate și în cele naturale, folosite pentru industria piscicolă, trebuie să fie de 0,5 mg/l pentru surfactanții anionici și de 0,05 mg/l pentru surfactanții neionogeni [1,2]. Atât surfactanții, cât și coloranții sunt substanțe stabile din punct de vedere biochimic și în procesul tratării biochimice se oxidează foarte greu.

Pentru înlăturarea surfactanților din apele reziduale se aplică diferite metode fizico-chimice, chimice și biochimice. Metoda de coagulare se aplică cu succes pentru înlăturarea concomitentă a coloranților și surfactanților la etapa de pretratere a soluțiilor, care duce la o concentrare a componentelor organici pe suprafața coagulantului de aluminiu [3]. Efectul înlăturării depinde de concentrația colorantului și a surfactantului, deoarece în soluții mai concentrate, când se atinge concentrația critică de formare a micelilor, se formează micelile mixte dintre colorant și surfactant, care duc la dispersarea particulelor asociate de colorant. La a doua etapă de tratare se aplică metoda de concentrare a compușilor organici remanenți prin metoda de ultrafiltrare [4]. Metoda de ultrafiltrare este aplicată pentru înlăturarea concomitentă a coloranților activi și a surfactanților anionici și cationici. În prezența surfactanților cationici se micșorează impermeabilitatea membranelor, respectiv se micșorează reținerea colorantului și a surfactantului [5]. În ultimul timp se aplică metodele de oxidare avansată, care duc la degradarea compușilor organici în compuși mai simpli sau la oxidarea lor până la compuși anorganici, ca dioxidul de carbon și apă. Surfactanții anionici sunt degradați cu ajutorul radicalilor OH*, care se obțin fotocatalitic cu ajutorul electrozilor nanoporoși de Ti/TiO₂ [6]. Timpul de iradiere cu

razele UV este de 90 minute. În rezultatul oxidării și mineralizării surfactanților anionici carbonul organic total se micșorează până la 94%, iar concentrația lui remanentă se încadrează în normele sanitare. Formarea particulelor active de radicali OH* are loc pe suprafața electrodului de titan, acoperit cu oxid al titanului, conform următoarelor reacții:



Surfactanții se oxidează și degradează cu participarea radicalilor OH*, care se formează și la descompunerea fotocatalitică a apei cu participarea oxidului de titan sub formă de particule mărunte. Gradul de degradare depinde de natura substituenților (grupa metil, etil etc.) de la atomul cuarternar de azot și de natura anionului exterior (clorură, bromură). Gradul de mineralizare a surfactanților ajunge până la 60-80% [7,8].

În literatura de specialitate sunt indicate și descrise metodele de adsorbție a surfactanților de către cărbunii activi sau alți adsorbenți naturali și sintetici. Înlăturarea surfactanților până la normele sanitare se realizează prin aplicarea metodelor combinate, care constau în concentrarea surfactanților prin metodele de extracție – flotare cu degradarea lor la a doua fază de tratare [9].

Însă, cu mult mai greu se înlătură surfactanții din apele reziduale textile, unde ei sunt împreună cu coloranții textili, fiind stabiliți de alte substanțe auxiliare textile, care se aplică în procesul tehnologic de vopsire a diferitelor țesături. Pentru aceste ape reziduale aplicarea metodelor de adsorbție cu ajutorul cărbunilor activi este limitată din motivul că numai în jur de 2-4% de surfactanți și coloranți sunt înlăturați, deoarece o parte mare din microporii și mezoporii cărbunilor activi nu sunt accesibili pentru particulele asociate ale acestor poluanți organici. De aceea, la prima etapă de tratare a apelor reziduale textile de poluanții organici menționați se aplică metoda de coagulare cu ajutorul sărurilor de fier sau aluminiu, care, prin dizolvarea lor în apa tratată, formează particule coloidale, în stare să neutralizeze și să sedimenteze surfactanții și coloranții. După cum a fost menționat anterior [10-11], coloranții se înlătură eficient cu ajutorul coagulanților de aluminiu la prima etapă de tratare a soluțiilor model. Mărirea eficacității de înlăturare a coloranților textili din soluțiile model s-a obținut la aplicarea combinată a metodelor de coagulare și oxidare catalitică cu peroxidul de hidrogen a coloranților textili [12]. De aceea, la etapa a doua de tratare a apelor reziduale textile se poate aplica procesul de adsorbție pe cărbunii activi sau oxidarea catalitică a poluanților organici remanenți (surfactanții și coloranții) după procesul de coagulare la prima etapă.

Prin urmare, procesul de tratare și epurare a apelor reziduale textile reprezintă o problemă complicată și complexă, care poate fi rezolvată numai prin combinarea eficientă a metodelor mecanice, chimice, fizico-chimice și biologice.

Cu acest scop a fost studiat procesul de înlăturare a coloranților textili în prezența surfactanților anionici la tratarea lor cu coagulantul de aluminiu, urmată de oxidarea catalitică cu peroxidul de hidrogen sau de adsorbția lor de către cărbunii activi în funcție de valoarea pH-ului, concentrația ionilor de aluminiu, colorantului roșu aprins direct (RAD), surfactantului anionic, peroxidului de hidrogen și de timpul oxidării catalitice.

Partea experimentală

Cercetările au fost efectuate după cum urmează: soluțiile model, care conțineau colorantul RAD cu concentrația de la 50 mg/l până la 200 mg/l și surfactantul anionic (lauril sulfat de natriu) cu concentrația de la 20 mg/l până la 60 mg/l, se tratau cu soluția de sulfat de aluminiu la diferite valori ale pH-ului și la diferite concentrații ale ionilor de aluminiu, se agitau și se lăsau o oră pentru coagulare și sedimentare. Apoi, soluțiile se filtrau și în ele se determina concentrația sumară a substanțelor organice remanente, după valoarea CCO-Cr, conform metodicii prezentate în [13].

Adsorbția compușilor organici remanenți după procesul de coagulare a soluțiilor model a fost efectuată cu ajutorul cărbunilor activi BAU în felul următor: la soluția filtrată cu volumul de 100 ml se adăugau 5 g de cărbune activ și după amestecarea lor timp de 60 minute se determina concentrația remanentă a compușilor organici prin determinarea valorii CCO-Cr.

Oxidarea catalitică cu peroxidul de hidrogen s-a efectuat după procesul de coagulare în felul următor: soluțiile filtrate se tratau cu peroxidul de hidrogen cu concentrația de la $1 \cdot 10^{-3}$ moli/l până la $3 \cdot 10^{-3}$ moli/l în

prezența ionilor de fier (II) cu concentrația de $3 \cdot 10^{-4}$ moli/l prin amestecarea permanentă timp de 10-60 minute la agitator magnetic. După ce procesul de oxidare lua sfârșit, în soluții se determina concentrația remanentă a substanțelor organice, la fel prin determinarea valorii CCO-Cr. În baza rezultatelor obținute s-a calculat efectul înlăturării și gradul de oxidare și de mineralizare a compușilor organici din soluțiile epurate.

Rezultate și discuții

În cercetările anterioare [10-12] s-a stabilit că coloranții direcți se pot înlătura din soluțiile model până la normele sanitare la tratarea lor combinată cu coagulantul de aluminiu și prin oxidarea lor ulterioară catalitică cu peroxidul de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II). În aceste condiții, consumul specific de aluminiu se micșorează de 2,5-3,0 ori în comparație cu tratarea lor numai prin aplicarea coagulantului de aluminiu.

Însă, apele reziduale textile conțin împreună cu coloranții și substanțe surfactante nebiodegradabile, care trebuie să fie înlăturate concomitent cu coloranții în procesul de epurare a lor.

De aceea, în prezenta lucrare a fost studiat procesul de diminuare a concentrației amestecului de colorant RAD și de surfactant anionic din soluțiile model la tratarea lor combinată cu coagulantul de aluminiu și la oxidarea compușilor organici remanenți de către peroxidul de hidrogen, care este catalizat de către ionii de fier (II). Soluțiile model, care conțineau colorantul RAD cu concentrația de 100 mg/l și de 200 mg/l și surfactantul anionic lauril sulfat de sodiu cu concentrația de 60 mg/l, au fost tratate cu sulfat de aluminiu la valoarea pH=6,5 la prima etapă de tratare, apoi soluțiile s-au filtrat și au fost supuse oxidării cu peroxidul de hidrogen în prezența ionilor de fier (II) timp de 10 minute. După finisarea procesului de oxidare în probele studiate s-a determinat concentrația remanentă a compușilor organici intermediari prin determinarea valorii CCO-Cr. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1

Diminuarea gradului de oxidare și de mineralizare a compușilor organici remanenți după coagulare, la tratarea soluțiilor cu peroxid de hidrogen, în dependentă de concentrația ionilor de aluminiu

$$C(\text{Fe}^{2+})=3 \cdot 10^{-4} \text{ M}, C(\text{H}_2\text{O}_2)=3 \cdot 10^{-3} \text{ M}, C(\text{surf.})=60 \text{ mg/l.}$$

C(Al ³⁺), mg/l	C(RAD)= 100 mg/l; CCO ₀ =150 mgO/l			C(RAD)= 200 mg/l; CCO ₀ =240 mgO/l		
	CCO _{rem.} , după coag., mgO/l	CCO _{rem.} , după oxid., mgO/l	Gr.oxid., %	CCO _{rem.} , după coag., mgO/l	CCO _{rem.} , după oxid., mgO/l	Gr.oxid., %
5,4	18,75	7,75	56,7	82,00	12,50	84,5
10,8	11,87	7,37	37,9	57,50	12,50	78,3
16,2	25,00	5,75	79,0	21,90	12,63	42,3
21,6	25,00	5,25	79,0	21,20	12,14	42,7
27,0	20,00	5,25	73,7	13,70	13,70	0,0
32,4	20,00	4,00	80,0	11,20	11,20	0,0
37,8	15,63	4,00	79,4	13,10	13,12	0,0

Din datele prezentate în Tabelul 1 rezultă că în procesul de oxidare cu peroxid de hidrogen a compușilor organici remanenți după procesul de coagulare se micșorează concentrația compușilor organici până la normele sanitare în cazul concentrației colorantului RAD din soluțiile model de 100 mg/l, care se află în amestec cu surfactantul anionic de 60 mg/l, fiindcă și concentrația compușilor organici remanenți după valoarea CCO-Cr. nu este prea mare (în jur de 15-25 mgO/l). Prin aplicarea metodei combinate de tratare cu coagulantul de aluminiu și a oxidării catalitice cu peroxid de hidrogen, concentrația remanentă a compușilor organici intermediari se micșorează până la normele sanitare; se micșorează de 2 ori și consumul specific de aluminiu. Cu mărirea concentrației inițiale a colorantului RAD în soluțiile model până la 200 mg/l, epurarea soluțiilor are loc până la normele sanitare prin combinarea acestor metode. Însă, concentrația remanentă a compușilor organici după procesul de oxidare poate fi micșorată prin adsorbția lor suplimentară de către cărbunii activi și consumul specific de aluminiu, necesar pentru neutralizarea și coagularea particulelor asociate de colorant în prezența surfactantului anionic, se mărește de la 5,4 mg/l ioni de aluminiu până la 27,0 mg/l.

Prin urmare, prezența surfactantului anionic în soluțiile model, care conțin colorantul RAD, duce la mărirea consumului specific de aluminiu pentru epurarea acestor soluții și la micșorarea procesului de oxidare. Ca urmare, concentrația remanentă a compușilor intermediari poate fi micșorată până la normele în vigoare numai prin adsorbția lor suplimentară de către cărbunii activi. Aceasta se lămurește prin faptul că surfactantul anionic este destul de stabil și se oxidează optimal în primele 10 minute de tratare cu peroxid de hidrogen, iar concentrația remanentă a compușilor organici remanenți după valoarea CCO este de 18,75 mgO/l (Tab.2), care este cu mult mai mare decât limita admisibilă, prevăzută pentru apele epurate care pot fi deversate în bazinele acvatice.

Tabelul 2

Dependența gradului de oxidare și de mineralizare a surfactantului anionic lauril sulfat de sodiu de timpul oxidării catalitice la diferite concentrații ale peroxidului de hidrogen

$$C(\text{Fe}^{2+}) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M, pH} = 2,5, \text{CCO}_0 = 75 \text{ mgO/l.}$$

[H ₂ O ₂]= 1·10 ⁻³ mol/l			[H ₂ O ₂]= 3·10 ⁻³ mol/l		
t., min	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.oxid., %	t., min	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.oxid., %
10	20,0	73,3	10	20,0	73,3
20	18,75	75,0	20	18,75	75,0
40	18,75	75,0	40	18,75	75,0
60	18,75	75,0	60	18,75	75,0

Astfel, s-a obținut că și procesul de oxidare a amestecului de colorant RAD și de surfactant anionic din soluțiile model la tratarea lor cu peroxidul de hidrogen, catalizat de către ionii de fier (II), este mai puțin eficient în comparație cu oxidarea numai a moleculelor de colorant (Tab.3). Faptul se lămurește prin stabilitatea mai mare a radicalilor organici alifatici din compoziția moleculelor de surfactant față de moleculele de colorant, care conțin inele benzenice mai puțin stabile față de oxidanții chimici.

Tabelul 3

Dependența gradului de oxidare și de mineralizare a surfactantului anionic lauril sulfat de sodiu și a colorantului RAD de timpul oxidării catalitice

$$C(\text{Fe}^{2+}) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M, pH} = 2,5, \text{CCO}_0 = 75 \text{ mgO/l.}$$

Colorantul RAD. CCO ₀ =63,0 mgO/l			Colorantul RAD + surfactant. CCO ₀ = 135,0 mgO/l		
t., min.	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.oxid., %	t., min.	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr. oxid., %
5	16,87	73,2	5	33,12	75,5
10	12,50	80,2	10	31,25	76,8
20	11,25	82,1	20	31,25	76,8
40	9,37	85,1	40	31,25	76,8
60	7,50	88,1	60	31,25	76,8

Prin urmare, dacă se oxidează cu peroxid de hidrogen amestecul de colorant RAD și surfactantul lauril sulfat de sodiu în prezența ionilor de fier (II), procesul de oxidare și de mineralizare pentru moleculele de colorant este mai eficient și gradul de mineralizare a compușilor organici intermediari este mai mare, ceea ce duce la micșorarea valorii totale a CCO, iar procesul de oxidare al moleculelor de surfactant este mai încetinit și mineralizarea compușilor intermediari este mai mică, ceea ce duce la mărirea valorii CCO- Cr. (Fig.1).

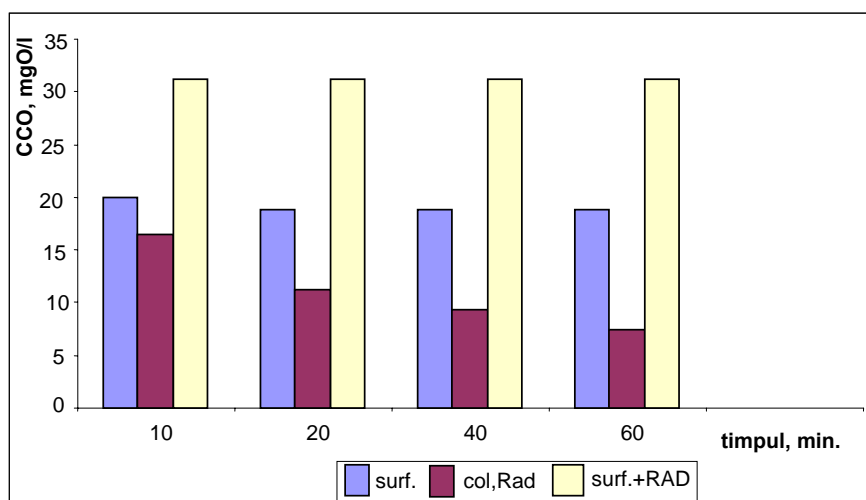


Fig.1. Dependența concentrației remanente a compușilor organici (surfactantului anionic și a colorantului RAD) de timpul oxidării catalitice cu peroxidul de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II).

$$C(\text{surf.}) = 60,0 \text{ mg/l}, C(\text{RAD}) = 75,0 \text{ mg/l}, C(\text{H}_2\text{O}_2) = 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

De aceea, la finalizarea procesului de oxidare și mineralizare valoarea totală a CCO-Cr. este mai mare (în cazul tratării amestecului de colorant RAD și de surfactant anionic) decât limita admisibilă și aceste soluții se cer epurate în continuare prin metoda adsorbției cu ajutorul cărbunelui activ. Adică, etapa de oxidare catalitică este mai puțin eficientă în procesul de epurare a soluțiilor concomitent de coloranții direcți și surfactantul anionic și nu permite diminuarea concentrației compușilor organici remanenti până la normele admisibile, care permit evacuarea lor în bazinele acvatice.

Pentru a clarifica care din substanțele componente (colorantul RAD sau surfactantul anionic) rămâne în soluție după procesul de coagulare s-a măsurat densitatea optică a soluțiilor și s-a determinat concentrația colorantului RAD rămasă, în comparație cu valoarea sumară a CCO-Cr. Rezultatele obținute și cele calculate sunt prezentate în Tabelul 4 și în Figurile 2 și 3.

Tabelul 4

Dependența concentrației remanente a colorantului RAD de concentrația ionilor de aluminiu la tratarea soluțiilor model cu sulfat de aluminiu în lipsa și în prezența surfactantului anionic

$$C_{\text{col.}} = 200 \text{ mg/l}, C_{\text{surf.}} = 60 \text{ mg/l}, \text{pH} = 6,5.$$

Colorantul RAD; CCO = 160 mgO/l			Colorantul RAD+ surfactant; CCO= 240 mgO/l		
$C_{\text{Al}^{3+}}$, mg/l	$C_{\text{col.}}$, mg/l	$\text{CCO}_{\text{rem.}}$, după coag, mgO/l	$C_{\text{Al}^{3+}}$, mg/l	$C_{\text{col.}}$, mg/l	$\text{CCO}_{\text{rem.}}$, după coag, mgO/l
5,4	11,49	8,12	5,4	10,69	82,0
10,8	4,09	6,87	10,8	7,70	57,5
16,2	0,55	4,37	16,2	6,80	35,0
21,6	0,40	4,37	21,6	0,25	35,0
27,0	0,34	3,75	27,0	0,25	20,0
32,4	0,31	3,75	32,4	0,25	11,2
37,8	0,31	5,00	37,8	0,25	13,1

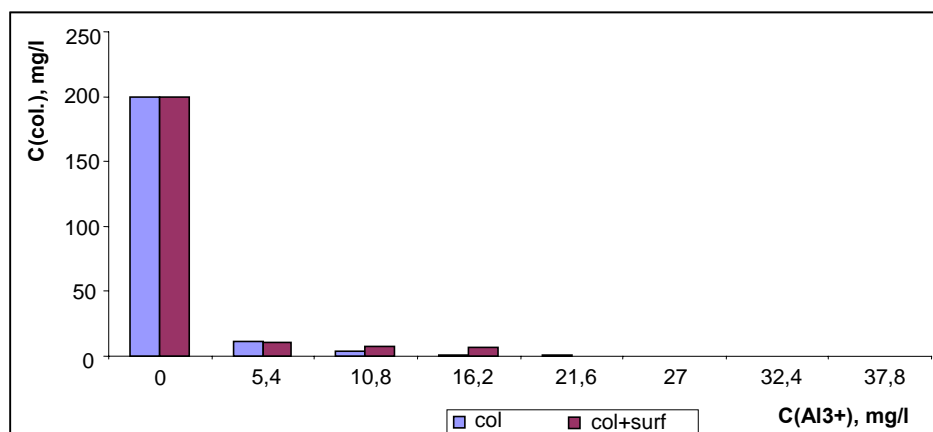


Fig.2. Decolorarea soluțiilor model, care conțin colorantul RAD de concentrația ionilor de aluminiu la tratarea lor cu sulfat de aluminiu în lipsa și în prezența surfactantului anionic. $C_{col.}=200$ mg/l, $C_{surf.}=60$ mg/l, pH=6,5.

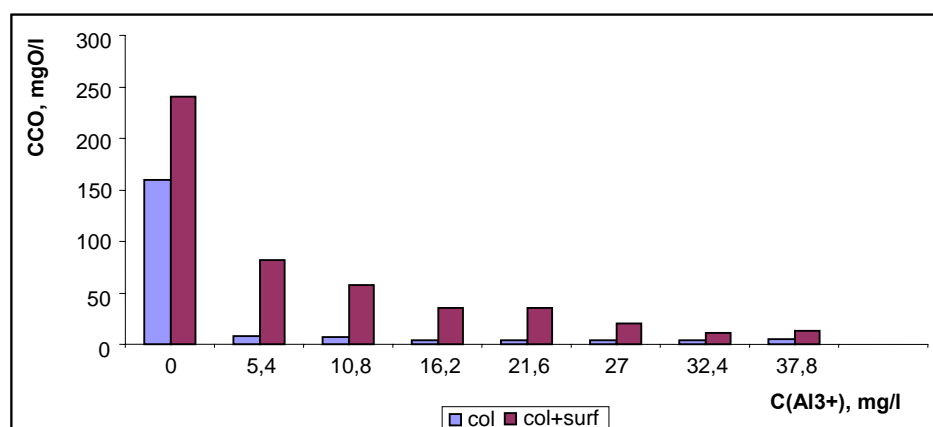


Fig.3. Dependența consumului chimic de oxigen al colorantului RAD și al surfactantului anionic de concentrația ionilor de aluminiu la tratarea soluțiilor model cu sulfat de aluminiu în lipsa și în prezența surfactantului anionic. $C_{col.}=200$ mg/l, $C_{surf.}=60$ mg/l, pH=6,5.

Din datele prezentate în Tabelul 4 și în Figurile 2 și 3 reiese că în rezultatul coagulării cu ajutorul sulfatului de aluminiu are loc diminuarea concentrației colorantului RAD în lipsa și în prezența surfactantului anionic și concentrația remanentă a colorantului în soluțiile epurate se micșorează până la normele sanitare în cazul înlăturării colorantului în lipsa surfactantului anionic, la adăugarea a 10,8-16,2 mg/l de ioni de aluminiu pentru concentrația inițială a colorantului RAD de 200 mg/l. Aceste soluții model epurate corespund normelor sanitare și după valoarea CCO-Cr. Pentru soluțiile, care conțin concomitent cu colorantul RAD și surfactantul anionic (concentrația colorantului RAD este aceeași, iar a surfactantului este de 60 mg/l), înlăturarea colorantului RAD are loc la un consum mai mare de coagulant de aluminiu (după concentrația remanentă a colorantului efectul diminării se observă la concentrația ionilor de aluminiu de 21,6 mg/l (Tab.4, Fig.2), iar după valoarea CCO-Cr. soluțiile model nu se epurează de substanțele organice până la normele sanitare, nici la valori mai mari de ioni de aluminiu ($C(Al^{3+}) = 32,4-37,8$ mg/l).

Aceste rezultate comparative indică la faptul că în rezultatul coagulării cu coagulant de aluminiu moleculele de colorant RAD se neutralizează și se înlătură, însă o parte din molecule de colorant, stabilizate de către moleculele de surfactant, rămân în soluția tratată și nu pot fi înlăturate mai departe cu ajutorul coagulantului de aluminiu. Însă, cea mai mare parte din compușii organici remanenți revine moleculelor de surfactant, care nu se înlătură eficient cu coagulantul de aluminiu. Despre aceasta indică și datele experimentale cu privire la înlăturarea numai a surfactantului cu ajutorul sulfatului de aluminiu din soluțiile model (Tab.1,2).

Acesta se explică prin următoarele. În soluții apoase coloranții textili se asociază și formează particule asociate cu dimensiuni mai mari, care au sarcină negativă și pot fi neutralizate cu particulele coloidale de hidroxid de aluminiu. Gradul de asociere a moleculelor de colorant depinde de concentrația lui inițială (Fig.4). Cu mărirea concentrației inițiale se atinge acea concentrație critică, la care gradul de asociere devine optim pentru formarea particulelor asociate. Pentru colorantul RAD concentrația critică de formare a particulelor asociate, adică a micelilor, este în jur de 125-130 mg/l.

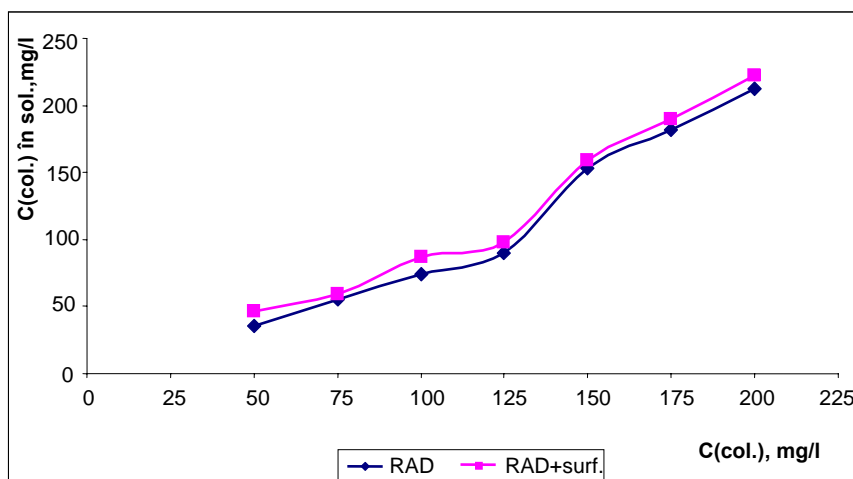


Fig.4. Dependenta concentrației colorantului RAD, în lipsa și în prezența surfactantului din soluțiile model, de concentrația lui inițială.

În prezența surfactantului anionic, particulele asociate de colorant se dispersează datorită interacțiunii dintre moleculele de colorant și moleculele de surfactant, care sunt atrase de către moleculele de colorant și le înconjoară, formând un strat de protecție, modificându-le dimensiunile și sarcina electrică [12]. Prin urmare, în prezența surfactantului se formează particule asociate, se păstrează aceeași valoare a concentrației critice de micelare, însă concentrația particulelor formate este mai mare decât în cazul numai a colorantului. De aceea, pentru neutralizarea și coagularea lor se cere o cantitate mai mare de coagulant, ceea ce s-a confirmat și în cercetările efectuate. Modelul acestor micelle este prezentat în Figura 5.

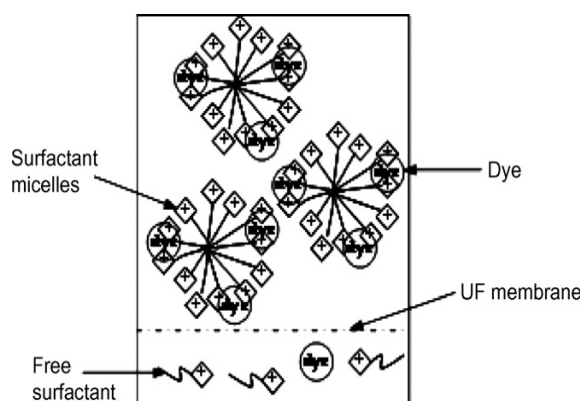


Fig.5. Schema formării particulelor asociate de colorant în prezența surfactantului.

Prin urmare, concentrația amestecului de colorant RAD și surfactant anionic se micșorează la prima etapă de tratare cu ajutorul coagulantului de aluminiu și la această etapă preponderent se înlătură moleculele de colorant RAD, iar concentrația remanentă a moleculelor organice (dintre care cele mai multe sunt de surfactant) poate fi micșorată în continuare, la etapa a doua de tratare, prin oxidarea lor cu peroxidul de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II). Însă, datorită stabilității mai mari a moleculelor de surfactant față de oxidanți, concentrația

remanentă a produselor de oxidare este mai mare decât cea admisibilă (în cazul soluțiilor concentrate) și aceste soluții nu pot fi deversate în bazinele acvatice.

În continuare a fost studiat procesul de diminuare a concentrației colorantului textil roșu aprins direct (RAD) și a surfactantului anionic din soluțiile model la tratarea lor combinată cu sulfat de aluminiu la prima etapă de tratare, care este urmată de etapa de adsorbție a compușilor organici, remanenți după etapa de coagulare, de către cărbunii activi. A fost studiat procesul de diminuare concomitentă a concentrației colorantului RAD și a surfactantului anionic în funcție de concentrația inițială a surfactantului la diferite concentrații ale ionilor de aluminiu, care se introduc prin adăugarea sulfatului de aluminiu. Rezultatele experimentale sunt prezentate în Tabelul 5.

Tabelul 5

**Diminuarea concentrației colorantului RAD și a surfactantului din soluțiile model
la tratarea lor cu sulfat de aluminiu și cărbune activ la diferite concentrații ale surfactantului.
C(col.RAD)=200 mg/l, pH=6,5.**

Metoda de coagulare				Metoda de adsorbție pe CA		
$C_{Al^{3+}}$, mg/l	$CCO_{rem.col.}$, mgO/l	M., mg	E dim., %	M (CA), g	$CCO_{rem.col.}$, mgO/l	E dim., %
$C_0(surf.) = 20 \text{ mg/l}; CCO_0 = 135,0 \text{ mgO/l}$						
5,4	8,75	126,25	93,3	5,0	3,12	69,3
10,8	8,75	126,25	93,3	5,0	3,12	69,3
16,2	7,50	127,50	94,4	-	-	-
21,6	7,50	127,50	94,4	-	-	-
27,0	7,50	127,50	94,4	-	-	-
32,3	7,50	127,50	94,4	-	-	-
$C_0(surf.) = 40 \text{ mg/l}; CCO_0 = 160,0 \text{ mgO/l}$						
5,4	19,37	140,63	87,9	5,0	10,63	45,1
10,8	16,87	143,13	89,4	5,0	10,00	40,7
16,2	13,75	146,25	91,4	5,0	4,37	67,0
21,6	13,76	146,25	91,4	5,0	4,37	57,0
27,0	11,25	148,75	92,6	5,0	5,00	55,5
32,4	11,25	148,75	92,6	5,0	4,50	60,0
37,8	10,63	149,37	93,3	5,0	4,50	58,8
$C_0(surf.) = 60 \text{ mg/l}; CCO_0 = 185,0 \text{ mgO/l}$						
5,4	82,0	103,0	55,7	5,0	51,3	37,4
10,8	57,5	127,5	68,9	5,0	41,6	27,6
16,2	21,9	163,1	88,2	5,0	18,0	17,8
21,6	21,2	163,8	88,5	5,0	14,4	32,0
27,0	13,7	171,3	92,6	4,0	13,6	12,1
32,4	11,2	173,8	92,9	5,0	11,2	12,1
37,8	13,1	171,9	92,7	5,0	10,2	22,1
43,2	13,2	171,8	92,7	5,0	10,1	22,1

Din rezultatele prezentate în Tabelul 5 și cele obținute anterior [10-12] rezultă că colorantul RAD se înlătură eficient din soluțiile model cu concentrația de 200 mg/l cu ajutorul coagulantului de aluminiu cu concentrații ale ionilor de aluminiu de 5,4 mg/l. În prezența surfactantului cu concentrația de 20 mg/l soluția model, care conține amestec de colorant direct RAD, cu concentrația inițială de 200 mg/l, și de surfactant anionic se epurează până la normele sanitare deja la o concentrație a ionilor de aluminiu de 16,2-27,0 mg/l. Mărirea concentrației surfactantului din soluțiile model până la 40 mg/l duce la mărirea cantității ionilor de aluminiu până la 32,4-37,8 mg/l (adică, de 2 ori în comparație cu soluțiile care conțin surfactant cu concentrația de 20 mg/l), iar concentrația remanentă a amestecului de colorant RAD și surfactant în soluția epurată atinge valoarea de 7,5-11,2 mgO/l și întrece cu mult valoarea limită admisibilă. Efectul diminuării amestecului de compuși

organici se mărește neesențial cu mărirea concentrației ionilor de aluminiu – de la 93,3% până la 94,4% și cu mărirea concentrației surfactantului de la 20 mg/l până la 40-60 mg/l se micșorează de la 94,4% până la 92,7%.

Prin urmare, s-a constatat că consumul specific de aluminiu necesar pentru epurarea soluțiilor model, care conțin amestec de colorant RAD ($C(\text{col.}) = 200 \text{ mg/l}$) și de surfactant ($C(\text{surf.}) = 60 \text{ mg/l}$) s-a mărit de 2,5-3,0 ori în comparație cu consumul specific de aluminiu, necesar pentru înlăturarea numai a colorantului RAD din soluțiile model. Concentrația remanentă a compușilor organici după procesul de coagulare se micșorează pentru soluțiile, care conțin surfactant anionic, de la 40 la 60 mg/l cu ajutorul cărbunilor activi, care diminuează concentrația lor până la normele sanitare numai pentru concentrația surfactanților până la 40 mg/l. Soluțiile, care conțin colorantul RAD și surfactant anionic cu concentrația până la 60 mg/l nu se epurează până la normele sanitare.

Astfel, mărirea concentrației de surfactant din soluțiile model duce la creșterea cantității de coagulant, necesar pentru diminuarea concentrației amestecului de compuși organici la prima etapă prin procesul de neutralizare și coagulare a particulelor și micelilor formate. Iar epurarea acestor soluții în continuare se poate realiza fie prin oxidarea lor catalitică cu peroxid de hidrogen, fie prin aplicarea metodei de adsorbție la etapa a doua de tratare a soluțiilor, însă în ambele cazuri epurarea soluțiilor concentrate de colorant nu se poate realiza până la normele sanitare (Fig.6).

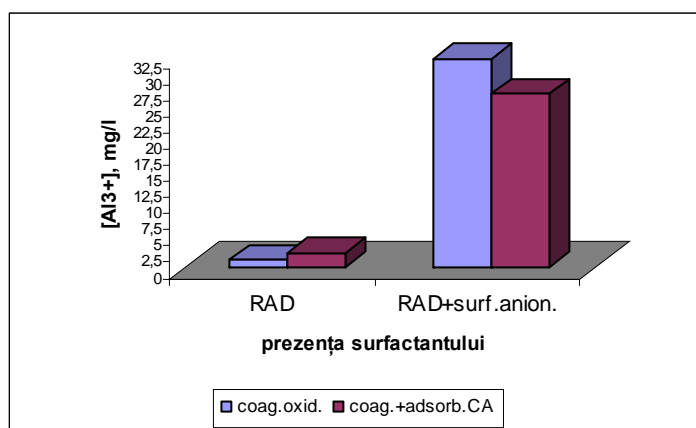


Fig.6. Dependența consumului de aluminiu în funcție de prezența surfactantului, la tratarea combinată a soluțiilor model, care conțin colorant RAD, cu coagulantul de aluminiu, urmată de oxidarea catalitică cu reagentul Fenton sau de adsorbția lor de către cărbunii activi. [col. Init.] = 200 mg/l; [surf.anion.] = 60 mg/l

În continuare a fost studiat procesul diminuarii concentrației colorantului direct RAD din soluțiile model cu concentrația coloranților de 200 mg/l în prezența surfactantului anionic cu concentrația de 60 mg/l prin combinarea metodei de coagulare, oxidare catalitică și adsorbție pe cărbunii activi. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 6.

Tabelul 6

Diminuarea concentrației colorantului RAD și a surfactantului din soluțiile model la tratarea lor cu sulfat de aluminiu, oxidarea catalitică și adsorbția pe cărbunele activ
 $C(\text{col.RAD}) = 200 \text{ mg/l}$, $C(\text{surf.}) = 60 \text{ mg/l}$, $\text{pH} = 6,5$.

$C_{\text{Al}^{3+}}$, mg/l	Metoda de coagulare		Metoda de oxidare		Metoda de adsorbție pe CA	
	$\text{CCO}_{\text{rem col}}$, mgO/l	E. %	$\text{CCO}_{\text{rem col}}$, mgO/l	E. %	$\text{CCO}_{\text{rem col}}$, mgO/l	E dim, %
16,2	17,50	92,7	20,00	91,7	9,37	96,1
21,6	18,13	92,4	18,12	92,4	4,37	98,2
27,0	14,40	94,0	18,75	92,2	5,63	97,6
32,4	17,50	92,7	21,25	91,1	7,50	96,9

În baza cercetărilor efectuate s-a constatat că în rezultatul procesului de oxidare a moleculelor organice de colorant și surfactant, care rămân în soluție, după tratarea lor cu coagulant de aluminiu, concentrația lor practic nu se schimbă, însă se schimbă structura lor, ceea ce duce la mărirea efectului de înlăturare a lor prin procesul de adsorbție cu cărbunii activi până la concentrația remanentă, corespunzătoare normelor sanitare.

Concluzii

1. S-a stabilit ca coloranții direcți se pot înlătura din soluțiile model cu $Co = 50-200$ mg/l în prezența surfactantului anionic (numai până la concentrația de 40 mg/l) prin combinarea metodei de coagulare cu coagulantul de aluminiu și de adsorbție pe cărbunii activi. Consumul coagulantului în prezența surfactantului se mărește de 2-3 ori în comparație cu înlăturarea coloranților în lipsa surfactantului.

2. S-a constatat că la oxidarea catalitică a amestecului de coloranți direcți și surfactanți anionici, moleculele de surfactanți degradează mai greu decât moleculele de colorant, la oxidarea lor catalitică cu peroxidul de hidrogen, catalizat de Fe(II), și concentrația remanentă a substanțelor organice poate fi micșorată numai prin adsorbție pe cărbunii activi.

3. Epurarea soluțiilor concentrate, care conțin concomitent coloranți direcți și surfactant anionic cu concentrația respectivă de 200 mg/l și de 60 mg/l, se poate realiza numai prin combinarea metodelor de coagulare, oxidare catalitică și adsorbție pe cărbunii activi.

Referințe:

1. Omar Bouras, Jean-Claude Bollinger Michel Baudu, Hussein Khalay. Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant –modified pillared clays // *Applied. Clay Science*, 2007, no37, p.240-250.
2. Ma C.W. and Chu W. Photodegradation a mechanism and rate improvement of chlorinated aromatic dye an non-ionic surfactant solutions // *Was.Res.*, 2001, vol.35, no.10, p.2453-2459.
3. Ahmad A.L., Puasa S.W. Reactive dyes decolorization from an aqueous solution by combined coagulation/micellar – enhanced ultrafiltration process // *Chemical Engineering Journal*, 2007, no132, p.257-265.
4. Katarzyna Majewska-Nowak. The effect of a polyelectrolyte on the efficiency of dye-surfactant solution treatment by ultrafiltration // *Desalination*, 2008, no221, p.395-404.
5. Ibidem.
6. Fabiana M.M., Paschoal M., Anderson A., Valnice M., Zanoni B. Fotoelectrocatalytic oxidation of anionic surfactant used in leather industry on nanoporous Ti/TiO₂ electrodes // *J. Braz.Chem. Sos.*, 2008, vol.19, no4, p.603-810.
7. Michitaka Ohtaki, Hirofumi Sato, Hiroyuki Fujii, Koichi Eguchi. Intramolecularly selective decomposition of surfactant molecules on photocatalytic oxidative degradation over TiO₂ photocatalyst // *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*, 2000, vol.155, p.122-129.
8. Alcantara M.T., Gomez J., Pazos M., Sanroman M.A. Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequense extration with surfactant- electrochemiocal degradation // *Chemosphere*, 2008, no70, p.1438-1444.
9. Louhichi M., Ahmadi F., Bensalan N., Gadri A., Radrigo M. Electrochemical degradation of anionic surfactant on boron doped diamond anode // *Journal of Hazardous Materials*, 2008, no158, p.450-457.
10. Duca Gh., Matveevici V., Gonța M., Coptu O. Înlăturarea coloranților direcți din apele reziduale textile prin metode electrochimice // *Studia Universitatis. Seria „Științe ale naturii”*, 2007, nr.1, p.256-260.
11. Duca Gh., Gonța M., Matveevici V., Iambarțev V. Oxidarea catalitică cu peroxid de hidrogen a colorantului portocaliu activ din soluțiile model // *Studia Universitatis. Seria „Științe ale naturii”*, 2008, nr.2.
12. Matveevici V., Duca Gh., Gonța M., Isac T., Mocanu L. Studiarea procesului de diminuare a concentrației coloranților activi din soluțiile model prin aplicarea metodelor fizico-chimice // *Studia Universitatis. Seria „Științe ale naturii”*, 2010, nr.1(31), p.162-172.
13. Лурье Л. Унифицированные методы анализа вод. - Москва, 1968.

Prezentat la 26.03.2012