

## DIMINUAREA CONCENTRAȚIEI AMESTECULUI DE COLORANȚI ȘI SURFACTANȚI ÎN SOLUȚIILE MODEL LA OXIDAREA LOR CATALITICĂ ȘI FOTOCATALITICĂ CU PEROXIDUL DE HIDROGEN

Vera MATVEEVICI, Maria GONȚA, Gheorghe DUCA\*, Larisa MOCANU

Universitatea de Stat din Moldova  
\*Academia de Științe a Moldovei

A fost studiat procesul diminuării concentrației amestecului de coloranți (directi și activi) și de surfactanți din soluțiile model la oxidarea lor catalitică și fotocatalitică cu peroxidul de hidrogen în funcție de concentrația coloranților, natura surfactanților și timpul de iradiere cu razele UV. În rezultatul cercetărilor s-a constatat că cel mai eficient se oxidează fotocatalitic cu peroxidul de hidrogen amestecul de decoloranți directi (RAD și AAD) și activi (RA și PA) și surfactantul amfoter, iar concentrația remanentă a compușilor degradați se încadrează în limitele admisibile. S-a stabilit că, la oxidarea fotocatalitică a amestecului de coloranți directi și activi și de surfactanți anionici, cationici și neionogeni, moleculele de surfactanți degradează mai greu decât moleculele de colorant, iar concentrația remanentă a substanțelor organice poate fi micșorată numai prin adsorbție pe cărbune activ.

**Cuvinte-cheie:** coloranți directi și activi, substanțe tensioactive, peroxid de hidrogen, oxidare avansată.

### THE DECREASING PROCESS OF THE MIXTURE OF DYES AND SURFACTANTS FROM THE MODEL SOLUTIONS BY APPLYING CATALYTIC AND FOTOCATALYTIC OXIDATION WITH HYDROGEN PEROXIDE

There has been studied the decreasing process of the concentration of the mixture of (direct and reactive) dyes and surfactants from the model solutions by applying catalytic and photo-catalytic oxidation with hydrogen peroxide depending on dyes concentration, the nature of surfactants and UV irradiation time. As a result of the research, it was established that the mixture of direct dyes (RAD and AAD), reactive dyes (Red Active and Orange Active) and amphoteric surfactant oxidizes most effective, and the remaining concentration of the degraded compounds borders within acceptable limits. It was also established that after the photocatalytic oxidation treatment of the mixture of direct and active dyes and anionic, cationic and nonionic surfactants, the molecules of the surfactants degrade heavier than the molecules of the dyes and the remaining concentration of the organic substances can be reduced only by adsorption on activated carbon.

**Keywords:** direct and active dyes, anionic, cationic, amphoteric and nonionic surfactants, hydrogen peroxide, catalytic and photocatalytic oxidation.

### Introducere

Principalii poluanți ai apelor reziduale textile sunt surfactanții și diferiți coloranți textili, precum și o serie de compuși auxiliari textili, aplicați în procesul tehnologic de vopsire a țesăturilor de diferită natură.

Atât surfactanții, cât și coloranții sunt substanțe stabile din punct de vedere biochimic și în procesul tratării biochimice se oxidează foarte greu. Nimerind în bazinele acvatice, aceste substanțe generează diferite de-reglări în procesul de autopurificare a apelor și sunt toxice pentru viețuitoarele acvatice. Înlăturarea surfactanților până la normele sanitare se realizează prin aplicarea metodelor combinate, care permit eficientizarea procesului de reținere și înlăturare a lor. În literatură [2] sunt descrise metodele de adsorbție a surfactanților de către cărbunii activi sau alți adsorbenti naturali și sintetici. A fost cercetat [1] și procesul combinat de concentrare a surfactanților prin metode de extracție – flotare cu degradarea lor la a doua fază de tratare.

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 dioxid de carbon și apă. Surfactanții sunt degradați de către radicalii OH<sup>•</sup>, care se obțin fotocatalitic la descompunerea peroxidului de hidrogen [3,4,6,7]. Datorită descompunerii peroxidului, concentrația radicalilor OH<sup>•</sup> se mărește și, respectiv, se mărește viteza de oxidare și de mineralizare atât a coloranților, cât și a surfactanților.

Gradul de oxidare și de mineralizare depinde în mare măsură de lungimea și structura radicalilor hidrofobi și a radicalilor hidrofili din compoziția surfactantului. Cu mărirea lungimii radicalului de hidrocarbură și a polarității grupelor hidrofile se mărește gradul de oxidare și de mineralizare. Gradul de mineralizare a surfactanților ajunge până la 60-80% [8].

Însă, cu mult mai greu se înlătură surfactanții din apele reziduale textile, unde ei sunt împreună cu coloranții textili și sunt 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 jurul a 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 poluanți organici menționați se aplică metoda de coagulare cu ajutorul sărurilor de fier sau aluminiu, care, prin dizolvarea lor, formează particule coloidale, capabile să neutralizeze și să sedimenteze surfactanții și coloranții. În baza cercetărilor de laborator efectuate [7] s-a constatat că în rezultatul procesului de oxidare a moleculelor de colorant și surfactant, care rămân în soluție, după tratarea lor cu coagulantul de aluminiu, concentrația lor practic nu se schimbă, însă se schimbă structura lor și aceasta duce la mărirea efectului de înlăturare a lor prin procesul de adsorbție cu cărbunii activi până la concentrația remanentă, corespunzătoare normelor sanitare.

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.

La compararea metodelor de coagulare cu metodele de oxidare fotocatalitică s-a stabilit că prin ambele metode epurarea soluțiilor are loc până la normele admisibile, însă prin aplicarea metodelor fotocatalitice, datorită procesului de oxidare și de degradare, are loc mineralizarea compușilor organici și procesul se realizează fără formarea deșeurilor, ceea ce prezintă un avantaj foarte important pentru rezolvarea problemelor de mediu și protecția lui.

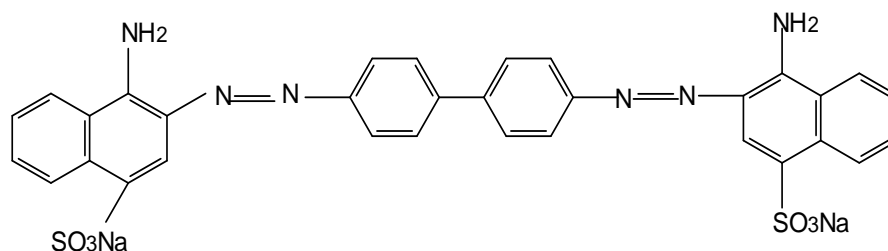
Cu acest scop au fost studiate procesul de eliminare a amestecului de coloranți textili și surfactanți la oxidarea lor catalitică și fotocatalitică cu peroxidul de hidrogen și la adsorbția lor de către cărbunii activi în funcție de concentrația coloranților direcți și activi, natura surfactanților (anionici, cationici, amfoteri și neionogeni) și timpul oxidării catalitice în prezența ionilor de Fe (II) și la iradierea cu razele UV.

### Material și metode

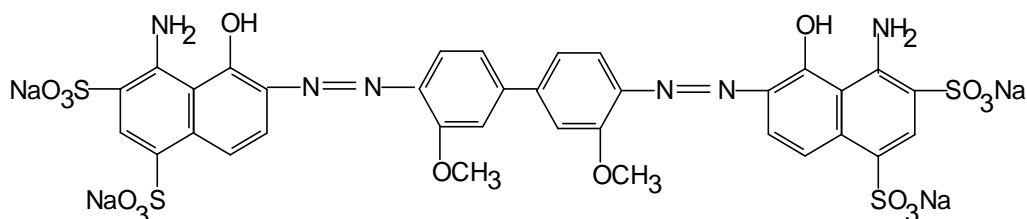
Au fost studiate următoarele clase de coloranți textili: direcți și activi, care se deosebesc între ei după numărul grupelor polare și funcționale ce duc la formarea particulelor asociate de molecule de coloranți cu diferite dimensiuni.

#### 1. Grupa coloranților direcți:

**Roșu aprins direct (RAD):**  $\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$ ;  $M = 696 \text{ g/mol}$ .

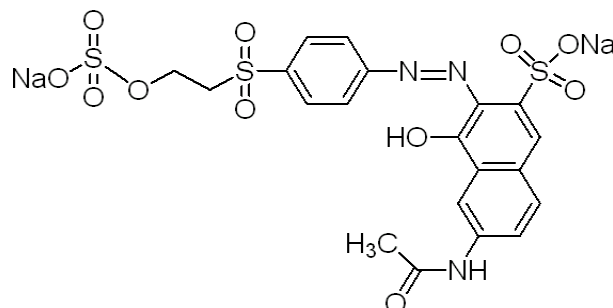


**Albastru aprins direct (AAD):**  $\lambda_{\max} = 626 \text{ nm}$ ;  $M = 968 \text{ g/mol}$ .

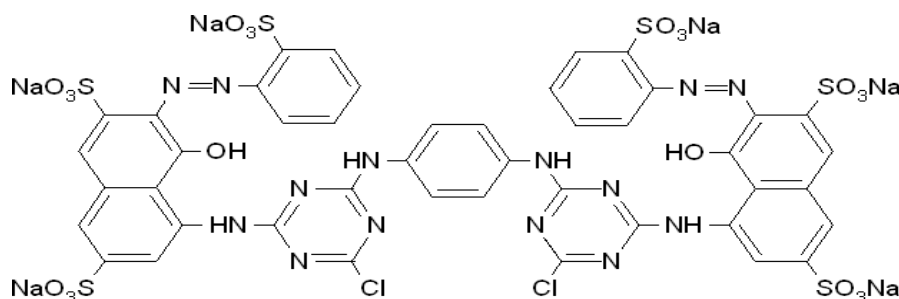


2. Grupa coloranților activi :

**Portocaliu activ 16 (PA) :  $\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$ ;  $M = 605 \text{ g/mol}$ .**



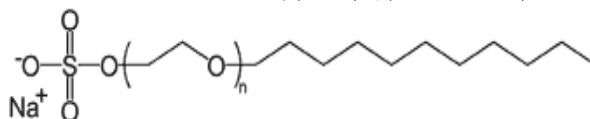
**Roșu activ(RA):  $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$ ;  $M = 1381 \text{ g/mol}$ .**



Concentrația lor remanentă în apele reziduale poate ajunge până la 200 – 250 mg/l.

Concomitent cu coloranții textili în apele reziduale se conțin și surfactanți din diferite clase, care contribuie la procesele de vopsire a țesăturilor. Au fost studiați, împreună cu coloranții indicați, și surfactanții din următoarele clase:

1. Surfactant anionic – lauril sulfat de natriu  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3\text{Na}$ ;  $M = 420 \text{ g/mol}$ .

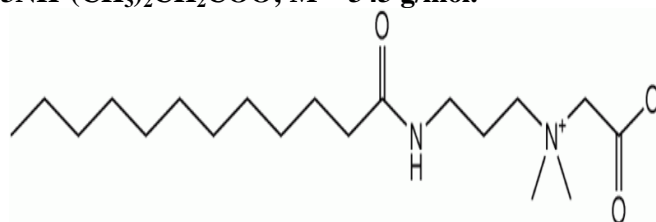


2. Surfactant cationic – (1-hexadecyl)tri-metylamonium bromide CTAB  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{Br}^-$ ;  $M_r = 364,45 \text{ g/mol}$ .

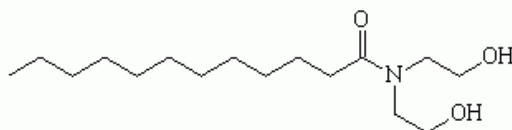
$\text{Br}^-$



3. Surfactant amfoter – cocomidopropil betaină CAPB  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ;  $M = 343 \text{ g/mol}$ .



#### 4. Surfactant neionogen – cocomid DEA, dietanolamidă a acizilor grași ai uleiurilor de cocos $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CON}(\text{CH}_2)_2\text{OH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ ; $M = 287 \text{ g/mol}$ .



Toate cercetările au fost efectuate în sisteme model, preparate în baza coloranților direcți, activi și amestecuri cu surfactanți în diferite raporturi de concentrații inițiale. Concentrația inițială a coloranților variază în limitele de la 50 până la 200 mg/l, iar a surfactanților – de la 20 până la 60 mg/l.

Concentrația coloranților textili și a amestecului de colorant și surfactant a fost determinată după valoarea CCO-Cr.

Oxidarea catalitică și fotocatalitică și adsorbția compușilor remanenți de către cărbunii activi KAY-1, marca A, s-a efectuat conform metodei prezentate în [5].

În baza rezultatelor obținute s-a calculat gradul de oxidare și de mineralizare (Gr.min.%) a coloranților textili și a amestecurilor cu surfactanți la diferite condiții de oxidare catalitică cu utilizarea apei oxigenate în prezența ionilor de Fe (II) și a razelor UV din relația:

$$\text{Gr.min.(\%)} = \frac{\text{CCO}_0 - \text{CCO}_{\text{rem.}}}{\text{CCO}_0} \cdot 100\%$$

#### Rezultate și discuții

A fost studiat procesul diminuării concentrației coloranților direcți (RAD, AAD) și activi (RA și PA) din soluțiile model în prezența surfactanților: amfoter, cationic, anionic și neionogen. Concentrația inițială a coloranților este între 50 - 200 mg/l. Pentru a diminua concentrația, s-a utilizat oxidarea catalitică și fotocatalitică cu peroxid de hidrogen în funcție de diferiți parametri: concentrația inițială a coloranților, surfactanților, timpul de oxidare în prezența ionilor de Fe(II) în lipsa iradierii cu razele UV (metoda Fenton) și la iradierea cu razele UV (metoda Foto-Fenton).

Pentru început a fost studiat procesul de oxidare și de mineralizare a surfactantului amfoter (cocomidopropil betaină) cu peroxid de hidrogen la diferite concentrații de peroxid și ale ionilor de Fe(II) ( $C(\text{Fe}^{2+}) = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  și  $3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) în funcție de timpul oxidării ( $t = 5-60$  minute).

Tabelul 1

Gradul de oxidare și de mineralizare a surfactantului amfoter în funcție de timpul oxidării catalitice la diferite concentrații de peroxid de hidrogen.  $C(\text{surf.}) = 40 \text{ mg/l}$ ,  $\text{pH} = 2,0-2,5$

t., min.	5,0		10,0		20,0		40,0		60,0	
CCOiniț., mgO/l	CCO, mgO/l	Gr.min., %	CCO, mgO/l	Gr.min., %	CCO, mgO/l	Gr.min., %	CCO, mgO/l	Gr.min., %	CCO, mgO/l	Gr.min., %
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , $[\text{Fe}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$										
15,00	13,75	8,33	12,5	16,66	12,5	16,66	12,5	16,66	13,75	8,33
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ , $[\text{Fe}^{2+}] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$										
15,00	8,75	41,66	9,37	37,53	9,37	37,53	9,37	37,53	9,37	37,53

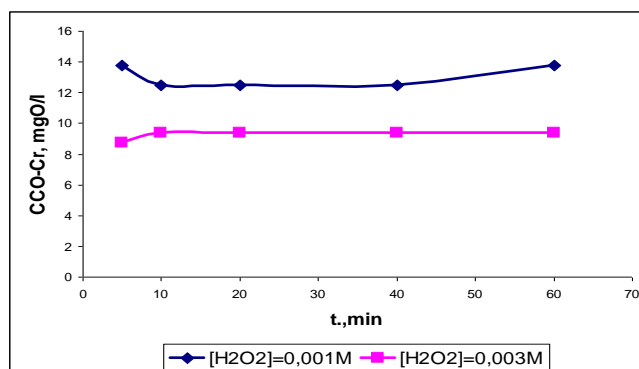


Fig.1. Dependența valorii CCO de timpul oxidării catalitice a surfactantului amfoter la diferite concentrații de peroxid de hidrogen.

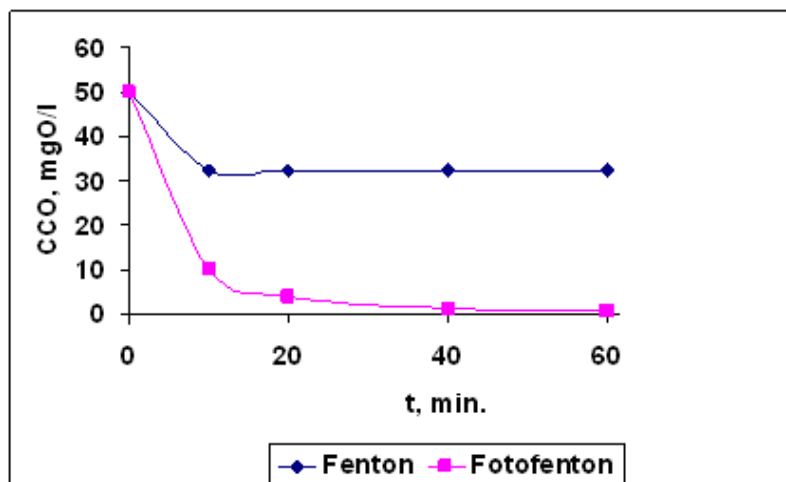
După cum rezultă din datele prezentate în Tabelul 1 și în Figura 1, oxidarea și degradarea moleculelor de surfactant se realizează neesențial și practic nu depind de timpul de oxidare. Mărirea concentrației peroxidului de hidrogen duce la mărirea efectului de oxidare și aceasta duce, respectiv, la micșorarea valorii CCO până la 8,75-9,37 mgO/l, care este mai mare decât cea admisibilă. După valorile CCO practice, surfactantul amfoter indicat este destul de stabil față de radicalii OH<sup>·</sup>, care se formează la descompunerea catalitică a moleculelor de peroxid de hidrogen.

În continuare, a fost studiat procesul oxidării catalitice a amestecului de colorant direct RAD și a surfactantului amfoter în funcție de timpul oxidării, de concentrația colorantului și de adsorbția compușilor remanenți de către cărbunii activi. Rezultatele experimentale sunt prezentate în Tabelul 2 și în Figurile 2-4.

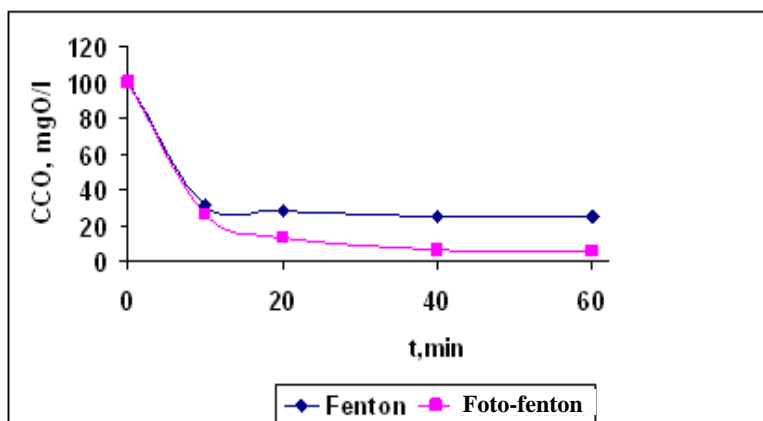
Tabelul 2

**Consumul chimic de oxigen (CCO) în funcție de timpul oxidării catalitice cu peroxid de hidrogen (Fenton și Foto-Fenton) a amestecului de surfactant amfoter și colorant RAD la diferite concentrații ale colorantului. C(surf.)=60 mg/l, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=3·10<sup>-3</sup>M, [Fe<sup>2+</sup>]=3·10<sup>-4</sup>M, pH=2,0-2,5**

Tipul oxidării	10 min.		20 min.		40 min.		60 min.		CA adsorb.	
	CCO, mgO/l	E.min., %	CCO, mgO/l	E.min., %	CCO, mgO/l	E.min., %	CCO, mgO/l	E.min., %	CCO, mgO/l	E.min., %
<b>50 mg/l RAD, CCO<sub>0</sub>= 40 mgO/l</b>										
<b>Fenton</b>	32,5	18,75	32,5	18,75	32,5	18,75	32,5	18,75	6,87	82,825
<b>Foto-Fenton</b>	10,0	75,00	3,75	90,62	1,25	96,87	0,63	98,42	5,63	85,92
<b>100 mg/l RAD, CCO<sub>0</sub>= 75 mgO/l</b>										
<b>Fenton</b>	31,25	58,33	28,12	62,25	25,0	66,66	25,0	66,66	8,12	89,17
<b>Foto-Fenton</b>	26,87	73,13	13,75	86,25	6,25	93,75	5,63	94,37	5,63	94,37
<b>200 mg/l RAD, CCO<sub>0</sub>= 150 mgO/l</b>										
<b>Fenton</b>	36,5	81,75	36,5	81,75	36,5	81,75	37,35	81,32	16,25	89,16
<b>Foto-Fenton</b>	36,25	74,375	36,25	81,875	8,75	95,625	4,37	97,815	8,12	95,94

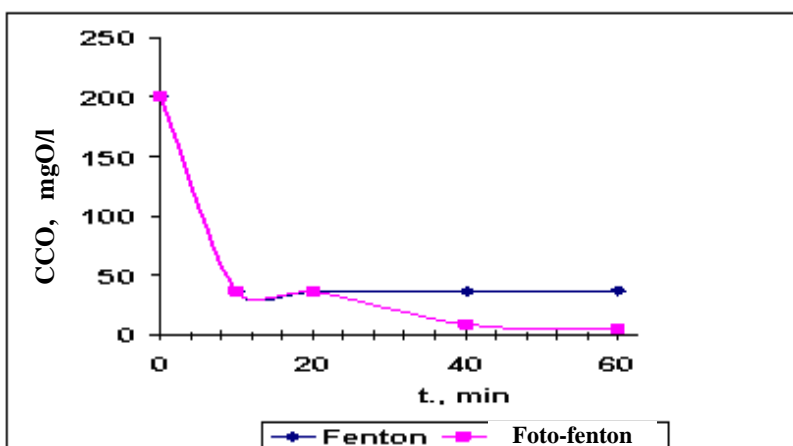


**Fig.2.** Dependența CCO-Cr în funcție de timpul oxidării catalitice cu peroxidul de hidrogen a amestecului de surfactant amfoter și colorant RAD.  
C(RAD)=50 mg/l, C(surf.)=60 mg/l, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=3·10<sup>-3</sup>M, [Fe<sup>2+</sup>]=3·10<sup>-4</sup>M, pH=2,0-2,5.



**Fig.3.** Dependenta CCO-Cr în funcție de timpul oxidării catalitice cu peroxidul de hidrogen a amestecului de surfactant amfoter și colorant RAD.

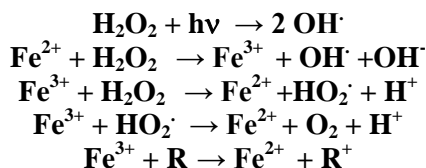
$C(\text{RAD})=100 \text{ mg/l}$ ,  $C(\text{surf.})=60 \text{ mg/l}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]=3 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ,  $\text{pH}=2,0-2,5$ .



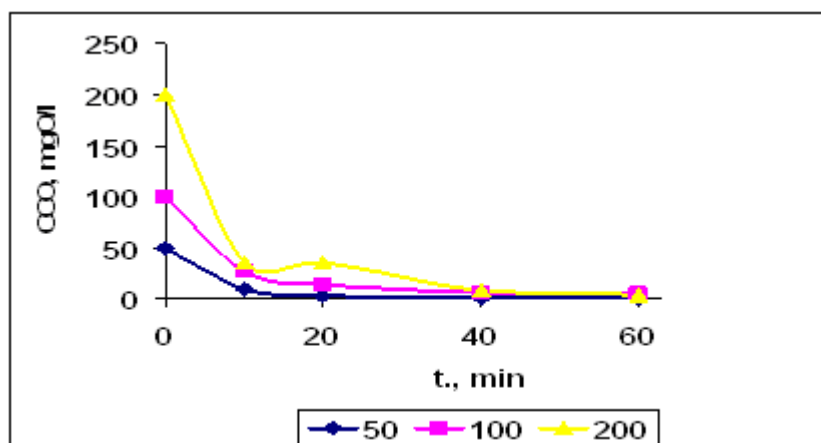
**Fig.4.** Dependenta CCO-Cr de timpul oxidării catalitice cu peroxidul de hidrogen a amestecului de surfactant amfoter și colorant RAD.

$C(\text{RAD})=200 \text{ mg/l}$ ,  $C(\text{surf.})=60 \text{ mg/l}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=3 \cdot 10^{-3}\text{M}$ ,  $\text{Fe}^{2+}=3 \cdot 10^{-4}\text{M}$ ,  $\text{pH}=2,0-2,5$ .

Din rezultatele obținute rezultă că în primele 10 minute se oxidează catalitic cu peroxidul de hidrogen moleculele colorantului RAD și valoarea CCO se micșorează până la 32,50 mgO/l (pentru CCO=40 mgO/l și concentrația colorantului de 50 mg/l) și până la 36,50 mgO/l (pentru CCO=150 mgO/l și concentrația colorantului de 200 mg/l). Cu mărirea, în continuare, a timpului de oxidare până la 60 minute, valoarea CCO în ambele cazuri practic nu se micșorează. Aceasta se explică prin faptul că în primele minute de oxidare, sub acțiunea radicalilor  $\text{OH}^\cdot$ , care se formează la descompunerea catalitică a peroxidului de hidrogen în prezența ionilor de Fe (II), conform mecanismului indicat, moleculele de colorant se oxidează, iar moleculele surfactantului sunt destul de stabile, nu pot fi oxidate și degradate; astfel, pot fi înlăturate până la valoarea admisibilă numai prin adsorbția lor de către cărbunii activi. În rezultatul adsorbției valoarea CCO a soluțiilor tratate se micșorează până la valoarea admisibilă numai pentru soluțiile cu concentrația de 50-100 mg/l și a surfactantului de 60 mg/l. Cu mărirea concentrației colorantului până la 200 mg/l concentrația remanentă a compușilor organici este mai mare decât cea admisibilă, chiar și după adsorbția lor de către cărbunii activi. Prin urmare, cu toate că metoda de oxidare și degradare a substanțelor organice este o metodă avansată, însă în cazul tratării amestecului de coloranți direcți și a surfactantului amfoter se pot trata soluțiile cu concentrația colorantului până la 100 mg/l. Soluțiile concentrate nu se pot epura până la normele sanitare, care ar permite evacuarea lor în bazinele acvatice. Pentru mărirea efectului de oxidare catalitică a fost aplicată metoda Foto-Fenton de oxidare a amestecului cu peroxidul de hidrogen, care este concomitent catalizat de ionii de Fe (II) și de razale ultraviolete, conform mecanismului:



În acest caz, concentrația radicalilor OH<sup>·</sup> se mărește și, respectiv, se mărește atât viteza de oxidare catalitică a amestecului de colorant RAD și surfactant (Fig.2-4), cât și efectul de oxidare și de degradare a acestui amestec. În rezultatul acestui proces, valoarea CCO-Cr pentru toate 3 concentrații studiate se micșorează până la limita admisibilă, fără a mai fi aplicate metode de adsorbție cu cărbuni activi. Însă, timpul de oxidare fotocatalitică este diferit și se mărește cu mărirea concentrației inițiale a colorantului (Fig.5).



**Fig.5.** Dependența CCO-Cr în funcție de timpul oxidării fotocatalitice a amestecului de colorant RAD și surfactant amfoter la diferite concentrații ale colorantului RAD. C(surf.)=60 mg/l, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=3·10<sup>-3</sup>M, [Fe<sup>2+</sup>]=3·10<sup>-4</sup>M, pH=2,0-2,5.

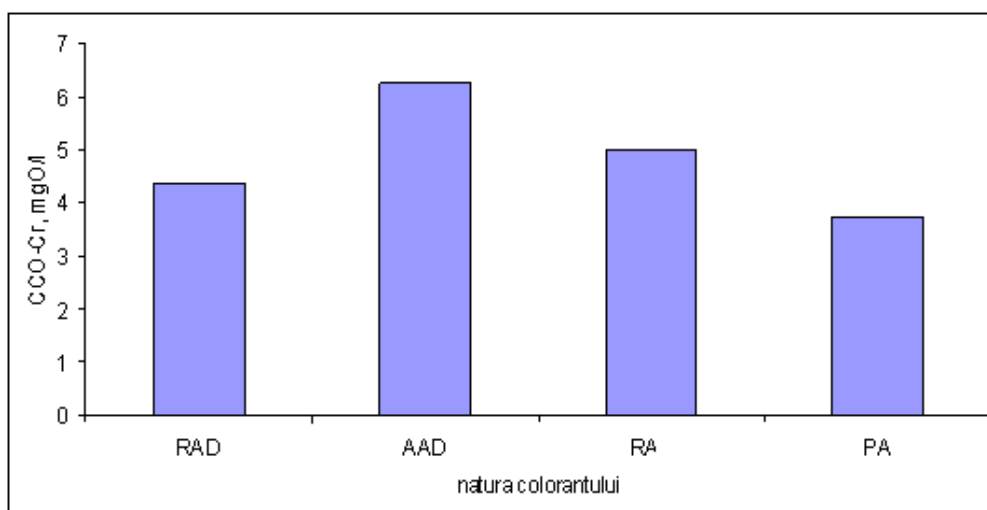
În continuare, a fost studiat procesul de oxidare fotocatalitică cu peroxid de hidrogen a amestecului de surfactant amfoter și coloranți AAD, RA, PA din soluțiile model în funcție de timpul oxidării catalitice la diferite concentrații ale coloranților și la concentrația maximă a surfactantului amfoter de 60 mg/l. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 3 și în Figura 6.

**Tabelul 3**

**Consumul chimic de oxigen și gradul de oxidare și mineralizare a amestecului de coloranți și surfactant amfoter în funcție de natura colorantului la oxidarea fotocatalitică timp de 60 minute la diferite concentrații ale coloranților. C(surf.)=60 mg/l, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=3·10<sup>-3</sup>M, [Fe<sup>2+</sup>]=3·10<sup>-4</sup>M, pH=2,0-2,5.**

T <sub>oxidare</sub> , min.	RAD		AAD		RA		PA	
	CCO-Cr, mgO/l	Gr.min., %	CCO-Cr, mgO/l	Gr.min., %	CCO-Cr, mgO/l	Gr.min, %	CCO-Cr, mgO/l	Gr.min., %
<b>C(col.)=50 mg/l</b>								
10	10,00	75,0	16,25	59,4	13,75	72,5	2,50	93,8
20	3,75	90,6	9,37	76,6	10,63	78,7	1,25	95,3
40	1,25	96,9	6,87	82,8	3,75	92,5	0,63	98,4
60	0,63	98,4	4,37	89,1	3,75	92,5	0,63	98,4
<b>C(col.)=100 mg/l</b>								
10	26,87	73,1	24,37	59,4	16,87	78,9	13,75	84,3
20	13,75	86,2	10,00	83,3	8,75	89,1	4,37	93,7
40	6,25	93,7	6,87	88,5	4,37	94,5	2,50	96,1
60	5,63	94,4	5,63	90,6	4,37	94,5	1,25	98,2

C(col.)=200 mg/l								
10	36,25	74,4	40,00	65,4	18,75	86,6	17,50	88,3
20	36,25	74,4	13,75	88,6	12,50	91,1	13,75	90,8
40	8,75	95,6	8,12	92,9	5,00	96,4	6,25	95,8
60	4,37	97,8	6,25	94,6	5,00	96,4	3,75	97,5



**Fig.6.** Dependența CCO-Cr a amestecului de surfactant amfoter și colorant în funcție de natura colorantului, la tratarea soluțiilor model cu reagentul Foto-Fenton.  
C(coloranților) =200 mg/l, C(surf.)= 60 mg/l,  $[H_2O_2]=3 \cdot 10^{-3}M$ ,  $[Fe^{2+}]=3 \cdot 10^{-4}M$ , pH=2,0-2,5.

La oxidarea fotocatalitică cu peroxidul de hidrogen (metoda Foto-Fenton) amestecul de coloranți direcți (RAD și AAD) și activi (RA și PA) și surfactantul amfoter, s-a constatat că se oxidează și se mineralizează eficient (cu un efect de 93-96%) și, ca rezultat, în toate soluțiile epurate concentrația remanentă a compușilor organici formați este egală cu sau mai mică decât cea admisibilă.

Prin metoda de oxidare catalitică cu peroxidul de hidrogen, catalizat de ionii de Fe(II) în lipsa iradierii cu razele UV (metoda Fenton) se pot epura soluțiile model, care conțin coloranții indicați până la concentrația de 100 mg/l, iar compușii remanenti după o oxidare mai îndelungată (timp de 60 minute) ar trebui să fie înlăturați de către cărbunii activi prin adsorbție.

Prin urmare, prin metoda Foto-Fenton, amestecul de colorant și surfactant amfoter se oxidează și se mineralizează mai eficient (93-96,5%) și într-un timp mai mic față de metoda Fenton, unde efectul mineralizării este mai mic (67-84%), iar concentrația compușilor remanenti, fiind mai mare decât cea admisibilă, poate fi micșorată ulterior până la cea admisibilă numai prin tratarea soluțiilor cu cărbunele activ. Eficiența procesului de oxidare și de mineralizare depinde și de natura colorantului în prezența aceluiași surfactant.

Cel mai eficient se oxidează amestecul de coloranți cu surfactantul amfoter, care conține colorantul portocaliu, apoi urmează colorantul roșu aprins direct, roșu activ și mai puțin eficient se oxidează colorantul albastru aprins direct. Aceasta se explică prin faptul că structura moleculelor de coloranți este diferită și numărul inelelor benzenice din moleculă este la fel diferit. Prin urmare, și stabilitatea acestor coloranți față de particulele de oxidant de  $OH^{\cdot}$  este diferită.

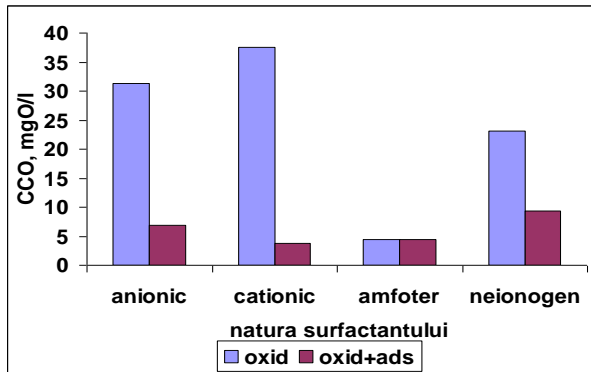
Apoi a fost studiat procesul diminuării concentrației amestecului de coloranți direcți și activi cu surfactanții cationici, anionici și neionogeni din soluțiile model la oxidarea lor fotocatalitică cu peroxidul de hidrogen în funcție de timpul oxidării, de concentrația coloranților și de natura surfactanților. În baza studiilor experimentale au fost obținute următoarele rezultate prezentate în Tabelul 4 și în Figurile 7-10.



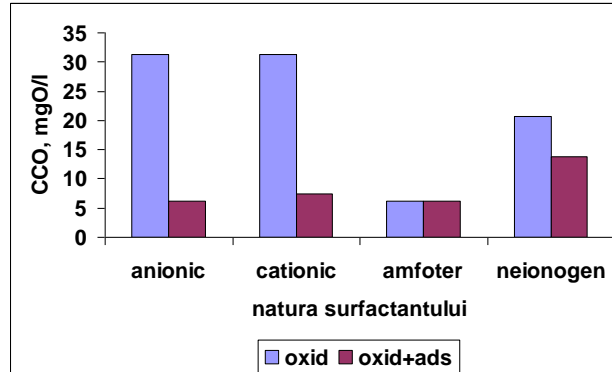
Tabelul 4

**Consumul chimic de oxigen și gradul de oxidare și mineralizare a amestecului de coloranți și surfactanți în funcție de natura lor, la oxidarea fotocatalitică timp de 60 minute. C(col.)= 200 mg/l, C(surf.)=60 mg/l, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=3·10<sup>-3</sup>M, [Fe<sup>2+</sup>]=3·10<sup>-4</sup>M, pH=2,0-2,5.**

Metoda de tratare	Surf.anionic		Surf.cationic		Surf.amfoter		Surf.neionogen	
	CCO-Cr, mgO/l	Gr.min., %	CCO-Cr, mgO/l	Gr.min., %	CCO-Cr, mgO/l	Gr.min., %	CCO-Cr, mgO/l	Gr.min., %
<b>Col.RAD</b>								
Oxidarea Foto-Fenton	31,25	87,0	37,60	82,9	4,37	97,1	23,12	91,3
Adsorb.CA	6,87	97,1	3,75	98,3	4,37	97,1	9,37	96,5
<b>Col.AAD</b>								
Oxidarea Foto-Fenton	31,25	85,8	31,25	84,4	6,25	94,6	20,63	92,2
Adsorb.CA	6,25	97,1	7,50	96,2	6,25	94,6	13,75	94,8
<b>Col.RA</b>								
Oxidarea Foto-Fenton	37,50	77,3	32,50	79,0	5,00	96,4	12,50	95,3
Adsorb.CA	12,50	92,4	12,50	91,9	5,00	96,4	9,37	96,5
<b>Col.PA</b>								
Oxidarea Foto-Fenton	33,12	90,7	31,87	86,1	6,25	95,8	27,50	89,8
Adsorb.CA	6,87	98,1	12,50	94,6	6,25	95,8	11,87	95,1

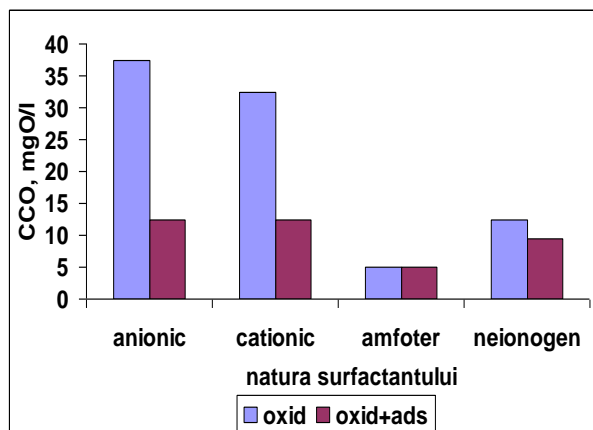


**Fig.7.** Dependența CCO-Cr a amestecului de surfactanți și colorant RAD în funcție de natura surfactantului, la tratarea soluțiilor model cu reagentul Foto-Fenton. C(coloranților) =200 mg/l, C(surf.)= 60 mg/l, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=3·10<sup>-3</sup>M, [Fe<sup>2+</sup>]=3·10<sup>-4</sup>M, pH=2,0-2,5.



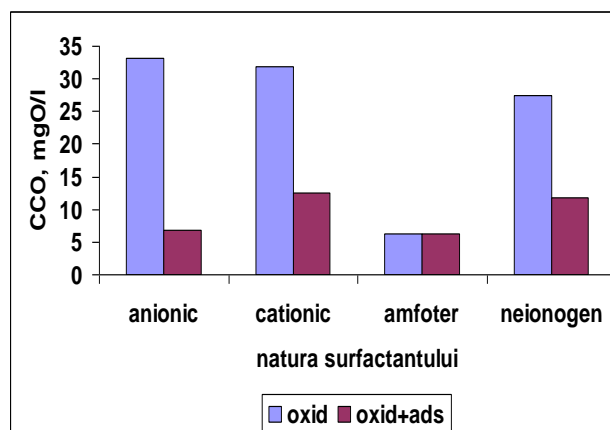
**Fig.8.** Dependența CCO-Cr a amestecului de surfactanți și colorant AAD în funcție de natura surfactantului, la tratarea soluțiilor model cu reagentul Foto-Fenton. C(coloranților) =200 mg/l, C(surf.)= 60 mg/l, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=3·10<sup>-3</sup>M, [Fe<sup>2+</sup>]=3·10<sup>-4</sup>M, pH=2,0-2,5.

Din rezultatele cercetărilor efectuate cu privire la oxidarea fotocatalitică cu peroxidul de hidrogen a amestecului de coloranți direcți și activi în prezența surfactanților din diferite clase (anionici, cationici, amfoteri și neionogeni) rezultă (Fig.7-10) că procesul de oxidare fotocatalitică depinde de natura colorantului și de natura surfactantului, care se folosește pentru dispersarea colorantului. S-a obținut că gradul de oxidare și de mineralizare este cel mai mare pentru toți coloranții în amestec cu surfactantul amfoter, iar valoarea CCO-Cr a compușilor organici remanenți este cea mai mică. Prin urmare, toți coloranții în amestec cu acest surfactant se oxidează și se mineralizează la maxim, iar concentrația remanentă a compușilor se încadrează în normele sanitare.



**Fig.9.** Dependența CCO-Cr a amestecului de surfactanți și colorant RA în funcție de natura surfactantului, la tratarea soluțiilor model cu reagentul Foto-Fenton.

C(coloranților)=200 mg/l, C(surf.)= 60 mg/l,  $[H_2O_2]=3 \cdot 10^{-3}M$ ,  $[Fe^{2+}]=3 \cdot 10^{-4}M$ , pH=2,0-2,5.



**Fig.10.** Dependența CCO-Cr a amestecului de surfactanți și colorant PA în funcție de natura surfactantului, la tratarea soluțiilor model cu reagentul Foto-Fenton.

C(coloranților)=200 mg/l, C(surf.)= 60 mg/l,  $[H_2O_2]=3 \cdot 10^{-3}M$ ,  $[Fe^{2+}]=3 \cdot 10^{-4}M$ , pH=2,0-2,5.

Gradul de oxidare și de mineralizare a coloranților studiați (RAD, AAD, RA și PA) în amestec cu surfactantul anionic și cationic este mai mic, iar concentrația compușilor organici remanenți este mai mare în comparație cu surfactanții amfoteri și neionogeni. Mineralizarea se efectuează mai puțin, iar valoarea concentrației compușilor remanenți este cu mult mai mare decât doza admisibilă (Fig.7-10) și poate fi micșorată numai prin adsorbția lor de către carbunii activi. Micșorarea gradului de mineralizare a coloranților în prezența surfactanților anionici și cationici se explică prin faptul că reactivitatea lor chimică față de radicalii  $OH^\cdot$ , care se formează la fotocataliza peroxidului de hidrogen, depinde de lungimea și structura grupei hidrofobe și a grupei polare hidrofile din compoziția surfactantului. Deoarece surfactanții anionici și cationici conțin radicali ai hidrocarburilor saturate neramificate și nu conțin grupe polare, ei se oxidează cel mai greu în comparație cu surfactanții amfoteri și neionogeni, iar efectul procesului de oxidare și de mineralizare (exprimat prin valoarea remanentă a CCO-Cr) este mai mic în comparație cu gradul de oxidare și de mineralizare a surfactanților amfoteri și neionogeni. Gradul de oxidare și de mineralizare se mărește în cazul măririi polarității în molecula surfactantului. De aceea, în amestecul de coloranții indicați și surfactanții amfoteri și neionogeni gradul de oxidare și de mineralizare este mai mare în comparație cu amestecul care conține surfactanți anionici și cationici, iar concentrația compușilor organici remanenți în soluțiile tratate ale amestecurilor de coloranți studiați în prezența surfactanților anionici și cationici este, în medie, de 31,25-37,50 mgO/l, în comparație cu concentrația compușilor remanenți din soluțiile acelorași coloranți în prezența surfactanților amfoteri și neionogeni, care constituie 12,5-27,5 mgO/l.

În prezența surfactantului neionogen cel mai greu se oxidează coloranții RA și PA. Gradul de oxidare și de mineralizare este mai mic decât în prezența surfactantului anionic și cationic, iar concentrația remanentă a compușilor organici se micșorează cu greu la adsorbția lor pe carbuni activi. Pentru amestecul de coloranți AAD și PA și surfactant neionogen nu se atinge concentrația limită admisibilă, caracteristică pentru soluțiile epurate.

Prin urmare, prin metoda fotocatalitică se epurează soluțiile model, care conțin coloranți RAD și RA în prezența tuturor surfactanților indicați și studiați, apoi urmează coloranții AAD și PA, care se oxidează și se adsorb pe carbunii activi mai bine în prezența surfactanților anionic și amfoter și cu mult mai greu în prezența surfactantului cationic și neionogen (CCO-Cr. rem.=12,5-20,6 mgO/l), care nu se micșorează nici după tratare cu carbuni activi.

S-a stabilit că prin aplicarea metodelor fotocatalitice, datorită procesului de oxidare și de degradare, are loc mineralizarea compușilor organici și procesul se realizează fără formarea deșeurilor, ceea ce prezintă un avantaj foarte important pentru rezolvarea problemelor de mediu și protecția lui.

**Concluzii**

1. S-a stabilit că efectul înlăturării amestecului de coloranți direcți și activi și surfactanți depinde de:

a) natura colorantului. Cel mai eficient se oxidează amestecul de coloranți cu surfactantul amfoter, care conține colorantul portocaliu, apoi urmează colorantul roșu aprins direct, roșu activ și mai puțin eficient se oxidează colorantul albastru aprins direct;

b) natura surfactantului.

2. S-a constatat că la oxidarea fotocatalitică a amestecului de coloranți direcți și activi și a surfactantului amfoter gradul de oxidare și de mineralizare este maxim și concentrația remanentă a compușilor formați se încadrează în limitele admisibile.

3. S-a constatat că la oxidarea fotocatalitică a amestecului de coloranți direcți și activi și surfactanți anionici, cationici și neionogeni moleculele de surfactanți degradează mai greu decât moleculele de colorant, iar concentrația remanentă a substanțelor organice poate fi micșorată numai prin adsorbție pe carbune activ.

4. S-a obținut că la oxidarea fotocatalitică cu peroxidul de hidrogen, gradul de degradare și mineralizare a amestecului de coloranți și surfactanți se mărește și, ca urmare, se mărește și capacitatea de adsorbție a carbonilor activ, față de compușii remanenți. Aceasta permite de a epura soluțiile model concentrate, care conțin 200 mg/l de coloranți și 60 mg/l de surfactant.

**Bibliografie:**

1. ALCANTARA, M.T., GOMEZ, J., PAZOS, M., SANROMAN, M.A. Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequense extrasionn with surfactant- electrochemiocal degradation. In: *Chemosphere*, 2008, no.70, p.1438-1444.
2. BOURAS, O., BOLLINGER, J., BAUDU, M., KHALAY, H. Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solition by surfactant –modified pillared clays. In: *Applied. Clay Science*, 2007, no.37, p.240-250.
3. FABIANA, M., PASCHOAL, M., MARC. A., ANDERSON,A., VALNICE, M., ZANONI, B. Fotoelectocatalytic oxidation of anoinic surfactant used in leather industry on nanoporos Ti/TiO<sub>2</sub> electrodes. In: *J.Braz.Chem. Sos.*, 2008, no.4(19), p.603-810.
4. HIDAKA, H., AJISAKA, K., HARIKOSHI, S., OYAMA, T., TAKAUCHI, K. Comparative assessment of the efficiency of TiO<sub>2</sub>/OTE thin film electrods fabricated by three deposition methods. Photoelectrochemical degradation of the DBS anionic surfactant. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A.Chemistry*, 2001, no.138, p.185-192.
5. LUPASCU, T. *Carbuni activi din materii prime vegetale*. Chisinau, Stiinta, 2004, p.156.
6. MA, C.W., CHU, W. Photodegradation a mechanism and rate improvement of chlorinated aromaric dye în non-ionic surfactant solutions. In: *Was.Res.*, 2001, no.10(35), p.2453-2459.
7. 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. În: *STUDIA UNIVER-SITATIS. Seria „Științe ale naturii”*, 2010. nr.1(31), p.162-172. ISSN 1857-1735
8. MICHITAKA O., HIROFURNI, S., HIROYUKI, F., KOICHI, E. Intramolecularly selective decomposition of surfactant molecules on photocatalytic oxidative degradation over TiO<sub>2</sub> photocatalyst. In: *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*, 2000, no.155, p.122-129.

**Notă:** Rezultatele au fost obținute în cadrul Proiectului instituțional 11.817.08.46A „Studiul proceselor ecochimice și elaborarea tehnologiilor de tratare a mediului ambiant”.

Prezentat la 27.02.2013