

## ÎNLĂTURAREA COLORANȚILOR DIRECTI DIN APELE REZIDUALE TEXTILE PRIN METODE ELECTROCHIMICE

*Gheorghe DUCA, Vera MATVEEVICI, Maria GONȚA, Olga COPTU*

*Catedra Chimie Industrială și Ecologică*

The process of direct colorants removal from solutions on their electrochemical treatment in the cells with soluble Al anodes has been studied.

It was found that the effect of colorants removal depends on pH value. With the increase of anionic groups number, the pH value is decreased from 6,0 to 5,0. It was shown that the most effective direct colorants can be removed by the electrochemical coagulation, and the removal efficiency is dependent on the intensity of electric current.

### Introducere

Problema privind poluarea apelor naturale ca rezultat al deversării apelor reziduale de la fabricile textile, care nu au fost eficient epurate, este destul de actuală, deoarece volumul acestor ape este destul de mare, iar indicele biologic mic (CBO/CCO <0,25-0,3) [1] indică la faptul că ele nu pot fi epurate prin metode biologice și sunt destul de toxice pentru viețuitoarele din bazinele acvatice.

Cel mai des, pentru înlăturarea coloranților se aplică metode de coagulare și absorbție cu utilizarea cărbunilor activi. Eficiența de coagulare a coloranților activi este mică, iar cea de înlăturare a lor cu ajutorul cărbunilor activi depinde de porozitatea cărbunelui, mărimea porilor, precum și de concentrația coloranților și natura lor, care, pe de o parte, duce la apariția fenomenului de asociere, iar, pe de alta, la efectul de sită [2].

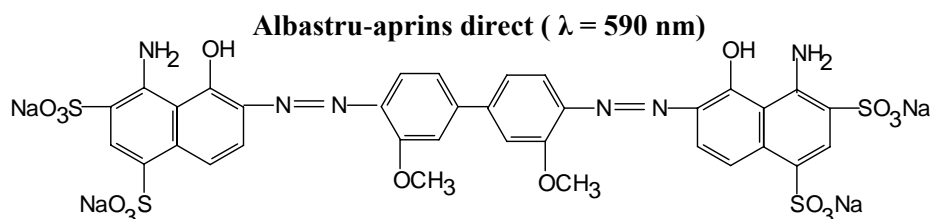
În ultimul timp se efectuează cercetări ce țin de aplicarea oxidanților (ozonului, clorului, peroxidului de hidrogen [3-5]), în care se constată că moleculele de coloranți se oxidează cu formarea de substanțe organice cu mase moleculare mai mici, care pot fi adsorbite de către cărbunii activi. Însă, aceste metode deocamdată rămân costisitoare, deoarece concentrația coloranților în apă este mare și capacitatea de sorbție a cărbunelui activ foarte repede se epuizează, pe când regenerarea lor este o problemă încă irezolvabilă din punct de vedere tehnologic. De aceea, este necesar a realiza o decolorare preliminară, care poate fi efectuată cu ajutorul coagulanților de fier sau aluminiu. Eficacitatea de adsorbție a coagulanților crește în timpul obținerii lor pe cale electrochimică la dizolvarea anodului de fier sau aluminiu.

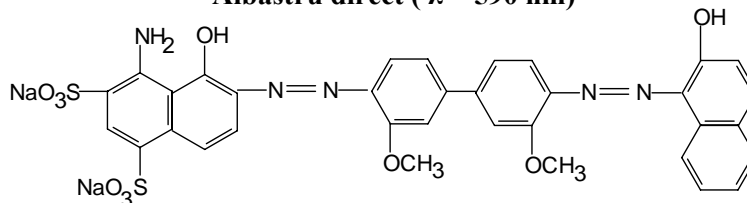
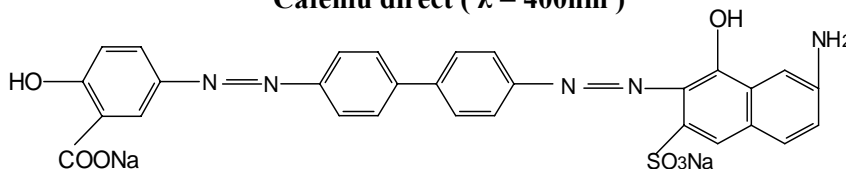
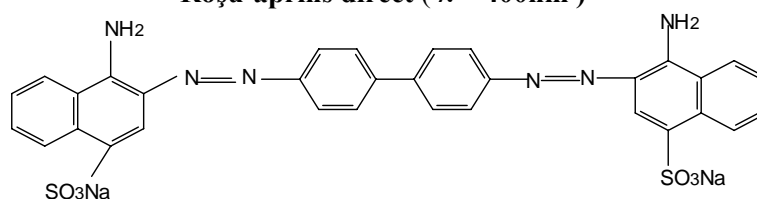
Cu acest scop, a fost studiat procesul de diminuare a conținutului coloranților direcți la tratarea electrochimică a soluțiilor model în celula cu anodi solubili de aluminiu în funcție de valoarea pH-ului, cantitatea coagulantului (timpul tratării și intensitatea curentului electric, necesare pentru obținerea cantității de coagulant) și concentrația inițială a coloranților.

### Partea experimentală

Toate cercetările au fost efectuate în baza soluțiilor model preparate din coloranții direcți, dizolvați în apă distilată. Concentrațiile coloranților au fost determinate după densitățile optice la lungimea de undă respectivă folosind spectrofotometrul CΦ-46. Tratarea electrochimică a soluțiilor model de coloranți s-a efectuat în celula electrochimică cu anodi solubili de aluminiu, sub formă de plăci metalice, amplasați paralel la distanța de 4-5 mm. Valoarea pH-ului a fost înregistrată cu ajutorul ionomerului universal ЭВ -74.

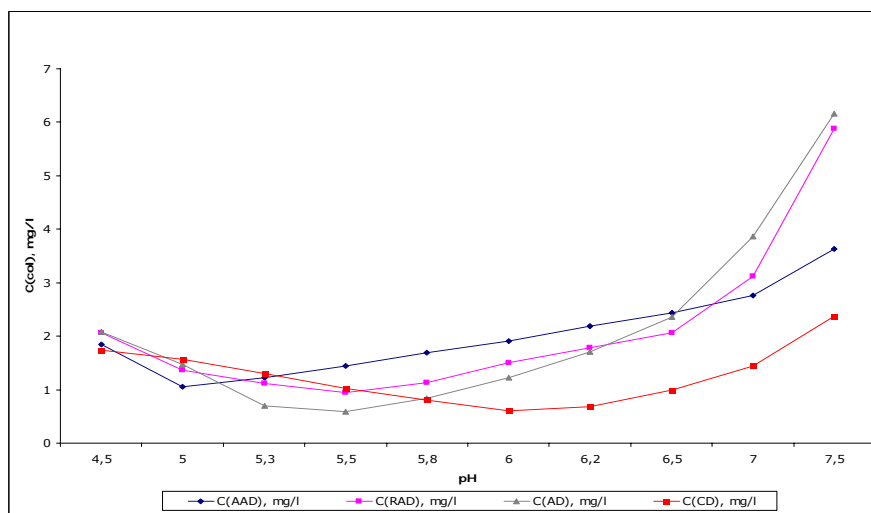
În prezenta lucrare au fost studiați coloranții direcți: roșu-aprins direct (RAD), albastru direct (AD), albastru-aprins direct (AAD) și cafeniu direct (CD), ale căror molecule se deosebesc după structură și după numărul de grupe polare și anionice. Astfel, moleculele coloranților descriși au cel mai mare factor de asociere [6] și vor forma particule asociate de diferite dimensiuni, însă toate vor fi încărcate cu sarcină negativă.



**Albastru direct ( $\lambda = 590$  nm)****Cafeniu direct ( $\lambda = 400$  nm)****Roșu-aprins direct ( $\lambda = 400$  nm)****Rezultate și discuții**

Rezultatele experimentale cu privire la coagularea coloranților albastru-aprins direct, roșu-aprins direct, albastru direct și cafeniu direct de către particulele coloidale de hidroxid de aluminiu în funcție de valoarea pH-ului sunt prezentate în Figura 1, din care rezultă că coagularea maximă a coloranților direcți are loc la diferite valori ale pH-ului, care depinde de sarcina negativă a coloranților în soluțiile apoase. Pentru colorantul AAD, care are cel mai mare număr de grupe anionice (4) maximumul de neutralizare și coagulare se observă la pH = 5,0, pentru colorantul RAD și AD, care are numai câte 2 grupe anionice, maximumul este la pH = 5,3-5,5, iar pentru colorantul CD – la pH = 6,0, deoarece din cele 2 grupe anionice una disociază slab (-COOH), iar sarcina particulelor asociate de colorant este mai mică; astfel, pentru neutralizarea lor este nevoie de particule coloidale de hidroxid de aluminiu cu sarcină pozitivă mai mică.

Prin urmare, se poate constata că maximumul pH-ului de coagulare are loc la o valoare cu atât mai mică, cu cât numărul grupelor anionice este mai mare, fiindcă cu micșorarea pH-ului se mărește valoarea sarcinii pozitive a coagulantului de aluminiu și astfel se îndeplinește condiția de neutralizare a sarcinii particulelor coagulante.



**Fig.1.** Diminuarea concentrației coloranților direcți în funcție de pH.

În continuare a fost studiat procesul de coagulare a coloranților direcți în funcție de concentrația ionilor de aluminiu, introduși prin dizolvarea sulfatului de aluminiu (coagularea chimică) și prin dizolvarea anodului de aluminiu la tratarea soluțiilor model în celula cu anodi solubili (coagularea electrochimică). Din datele experimentale și cele calculate, prezentate în Tabelele 1 și 2, rezultă că efectul de coagulare a coloranților direcți de către hidroxidul de aluminiu este diferit și depinde de natura colorantului și metoda de obținere a hidroxidului. Cel mai eficient se înlătură coloranții cafeniu direct și albastru direct, apoi urmează coloranții AAD și RAD.

Tabelul 1

**Dependența concentrației remanente a coloranților albastru-aprins direct și roșu-aprins direct de concentrația ionilor de aluminiu, obținuți prin ambele metode.  $C_0(\text{col.}) = 50 \text{ mg/l}$**

Nr. d/o	$C_{\text{AL}}^{3+}$ mg/l	Coagularea chimică				Coagularea electrochimică			
		Colorantul AAD		Colorantul RAD		Colorantul AAD		Colorantul RAD	
		$C_{\text{rem.}}(\text{AAD}),$ mg/l	Ef.dim., %	$C_{\text{rem.}}(\text{RAD}),$ mg/l	Ef.dim., %	$C_{\text{rem.}}(\text{AAD}),$ mg/l	Ef.dim., %	$C_{\text{rem.}}(\text{RAD}),$ mg/l	Ef.dim., %
1	4,32	1,55	97,02	1,61	96,90	1,10	97,88	1,46	97,19
2	6,48	1,05	97,98	1,20	97,69	0,76	98,54	1,06	97,96
3	7,56	0,55	98,94	0,75	98,61	0,50	99,04	0,70	98,65
4	8,64	0,37	99,29	0,70	98,65	0,35	99,33	0,68	98,69
5	9,72	0,35	99,33	0,50	99,04	0,34	99,36	0,50	99,04
8	10,8	0,24	99,54	0,35	99,33	0,24	99,54	0,35	99,33

Pentru colorantul cafeniu direct se observă o diminuare de 96,0-98,9% deja la o adăugare de 4,32- 6,48 mg/l de ioni de aluminiu. La fel de eficientă este și metoda electrochimică de tratare a soluțiilor model, care conțin coloranții direcți (efectul constituie, respectiv, 96,4-99,5%). Însă, cu mărirea concentrației ionilor de aluminiu efectul de diminuare se schimbă neesențial. Pentru concentrațiile mărite de coagulant efectul de diminuare a concentrației coloranților este, practic, același pentru hidroxidul de aluminiu, obținut prin ambele metode.

Tabelul 2

**Dependența concentrației remanente a coloranților albastru direct și cafeniu direct de concentrația ionilor de aluminiu, obținuți prin ambele metode.  $C_0(\text{col.}) = 50 \text{ mg/l}$**

Nr. d/o	$C_{\text{AL}}^3,$ mg/l	Coagularea chimică				Coagularea electrochimică			
		Colorantul Ad		Colorantul CD		Colorantul AD		Colorantul CD	
		$C_{\text{rem.}}(\text{AD}),$ mg/l	Ef.dim., %	$C_{\text{rem.}}(\text{CD}),$ mg/l	Ef.dim., %	$C_{\text{rem.}}(\text{AD}),$ mg/l	Ef.dim., %	$C_{\text{rem.}}(\text{CD}),$ mg/l	Ef.dim., %
1	4,32	2,21	95,8	2,10	96,6	2,01	97,2	1,86	96,5
2	5,40	1,68	96,8	1,38	97,4	1,48	97,8	1,31	97,7
3	6,48	1,16	97,8	0,60	98,9	0,96	98,2	0,51	99,0
4	7,56	0,68	98,7	0,40	99,2	0,50	99,0	0,30	99,4
5	8,64	0,57	98,9	0,30	99,4	0,35	99,3	0,25	99,5
6	9,72	0,45	99,1	0,25	99,5	0,34	99,4	0,25	99,5
7	10,8	0,35	99,3	0,25	99,5	0,24	99,5	0,20	99,6

Aceste rezultate se explică reieșind din compoziția chimică și structura particulelor asociate, pe care le formează acești coloranți în soluțiile apoase. La coloranții CD și AD, spre deosebire de coloranții AAD și RAD, prevalează numărul de grupe polare în comparație cu numărul grupelor anionice, ceea ce duce la mărirea gradului de asociere a moleculelor. Astfel, datorită gradului mare de asociere, sarcina negativă, care îi revine unei particule asociate, se micșorează și pentru coagularea lor este nevoie de mai puține particule coloidale de hidroxid de aluminiu cu sarcină pozitivă. Deci, efectul de coagulare se realizează cu cantități mai mici de coagulant (cel mai eficient coagulează colorantul CD).

Prin urmare, cantitatea coagulantului, necesar pentru coagularea particulelor asociate ale moleculelor de coloranți, depinde atât de sarcina particulei, cât și de mărimea ei. Pe de altă parte, se cunoaște [6] că dimen-

siunile particulelor asociate se pot modifica și schimba în rezultatul ruperii legăturilor de hidrogen sau măririi concentrației lor inițiale. În legătură cu aceasta a fost studiat procesul de diminuare a concentrației coloranților direcți la tratarea electrochimică a soluțiilor model în celula cu anodi solubili de aluminiu în funcție de concentrația lor inițială (Tab.3), timpul tratării și cantitatea de electricitate, care poate fi păstrată constantă, însă procesul se realizează la diferite intensități ale curentului electric (Tab.4).

Tabelul 3

**Diminuarea colorantului AAD în funcție de concentrația ionilor de aluminiu, obținuți prin ambele metode la diferite concentrații inițiale ale colorantului. pH = 5,0**

Nr.d/o	$C_{AL}^{3+}$ , mg/l	Coagularea chimică		$C_{Al}^{3+}$ , mg/l	Coagularea electrochimică	
		$C_{rem.}(AD)$ , mg/l	Ef.dim.,%		$C_{rem.}(AD)$ , mg/l	Ef.dim.,%
$C_0 (AAD) = 100 \text{ mg/l}$						
1	5,40	29,57	70,4	0,96	24,5	75,5
2	6,48	15,56	84,4	1,12	15,8	84,2
3	7,56	6,15	93,8	1,68	5,10	94,9
4	8,64	5,45	94,5	2,24	2,70	97,3
5	9,72	1,3	98,7	2,80	0,90	99,1
6	10,80	0,55	99,4	3,36	0,55	99,4
$C_0 (AAD) = 200 \text{ mg/l}$						
1	7,56	18,47	90,8	3,36	21,6	89,2
2	8,64	7,68	96,2	3,92	16,80	91,8
3	9,72	6,18	96,9	4,48	4,85	97,6
4	10,80	3,72	98,1	5,04	2,70	98,6
5	12,96	2,75	98,6	5,59	1,15	99,4
6	15,12	1,15	99,4	6,11	0,56	99,6

Tabelul 4

**Diminuarea colorantului AAD în funcție de intensitatea curentului electric.  $C_0(AAD)=100 \text{ mg/l}$ , pH = 5,0**

Nr.d/o	Q,C	I = 0,4 A		I = 0,6 A		I = 0,8 A	
		$C_{rem.}$ , mg/l	Ef.dim.,%	$C_{rem.}$ , mg/l	Ef.dim.,%	$C_{rem.}$ , mg/l	Ef.dim.,%
1	0,60	57,00	43,00	46,10	55,90	49,30	50,70
2	1,12	50,60	49,40	39,30	60,70	44,80	55,20
3	1,68	23,15	76,85	5,10	94,90	13,25	86,75
4	2,24	3,60	96,40	2,70	97,30	6,15	93,85
5	2,80	1,65	98,35	0,90	99,10	3,10	96,90

După cum rezultă din datele experimentale prezentate în Tabelul 3, la mărirea concentrației inițiale a colorantului direct AAD efectul de diminuare se mărește mai esențial în cazul tratării electrochimice a soluțiilor și cheltuielile specifice de aluminiu se micșorează. Pentru obținerea aceleiași concentrații remanente de colorant (0,55-1,15 mg/l) se cheltuie de 2,5-3,0 ori mai puțin coagulant de aluminiu.

Prin urmare, eficacitatea de înlăturare a colorantului direct AAD este mai mare la tratarea electrochimică a soluțiilor model, decât la tratarea chimică cu ajutorul sulfatului de aluminiu.

Efectul procesului de coagulare depinde și de intensitatea curentului electric (Tab.4) din care rezultă că cu mărirea cantității de electricitate și, respectiv, a cantității de aluminiu electrogenerat efectul de diminuare a colorantului AAD se mărește. Maximul efectului de diminuare se observă la  $I = 0,6 \text{ A}$ . Aceasta se lămurește reieșind din dimensiunile particulelor coloidale de hidroxid de aluminiu care se măresc la mărirea concentrației ionilor de aluminiu în soluție (la mărirea intensității, când se obține un anumit raport al dimensiunilor particulelor coloidale de hidroxid de aluminiu și al particulelor asociate de coloranți, efectul de coagulare este maxim). Cu mărirea în continuare a concentrației aluminiului și a dimensiunilor particulelor coloidale de hidroxid de aluminiu nu se îndeplinește condiția de egalitate a sarcinilor electrice și efectul diminuării concentrației coloranților se micșorează.

**Concluzii**

1. Valoarea pH-ului maxim de coagulare a coloranților direcți depinde de mărimea sarcinii negative (acesta depinde de numărul grupelor anionice). Cu cât mai mult se mărește valoarea sarcinii negative, maximul de coagulare se deplasează spre valori mai mici ale pH-ului.

2. Efectul de diminuare a concentrației coloranților direcți se mărește la tratarea lor electrochimică în celula cu anodi solubili de aluminiu și depinde de natura colorantului, intensitatea curentului electric și concentrația lor inițială.

**Referințe:**

1. Lin Sheng H., Lai Chang L. Catalytic oxidation of dye wastewater by metal oxide catalyst and granular activated carbon // Environ. Int. - 1999. - 25. - No.4. - P.497-504.
2. Клименко Н.А., Лупашку Ф.Т., Когоновский А.М. Исследование адсорбции водорастворимых красителей на непористых и пористых углеродных сорбентах // Химия и технология воды. - 1980. - №42. - С.135-139.
3. N. Mohan, N.Balasubramanian, V. Subramanian. Electrochemical Treatment of Simulated Textile Effluent // Chem. Eng. Technol. - 2001. - Vol.24. - No.7. - P.749-753.
4. Alaton Idil Arslan, Balcioglu Isil Akmehmed, Bahnemann Detley W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent > comparison of O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV- C and TiO<sub>2</sub>/ UV- A processes // Water Res. - 2002. - Vol.36. - No.15. - P.1143-1154.
5. N. Ehad, Leshem, S. David Pines (AM ASCE), J. Sarina Ergas, (AM ASCE). Electrochemical Oxidation and Ozonation for Textile Wastewater Reuse // J. Environ Eng. - 2006. - Vol.132. - No.3. - P.324-330.
6. Когоновский А.М., Лупашку Ф.Т., Клименко Н.А., Ропот В.М. Исследование ассоциации прямых красителей в разбавленных растворах электролитов // Коллоидная химия. - 1979. - 41. - №1. - С.134-137.

*Prezentat la 07.02.2007*