



UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA
Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică
Departamentul Chimie Industrială și Ecologică

Vera MATVEEVICI, Maria GONȚA, Larisa MOCANU,
Gheorghe DUCA, Viorica IAMBARȚEV

ÎNLĂTURAREA COLORANȚILOR ȘI SURFACTANȚILOR
DIN APELE REZIDUALE TEXTILE

Monografie

Recomandat de Consiliul Științific al
Facultății de Chimie și Tehnologie Chimică a USM

Aprobat de Senatul USM

Chișinău, 2018
CEP USM

CZU

Recenzent – *Tatiana ISAC – GUȚUL, doctor în chimie, conferențiar universitar*

Descrierea CIP a camerei Naționale a Cărții

MATVEEVICI, Vera

Înlăturarea coloranților și surfactanților din apele reziduale textile:

Monografie / Vera Matveevici, Maria Gonța, Larisa Mocanu [et al.]; Univ. de Stat din Moldova, Fac. de Chimie și Tehnologie Chimică, Dep. Chimie Industrială și Ecologică. – Chișinău: CEP USM, 2018. – 162 p.: fig.32, tab.76

Bibliogr.: p.145-153 (100 tit.). – 50 ex.

ISBN 978-9975-71-980-3

628.316.12:546.2

Î-53

© V. Matveevici, M. Gonța, L. Mocanu,
Gh. Duca, V. Iambartev, 2018

© CEP USM, 2018

ISBN 978-9975-71-980-3

CUPRINS

Introducere.....	7
CAPITOLUL I. INVESTIGAȚII BIBLIOGRAFICE	
1.1. Aplicarea metodelor fizico-chimice nedistructive la epurarea apelor reziduale textile de coloranți și surfactanți.....	9
1.2. Metode fizico-chimice distructive aplicate la epurarea sistemelor model și a apelor reziduale textile ce conțin coloranți și surfactanți.....	12
CAPITOLUL II. PROCESE DE COAGULARE UTILIZATE LA EPURAREA APELOR REZIDUALE TEXTILE	
2.1. Metode și materiale.....	24
2.2. Procese de înlăturare a coloranților direcți, reactivi și acizi din soluții model prin utilizarea metodei de coagulare.....	28
2.3. Înlăturarea coloranților și surfactanților în amestec din soluții model prin aplicarea metodei de coagulare.....	42
2.3.1. Influența etilenglicolului asupra proceselor de coagulare a sistemelor model ce au în compoziția lor coloranți și surfactanți.....	58
CAPITOLUL III. OXIDAREA CATALITICĂ A POLUANȚILOR DIN APELE REZIDUALE TEXTILE	
3.1. Mineralizarea coloranților direcți și reactivi din sistemele model prin aplicarea metodei de oxidare catalitică cu reagentul Fenton.....	60
3.2. Oxidarea/ mineralizarea coloranților direcți și reactivi în prezența surfactantului anionic.....	81
3.3. Diminuarea concentrației coloranților direcți și reactivi prin oxidare catalitică în prezența surfactantului cationic.....	87
3.4. Oxidarea catalitică și fotocatalitică a coloranților direcți și reactivi din sisteme model în prezența surfactantului amfoter.....	92
3.5. Diminuarea concentrației coloranților, reactivi, direcți și a surfactantului neionogen din sisteme model prin oxidare catalitică.....	100

CAPITOLUL IV. OXIDAREA FOTOCATALITICĂ A POLUANȚILOR TEXTILI CU TiO_2

4.1. Optimizarea procesului de oxidare fotocatalitică a coloranților textili și a compușilor auxiliari cu oxid de titan pulbere.....	105
4.2. Procese de oxidare electrochimică a coloranților, surfactanților și a etilenglicolului prin utilizarea pulberii de dioxid de titan.....	122
4.3. Fotodegradarea coloranților, surfactanților și a etilenglicolului prin utilizarea filmelor de dioxid de titan modificate cu ioni metalici.....	125
4.4. Procese de oxidare/ mineralizare electrochimică a coloranților prin utilizarea electrozilor acoperiți cu dioxid de titan.....	128

CAPITOLUL V. METODE FIZICO-CHIMICE COMBINATE UTILIZATE LA EPURAREA POLUANȚILOR TEXTILI

5.1. Diminuarea concentrației coloranților, surfactanților și a etilenglicolului prin utilizarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și fotocatalitică cu peroxid de hidrogen.....	131
5.2. Studiul procesului de diminuare a concentrației coloranților, surfactanților și a etilenglicolului prin utilizarea metodelor de electroflotocoagulare, oxidare catalitică și fotocatalitică cu peroxid de hidrogen	136
5.3. Studiul procesului de diminuare a concentrației coloranților, surfactanților și a etilenglicolului prin utilizarea metodelor de coagulare, electroflotare, oxidare catalitică și fotocatalitică cu peroxid de hidrogen	142

BIBLIOGRAFIE	145
---------------------------	-----

Anexă	154
--------------------	-----

Prefață

În monografie sunt prezentate rezultatele științifice cu privire la epurarea apelor uzate obținute în urma finisării materialelor textile. Este cunoscut că aceste ape au o compoziție complexă, urmare a diversității de materii prime și de procedee tehnologice utilizate. Marea diversitate de poluanți, precum și modificarea continuă a conținutului apelor uzate, fac deosebit de dificilă epurarea acestora. Toți acești componenți sunt toxici, nebiodegradabili și în prezent se înlătură prin metode clasice cu o eficacitate în jur de 45,0-50,0%.

În lucrare sunt prezentate rezultatele cercetărilor științifice ce vizează epurarea avansată a sistemelor model ce conțin mai mulți componenți organici, cum ar fi coloranți, surfactanți, etilenglicol. În acest scop au fost utilizate diferite metode fizico-chimice de înlăturare a poluanților, iar gradul de epurare s-a determinat după parametrii CCO-Cr și concentrația remanentă a poluanților.

În prima parte a monografiei sunt prezentate procesele de înlăturare a surfactanților, coloranților direcți, reactivi și acizi din soluțiile model prin utilizarea metodei de coagulare. Sunt prezentate rezultatele cu privire la influența etilenglicolului și altor parametri fizico-chimici asupra proceselor de coagulare în aceste sisteme.

Partea a doua cuprinde cercetări ce țin de oxidarea/mineralizarea coloranților direcți și reactivi din sistemele model prin aplicarea metodelor de oxidare catalitică cu reagentul Fenton și oxidare fotocatalitică atât în prezența reagentului Fenton, cât și cu pulberi de dioxid de titan. Procesele de oxidare/mineralizare s-au realizat și prin metoda electrochimică cu utilizarea electrozilor acoperiți cu dioxid de titan.

Monografia este destinată studenților, masteranzilor, doctoranzilor și cercetătorilor științifici ce se specializează în domeniul tehnologiei chimice, chimiei ecologice și protecției mediului.

Cuvinte-cheie: surfactant anionic, surfactant cationic, surfactant amfoter, surfactant neionogen, coloranți direcți, coloranți reactivi, coloranți acizi, coagulare chimică, coagulare electrochimică, electroflotare, oxidare catalitică, oxidare fotocatalitică, reagent Fenton, peroxid de hidrogen.

LISTA ABREVIERILOR

- CCO** – consumul chimic de oxigen;
- CBO** – consumul biochimic de oxigen;
- CMA** – concentrația maximă admisibilă;
- UV** – iradierea cu raze ultraviolete;
- RAD** – colorant-roșu aprins direct;
- AAD** – colorant albastru-aprins direct;
- CD** – colorant cafeniu direct;
- AD** – colorant albastru direct K;
- PA** – colorant portocaliu reactiv;
- RA** – colorant roșu reactiv;
- AA** – colorant albastru reactiv;
- GAA** – colorant galben-auriu reactiv;
- VA** – colorant verde acid;
- AA** – colorant albastru acid;
- LSS** – surfactant anionic;
- CTAB** – surfactant cationic;
- CAPB** – surfactant amfoter;
- cocomid DEA** – surfactant neionogen;
- [Col.]₀** – concentrație inițială a colorantului/ coloranților în sistemele studiate;
- [Surf.]₀** – concentrația inițială a surfactanților în sistemele studiate;
- M** – masa compușilor organici;
- C (col.)** – concentrația coloranților;
- C (surf.)** – concentrația surfactanților;
- C.col.rem.** – concentrația de colorant rămasă în soluție după epurare, calculată după curba de etalonare;
- R., %** – eficiența de decolorare a coloranților textili;
- E., %** – eficiența de înlăturare după procesele nedistructive;
- Gr.min., %** – eficiența de epurare după procesele de oxidare/mineralizare;
- Ads.CA** – procesul de adsorbție pe cărbune activ.

INTRODUCERE

Apa este un factor de mediu important în echilibrele ecologice, iar poluarea acesteia este o problemă actuală cu consecințe mai mult sau mai puțin grave asupra populației.

Viața pe planeta Pământ este rezultatul funcționării sistemului global al ecosferei, caracterizat prin cicluri, care sunt marcate de echilibre dinamice și care asigură funcționarea stabilă a ecosferei. Capacitatea de autoreglare a proceselor naturale este importantă, iar periclitarea echilibrului intervine doar în cazul unei acțiuni de mare intensitate sau de lungă durată. O astfel de acțiune este cea antropogenă, care poate frecvent avea un impact asupra apelor naturale și întrece limitele de poluare până la care sistemul are capacitatea de a redresa echilibrul ecologic. Legislația în domeniul protecției consumatorului reflectă noile cerințe și reglementează sectoarele industriale cu privire la gradul de poluare a mediului ambiant.

Industria textilă (finisarea chimică textilă, în special) a resimțit cu severitate rigorile noilor cerințe ale pieței și legislației în ceea ce privește protecția mediului. O trecere în revistă a problemelor de poluare este determinată de valorile ridicate ale consumului chimic de oxigen (CCO), consumului biochimic de oxigen (CBO), de prezența culorii, a ionilor metalici, precum și a electroliților. Cifrele din statisticele internaționale arată că peste 50,0% dintre întreprinderile de finisare chimică textilă evacuează efluenți ce sunt caracterizați printr-un grad de toxicitate peste normele admisibile.

Finisarea chimică textilă utilizează apa ca un mijloc indispensabil de producție. Apa servește ca mediu de transport al coloranților, substanțelor auxiliare textile și al energiei termice. Consumul de apă în finisarea chimică textilă este foarte ridicat, depășind la nivel planetar 400 giga litri anual – aproximativ 150,0 de litri de apă fiind necesari pentru a produce un kilogram de produs textil.

Pe lângă consumul mare de apă, un factor agravant îl constituie modalitatea în care această apă este utilizată în finisarea chimică textilă. Dacă în industria chimică, de exemplu, doar 20,0% din apă este folosită pentru prelucrare, iar restul pentru răcire, în industria textilă apa se folosește în mare parte pentru prelucrare, iar ca rezultat are un grad sporit de impurificare.

Coloranții sintetici se produc și se consumă în cantități mari în industria textilă, de piele, fotografică, cosmetică și farmaceutică,

Însă cea mai mare cantitate de coloranți se utilizează în industria textilă.

Volumul mare de ape reziduale, care se formează în rezultatul activității industriale textile (de la 10,0 până la 25,0 mii m³ în 24 de ore), este parțial epurat, iar restul este deversat direct în sistemul de canalizare, care apoi ajunge la stația de epurare biologică orășenească, unde acești compuși organici practic nu degradează și pătrund în bazinele acvatice, prezentând un pericol destul de mare pentru viețuitoarele acvatice.

Apele uzate rezultate în urma finisării materialelor textile au o compoziție complexă și diversă, urmare a diversității de materii prime și de procedee tehnologice utilizate. Principalii poluanți ai apelor reziduale textile sunt coloranții, surfactanții, substanțe auxiliare textile (alcooli, polialcooli, fenoli, aldehide, stabilizatori, fixatori, dispergatori etc.) care se aplică în procesul tehnologic de vopsire a țesăturilor de diferită natură.

Toți acești componenți sunt toxici, nebiodegradabili și în prezent se înlătură prin metode clasice în jur de 45,0-50,0%, restul pătrund în mediul înconjurător și, în primul rând, în bazinele acvatice. Surfactanții și coloranții sunt substanțe nebiodegradabile, astfel fiind deversate în bazinele acvatice, provoacă un impact asupra procesului de autopurificare a apelor, fiind toxice pentru biota acvatică. Concentrația surfactanților în apele reziduale textile este de 40,0-60,0 mg/L, iar concentrația coloranților variază de la 50,0 până la 200,0-250,0 mg/L, în dependență de procesul tehnologic. Concentrația limită admisibilă a surfactanților în apele tratate și 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/.

În Republica Moldova nu este soluționată pe deplin problema epurării eficiente a apelor reziduale din industria textilă. Soluționarea acesteia va contribui la rezolvarea altor probleme ce țin de protecția bazinelor acvatice și de calitatea apelor de suprafață. Respectiv, studierea procesului de înlăturare a coloranților textili, surfactanților și a substanțelor auxiliare din soluțiile model și din apele reziduale va permite de a intensifica și moderniza tehnologiile de epurare a apelor reziduale textile.

CAPITOLUL I. INVESTIGAȚII BIBLIOGRAFICE

1.1. Aplicarea metodelor fizico-chimice nedistructive la epurarea apelor reziduale textile de coloranți și surfactanți

Din investigațiile bibliografice se cunoaște că epurarea apelor reziduale provenite de la industria textilă este destul de dificilă /1-3/. Convențional, apele reziduale textile sunt epurate prin metode biologice, chimice și fizico-chimice. Metodele biologice nu pot fi aplicate direct pentru epurarea apelor reziduale textile, dar pot fi aplicate numai după un tratament prealabil chimic sau fizico-chimic, deoarece apele reziduale din industria textilă conțin coloranți neutilizați (remanenți) a căror concentrație poate varia de la 200,0 până la 300,0 mg/L, și o serie de substanțe auxiliare textile (surfactanți, substanțe pentru dispersie, fixare, emulsionare, polialcooli etc.), care sunt substanțe chimice sintetice macromoleculare nebiodegradabile, destul de toxice pentru viețuitoarele din bazinele acvatice /4-6/.

Metodele tradiționale pentru prelucrarea apelor reziduale textile constau în combinarea metodelor biologice, fizice și chimice. Însă, din cauza varietății mari a compușilor din apele reziduale textile, precum și a concentrațiilor mari și diferite ale acestor compuși, majoritatea metodelor tradiționale sunt neeficiente pentru ca procesul de tratare să corespundă cerințelor sanitare față de calitatea apelor epurate, înainte de a fi deversate în bazinele acvatice /1,2/.

Cel mai des, la prima etapă de tratare a apelor reziduale se aplică metode nedistructive, cum ar fi: coagularea, electrocoagularea, flotarea, adsorbția, filtrarea, sedimentarea, care duc la o concentrare a poluanților pe suprafața adsorbantilor sau a precipitatelor.

Aplicarea metodelor chimice nedistructive /7-11/ (coagulare, electrocoagulare, flotare) duce la diminuarea conținutului coloranților textili și a turbidității din ape. Continuă să fie cercetate procesele de diminuare a concentrației coloranților textili (directi, reactivi, dispersi) prin aplicarea metodei de coagulare cu coagulantul de aluminiu, cum ar fi $AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$, și de fier, cum ar fi $FeSO_4$. Prin metodele de coagulare se înlătură eficient coloranții directi (cu o eficacitate de 95,0-98,0%) la o doză de 15,0-20,0 mg/L de aluminiu și coloranții activi (eficacitatea fiind de 76,0% la o valoare a $pH=7,1$) la o doză de 20,0 mg/L de aluminiu.

Coloranții reactivi se înlătură cu coagulantul de aluminiu mai greu, din cauza că moleculele acestor coloranți formează particule asociate mai mici, dintr-un număr mai mic de molecule și au dimensiuni mai mici cu mase mai mici, decât în cazul coloranților directi /12/. Pentru mărirea efectului de înlăturare a acestor coloranți s-a aplicat coagulantul din clorură de polialuminiu (PAC), care formează în procesul de dizolvare particule coloidale de hidroxid de aluminiu cu un grad mai mare de agregare; aceste particule sunt cu mult mai eficiente pentru înlăturarea coloranților directi (efectul fiind de 99,0%), iar coloranții reactivi se înlătură cu o eficacitate de 80,0% la o doză mai mică de coagulant (18,0-20,0 mg/L). Mărirea eficienței de înlăturare a coloranților reactivi este determinată de dimensiunile particulelor coloidale de hidroxid de aluminiu, care au o masă mai mare și neutralizează

particulele asociate mai mici de coloranți reactivi. Astfel, are loc o sedimentare mai eficientă a lor din apa tratată /11/. Efectul maxim de înlăturare depinde de valoarea pH-ului, doza coagulantului de aluminiu și timpul de sedimentare. Cel mai mult influențează valoarea pH-ului, care se recomandă să fie nu mai mare de 7,1. Mărirea sau micșorarea valorii pH-ului duce la micșorarea efectului de înlăturare atât a coloranților direcți (efectul se micșorează până la 86,0-88,0%), cât și a coloranților reactivi (efectul se micșorează până la 64,0-67,0%) la aceeași doză de coagulant de aluminiu. Această micșorare a eficacității este determinată de schimbarea structurii și dimensiunii particulelor de coagulant de aluminiu, care depind, în mare măsură, de valoarea pH-ului.

La aplicarea coagulanților, concomitent cu coloranții, din apele reziduale textile se înlătură și particule disperse, care conferă apei turbiditate. Mărirea eficacității de înlăturare a coloranților textili din apele reziduale are loc și la aplicarea metodei de electrocoagulare, care duce la mărirea efectului de diminuare a concentrației coloranților organici până la 65,0% (după valoarea CCO) și a turbidității până la 95,0% /9,12/. Aceasta este o metodă bună de concentrare și înlăturare a coloranților textili din soluțiile apoase și din apele reziduale textile, fiindcă cu mărirea concentrației inițiale a coloranților direcți și reactivi, care formează particule asociate în care apar legăturile de hidrogen între grupele polare ale moleculelor /13/, diminuarea concentrației coloranților din soluțiile mai concentrate se realizează cu un consum mai mic de coagulant de aluminiu /6/. Însă, aplicarea numai a metodei de coagulare sau electrocoagulare pentru epurarea apelor reziduale textile duce, pe de o parte, la mărirea consumului de coagulant, iar, pe de altă parte, la mărirea cantității de precipitat format, care este necesar de a fi prelucrat și supus denocivizării /9/. De aceea, această metodă de concentrare a coloranților textili continuă să fie aplicată la prima etapă de tratare a apelor reziduale (pretratarea lor), care în combinație cu separarea prin membrane (microfiltrarea sau ultrafiltrarea) duce la mărirea efectului de decolorare până la 65,0% și 74,0%, iar a valorii CCO – până la 37,0% și, respectiv, 42,0% /9/. Însă, metodele de înlăturare a coloranților textili cu ajutorul membranelor nu prea sunt solicitate, din motiv că aceste metode sunt costisitoare, iar concentratul obținut trebuie supus, în continuare, tratării prin aplicarea aceleiași metode clasice – coagularea sau electrocoagularea. Pentru intensificarea proceselor de purificare a apelor reziduale se aplică și combinarea metodei de coagulare sau electrocoagulare cu metodele de oxidare electrochimică sau ozonare /14,15/. Prin procesul de coagulare sau de combinare a coagulării cu metodele de oxidare electrochimică sau cu ozonul se înlătură și o parte din substanțele auxiliare, cum ar fi surfactanții, substanțele de dispersie etc. /10,14,16/.

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 pretratare a soluțiilor, care duce la o concentrare a componentelor organici pe suprafața coagulantului de aluminiu /10/. Efectul înlăturării depinde de concentrația colorantului și a surfactantului, care în soluții mai concentrate, când se atinge concentrația critică de formare a micelilor, se formează micelle mixte dintre colorant

și surfactant, care duc la dispersarea particulelor asociate de colorant (Fig.1.1). Formarea particulelor asociate dintre coloranți și surfactanți depinde de natura colorantului și a surfactantului, de prezența grupelor hidrofobe și hidrofile, precum și de sarcina ionilor formați la disocierea lor în soluții apoase /10/.

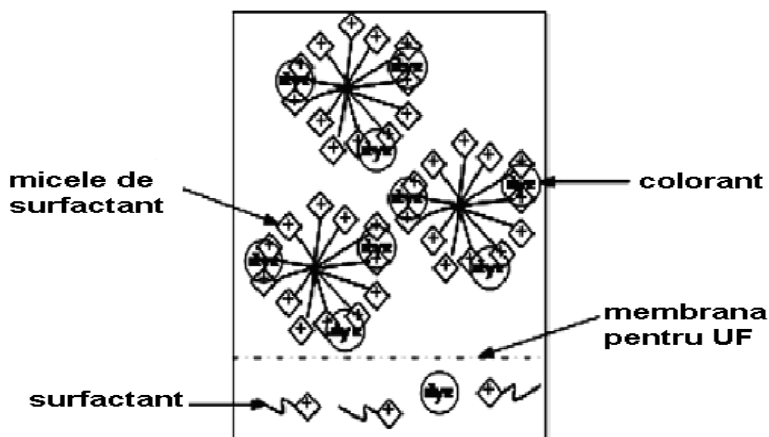


Fig.1.1. Schema formării particulelor asociate de colorant în prezența surfactantului.

La a doua etapă de tratare se aplică metoda de concentrare a compușilor organici remanenti prin metoda de ultrafiltrare. 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 și aceasta duce la micșorarea reținerii colorantului și a surfactantului /17/.

Cu mult mai eficient se înlătură coloranții textili din apele reziduale, dacă procesul de coagulare este urmat de procesul de adsorbție a coloranților de către cărbunii activi. Prin combinarea metodei de coagulare cu adsorbția pe cărbunii activi, efectul de decolorare se mărește până la 90,0%, iar valoarea CCO – până la 80,0% /18/.

Dintre metodele fizico-chimice cel mai des se aplică adsorbția pe cărbuni activi /19-20/, deoarece sunt cei mai selectivi față de moleculele coloranților textili și surfactanți. Cărbunii activi se aplică și pentru înlăturarea coloranților la prima etapă de tratare a apelor reziduale textile. Însă, eficacitatea înlăturării coloranților depinde de particularitățile cărbunelui, mărimea porilor, precum și de concentrația coloranților și natura lor, care duce, pe de o parte, la apariția fenomenului de asociere a particulelor, iar, pe de alta – la efectul de sită. De aceea, ca metodă separată, adsorbția pe cărbunii activi în ultimul timp se aplică mai rar /8/. Cel mai eficient, cărbunii activi pot fi aplicați în combinație cu metoda de coagulare sau electrocoagulare /7/, adică pentru înlăturarea concentrațiilor mici de colorant, la etapa a doua de tratare, sau după oxidarea coloranților și adsorbția produselor de oxidare de către cărbunii activi. Capacitatea mică de adsorbție a cărbunilor activi față de moleculele mari de coloranți limitează aplicarea metodei de sorbție în practica de

epurare a apelor reziduale din industria textilă. Pe de altă parte, aceste metode sunt costisitoare, iar adsorbanții sunt dificil de regenerat /19/.

În consecință, ambele grupe de metode fizico-chimice sunt nedistructive și 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 tratare și de epurare. Ca urmare, ele duc la mărirea cantității de deșeuri, care se cer prelucrate și denocivizate.

1.2. Metode fizico-chimice distructive aplicate la epurarea sistemelor model și a apelor reziduale textile ce conțin coloranți și surfactanți

În ultimul timp, pentru înlăturarea substanțelor organice din apele reziduale se aplică metodele distructive oxidoreducătoare, care sunt cele mai avansate, deoarece în rezultatul lor se obțin compuși mai simpli, care pot fi înlăturați prin metoda biologică sau prin adsorbția lor de către cărbunii activi /21/. Aceste metode se aplică cu succes și pentru înlăturarea coloranților textili și a surfactanților din apele reziduale de la fabricile de vopsire. Dintre metodele avansate pentru înlăturarea coloranților se folosește oxidarea electrochimică sau chimică cu utilizarea apei oxigenate, care poate fi activată cu ajutorul razelor ultraviolete (UV) sau prin cataliza cu ionii de fier (II) (reagentul Fenton), ori poate fi aplicată în combinație cu ozonul și activată concomitent cu raze ultraviolete /22-27/.

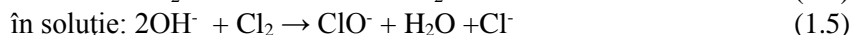
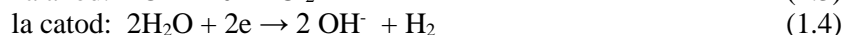
Peroxidul de hidrogen și ozonul reprezintă cei mai activi și puternici oxidanți, însă ambii oxidanți sunt activi în prezența catalizatorilor, care măresc gradul de descompunere și efectul lor de oxidare față de diferiți compuși organici nebiodegradabili, care sunt destul de stabili în mediul ambiant și nu se supun proceselor de autodescompunere un timp foarte îndelungat. Peroxidul de hidrogen poate fi activat cu ajutorul razelor UV sau prin cataliza cu ionii de fier (II) (aș-numitul reagent „Fenton”) sau poate fi aplicat în combinație cu ozonul și activat concomitent cu raze UV, care se descompune până la radicali OH ce se caracterizează prin potențial înalt de oxidare (2,8 mV) /28-29/. Aceștia din urmă oxidează activ moleculele substanțelor organice, în special moleculele coloranților textili, care sunt compuși organici destul de stabili la lumina solară și se descompun foarte greu.

Particulele active de radicali OH se mai pot forma la oxidarea electrochimică a soluțiilor model de coloranți textili, la suprafața anodului insolubil din celula electrochimică. Rolul principal în formarea radicalilor OH în procesul de oxidare electrochimică îl au natura anodului, valoarea potențialului de eliminare a oxigenului la acest anod și valoarea potențialului de oxidare a moleculelor de colorant, precum și natura electrolitului de suport și timpul de tratare electrochimică. Dacă oxidarea electrochimică are loc în lipsa ionilor de clorură (metodă directă de oxidare electrochimică a moleculelor de coloranți), atunci se realizează o oxidare directă la anod a moleculelor de colorant cu ajutorul radicalilor OH, care se formează pe suprafața anodului și sunt adsorbiți de către ea /30/, conform mecanismului:



Efectul procesului de oxidare a moleculelor de colorant depinde mult de natura anodului respectiv /31/ și de potențialul de oxidare a colorantului, determinat de grupele funcționale din molecula colorantului /32/. S-a stabilit că grupările, care sunt donori de electroni din molecula colorantului, favorizează descreșterea potențialului de oxidare. Nitrozo-grupa și alte grupări funcționale, care sunt acceptori de electroni, contribuie la creșterea potențialului de oxidare și de aceea ei se oxidează cu mult mai greu; astfel, este necesar de a utiliza anodi din metale nobile, care sunt costisitori. În afară de aceasta, fiindcă potențialul de oxidare a moleculelor de coloranți este mare și ele se oxidează greu, se observă o decolorare a lor (gradul de decolorare atinge 97,0%) la nivel de grupe funcționale, iar oxidarea lor până la o mineralizare eficientă se realizează cu mult mai greu, efectul fiind de 67,0-70,0% /33,34/.

Pentru a facilita procesul de oxidare electrochimică a coloranților textili se utilizează metoda indirectă cu aplicarea soluțiilor de clorură, care în procesul de electroliză duce la eliminarea clorului la anod; acesta din urmă formează oxidantul de bază (ClO^-), care decolorează azocompușii intens colorați, formând produși finali incolori /35/, conform mecanismului:



Prin cercetările experimentale de laborator s-a stabilit că efectul de decolorare ajunge până la 95,0%, iar gradul de mineralizare este cu mult mai mic – de 75,0%. Utilizarea anozilor din Ti/RuO_2 , Ti/Pt și Ti/Pt/Ir duce la mărirea gradului de decolorare (până la 99,8%), iar gradul de mineralizare ajunge până la 75,0-80,0% /36/. Însă, în procesul de oxidare prin metoda electrochimică indirectă are loc nu doar decolorarea moleculelor de coloranți, dar și interacțiunea particulelor oxidative cu ei și cu produșii de oxidare a lor. În rezultat, se formează un șir de compuși organici, derivați ai clorului cu o compoziție diferită, care sunt și mai toxici (unii dintre ei), fiind adsorbiți mai greu de către cărbunii activi /33/. De aceea, metodele electrochimice directe și indirecte nu și-au găsit aplicare largă în tehnologia de epurare a apelor reziduale de coloranți textili, deoarece în pofida efectului de decolorare a apelor reziduale înalt, gradul de mineralizare este încă mic și nu se atinge o epurare avansată, care corespunde normelor sanitare, iar cheltuielile energetice sunt mari și materialul pentru confecționarea anozilor este costisitor.

Mai promițătoare sunt metodele chimice de oxidare avansată cu aplicarea apei oxigenate, a ozonului și a altor oxidanți. Cel mai eficient oxidant este peroxidul de hidrogen, fiindcă radicalii hidroxil, care se formează la descompunerea ei, are cel mai mare potențial standard de oxidare (2,8 mV).

S-a dovedit /37/ că numai aplicarea apei oxigenate în mediu acid sau bazic este insuficientă pentru oxidarea coloranților din apele reziduale textile. Eficiența oxidării cu apă oxigenată depinde de procesul de descompunere a ei până la radicalii hidroxil care reacționează activ cu moleculele organice de coloranți /38/. Pentru

accelerarea reacției de descompunere și de oxidare cu ajutorul apei oxigenate se folosesc diferiți catalizatori: raze ultraviolete sau ionii de fier (II), nichel, aluminiu. În rezultatul descompunerii apei oxigenate se formează radicali hidroxil, care sunt mai reactivi decât apa oxigenată (potențialul de oxidare a ei fiind de 1,77 mV) și, având potențialul de oxidare de 2,8 mV, reacționează ușor cu moleculele de compuși organici /39/. Iradierea cu raze ultraviolete (UV) a apelor reziduale textile duce la mărirea efectului de decolorare și de oxidare a coloranților.

Unii autori /40/ au demonstrat că procesul de oxidare cu H₂O₂/UV este mai eficient în mediu acid (pH=3,0-4,0). Insuficiența decolorării în mediu alcalin este determinată de faptul că apa oxigenată se descompune în O₂ și H₂O mai ușor în radicali hidroxil decât la iradierea cu raze ultraviolete. De aceea, concentrația instantanee a radicalilor hidroxil este cu mult mai mică decât cea așteptată.

Alți autori /41/ menționează că epurarea apelor reziduale textile de coloranți cu H₂O₂/UV se mărește cu creșterea concentrației apei oxigenate până la o valoare „optimă”. La concentrații înalte de apă oxigenată în sistem se formează particule oxidative radicalice eficiente, pe când concentrațiile joase de H₂O₂ nu generează destui radicali hidroxi pentru oxidarea coloranților; astfel, procesul are o viteză mică de oxidare. Deci, rezultă că concentrația optimă a peroxidului, în sistem, trebuie găsită experimental.

Cercetătorii /42/ au demonstrat că tratarea apelor reziduale textile este neeficientă cu H₂O₂/UV în cazul prezenței particulelor suspendate de coloranți dispersi sau sub formă de pigmenți, din cauza că o parte de energie iradiată este absorbită și o altă parte este reflectată de aceste particule.

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



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

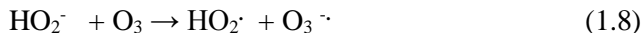
Astfel, s-a menționat /43/ că tratarea soluțiilor model și a apelor reziduale textile cu H₂O₂/UV duce la micșorarea CTCO și, respectiv, a mineralizării cu 14,0%, iar mărirea concentrației radicalilor hidroxil, care poate fi obținută prin utilizarea H₂O₂/UV în timpul procesului de tratare ulterioară cu ozon, duce la micșorarea conținutului total de carbon organic și, respectiv, la mărirea efectului de mineralizare de la 18,0% până la 24,0%. Administrarea numai a ozonului în calitate de oxidant pentru coloranții textili duce la o mineralizare de 17,0%.

Ozonul poate fi descompus la aplicarea razelor UV sau a peroxidului de hidrogen, însă o eficiență de descompunere sporită se obține la valoarea pH-ului de 5,0 și în prezența peroxidului de hidrogen /44/.

Unii autori /45/ au arătat că utilizarea H₂O₂/ O₃ pentru tratarea apelor reziduale textile depinde mult de pH-ul de tratare a lor. Cu mărirea pH-ului crește gradul de disociere a apei oxigenate conform ecuației:



Ecuația de mai sus inițiază procesul de descompunere a ozonului conform următoarelor ecuații:

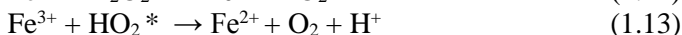
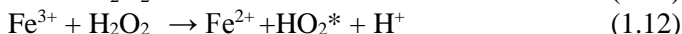
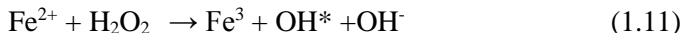


Ozonarea este mai eficientă când se aplică în combinație cu H₂O₂ sau cu H₂O₂/ UV, deoarece peroxidul de hidrogen se activează și disociază mai rapid și mai complet. De aceea, aplicarea ozonului în procesul de tratare prealabilă a apelor reziduale textile duce la mărirea gradului de mineralizare până la 34,0%.

Pentru a determina eficacitatea metodelor de oxidare avansată, autorii /2/ au combinat O₃, H₂O₂ și razele UV în diferite tehnici, care au fost elaborate și estimate pentru diferite probleme specifice de tratare a apelor reziduale textile.

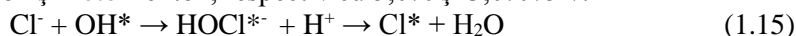
Însă, ambii oxidanți O₃ și H₂O₂, care au cel mai mare potențial de oxidare, pot fi activați cu razele UV în diferită combinație (H₂O₂/ UV, O₃/ UV și O₃/ H₂O₂/ UV). Activarea și descompunerea, atât a ozonului, cât și a apei oxigenate, cu ajutorul razelor UV depinde mult de mediul soluției, concentrația inițială a coloranților textili și de transparența soluțiilor. Micșorarea cantității de radicali hidroxil produși duce la micșorarea gradului de mineralizare a coloranților textili /46/.

Peroxidul de hidrogen mai poate fi descompus până la radicali și cu ajutorul ionilor de fier (II). Prin activarea și descompunerea apei oxigenate sub acțiunea ionilor de fier (II) în mediu acid (reagentul Fenton) s-a demonstrat că la tratarea apelor reziduale textile cu H₂O₂/Fe²⁺ se mărește viteza de decolorare și gradul de mineralizare și că acesta nu depinde de transparența soluțiilor /47-50/. Practic, soluțiile se decolorează, însă concentrația compușilor organici (după valoarea CCO) se micșorează numai cu 39,0-46,0% pentru o concentrație inițială a coloranților de 100,0 mg/L.

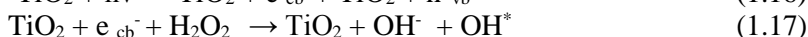
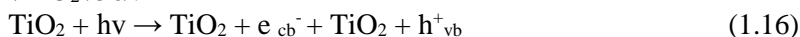


Procesul de oxidare a coloranților depinde de natura și concentrația colorantului, peroxidului și a ionilor de fier (II), de valoarea pH-ului. Valoarea optimă a pH-ului este de 2,5-3,0. Efectul de decolorare se mărește în prezența razelor UV de la 94,2% până la 96,7% sau, în cazul unor coloranți mai ușor oxidabili, până la 8,0-10,0%; cu 5,0-10,0% se mărește și procesul de degradare și de mineralizare /53/ datorită măririi concentrației radicalilor OH. Radicalii OH se obțin fotocatalitic la descompunerea peroxidului de hidrogen /51-54/, care este concomitent catalizat de ionii de fier (II)

și de razele ultraviolete, conform mecanismului indicat în reacțiile (1.6) și (1.11) - (1.14). În acest caz, concentrația radicalilor OH se mărește și, respectiv, se mărește viteza de oxidare/ mineralizare a coloranților și a surfactanților. În literatura științifică nu-i descris suficient efectul temperaturii asupra procesului de oxidare a coloranților textili cu aplicarea reagentului Fenton. Unii autori /40/ au constatat că temperatura nu are un efect substanțial la decolorarea apelor reziduale textile. Un rol important au și ionii de Cl⁻ din soluții, care duc la micșorarea efectului de decolorare în procesul Fenton și Foto-Fenton, respectiv cu 5,0% și 3,0% /54/.



Radicalii OH (ecuația (1.18)) se mai obțin fotocatalitic și la descompunerea peroxidului de hidrogen cu ajutorul dioxidului de titan pulbere /55/ sau al electrozilor nanoporoși de Ti/TiO₂ /56/.



Timpul de iradiere cu raze UV este de 90 minute. În rezultatul oxidării și mineralizării coloranților și surfactanților anionici carbonul organic total se micșorează până la 84,0%, iar efectul oxidării și mineralizării se mărește (cu mărirea lungimii de undă de la 254 nm până la 430 nm) de la 88,0% până la 98,0% la oxidarea soluțiilor cu peroxidul de hidrogen în prezența dioxidului de titan, iar în prezența ionilor de fier efectul se mărește de la 28,0% până la 57,0%. Formarea particulelor active de radicali OH are loc în moleculele de apă adsorbite pe suprafața electrodului de titan, acoperit cu oxid al titanului, conform ecuațiilor (1.16) și (1.18) și următoarelor reacții:

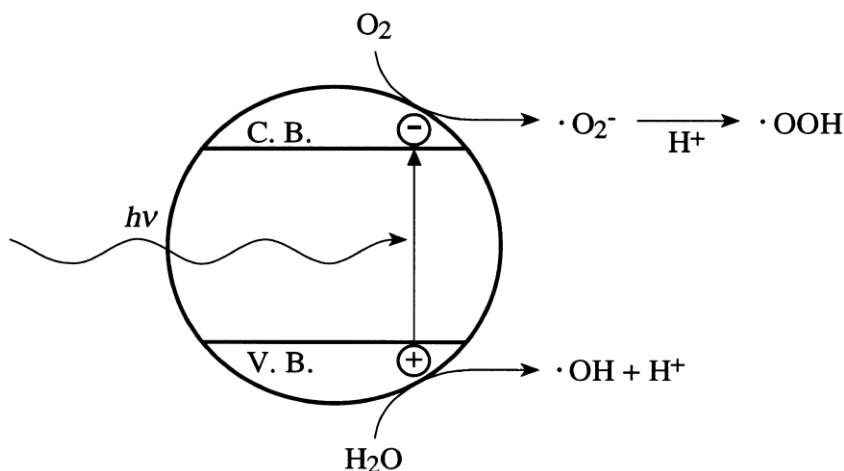


Fig.1.2. Mecanismul de formare a radicalilor cu agenți de oxidare pentru neutralizarea electronilor de pe banda de conducere.

Aplicarea electrozilor de titan, acoperiți cu dioxid de titan, care sunt supuși iradierii cu raze UV, duce la mărirea concentrației radicalilor OH activi, care măresc gradul de oxidare și de mineralizare a coloranților și surfactanților. Intensificarea procesului de degradare depinde de intensitatea curentului, valoarea potențialului anodului și de suprafața electrodului, acoperit cu dioxidul de titan. Mărirea particulelor de dioxid de titan și modul de depunere pe suprafața electrodului duc la adsorbția diferită a razelor UV, care interacționează cu particulele de dioxid de titan, conform reacțiilor descrise mai sus /56/.

La fel, concentrația radicalilor de OH se deosebește și în cazul aplicării fotocatalizatorului de TiO₂ la iradierea cu raze UV, în lipsa peroxidului de hidrogen, atunci radicalii OH se obțin din molecule de apă, conform ecuațiilor (1.17) și (1.18), iar electronul eliberat este adsorbit sau de oxigenul dizolvat din apă /56/, reacția (1.20), sau la aplicarea unui suport în formă de electrod pentru dioxidul de titan, care joacă rolul de anod, conform schemei din Figura 1.3 /57/.

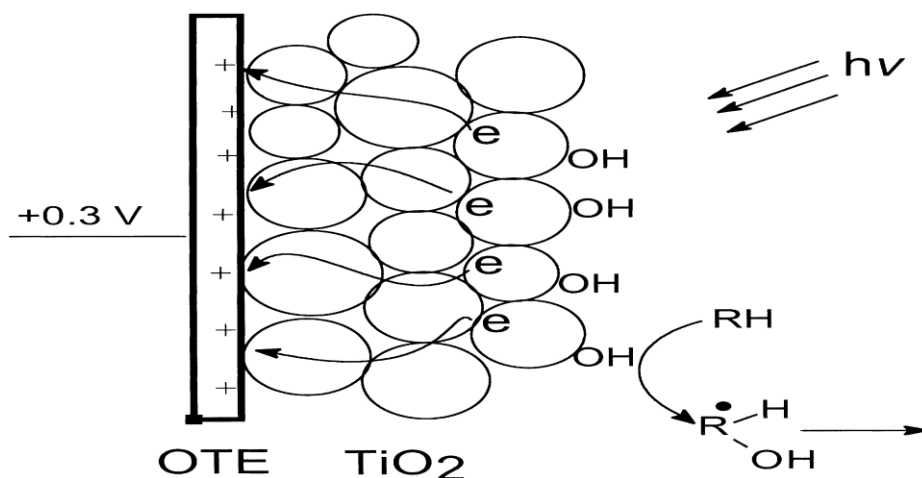
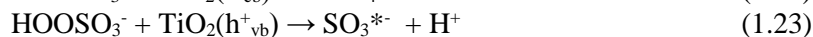
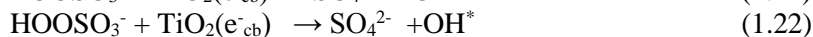
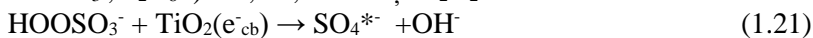


Fig.1.3. Formarea radicalilor OH pe suprafața electrodului optic transparent, acoperit cu TiO₂.

Concentrația radicalilor OH în aceste procese depinde de concentrația oxigenului dizolvat, care se pompează prin apa supusă tratării, și de valoarea pH-ului, iar în cazul aplicării electrodului optic transparent, acoperit cu TiO₂ (EOT/TiO₂), concentrația radicalilor depinde de valoarea potențialului anodului și de dimensiunile particulelor de dioxid de titan.

Asupra procesului și concentrației radicalilor OH formați influențează electronul de pe banda de conducere, care trebuie să fie, numai decît, captat de oxidantul acceptor (O₂, HOOSO₃⁻, S₂O₈²⁻) /55, 56, 58-59/ și H₂O₂/60/.



În prezența ionilor de $S_2O_8^{2-}$ au loc următoarele reacții cu acceptarea electronilor de pe banda de conducere:

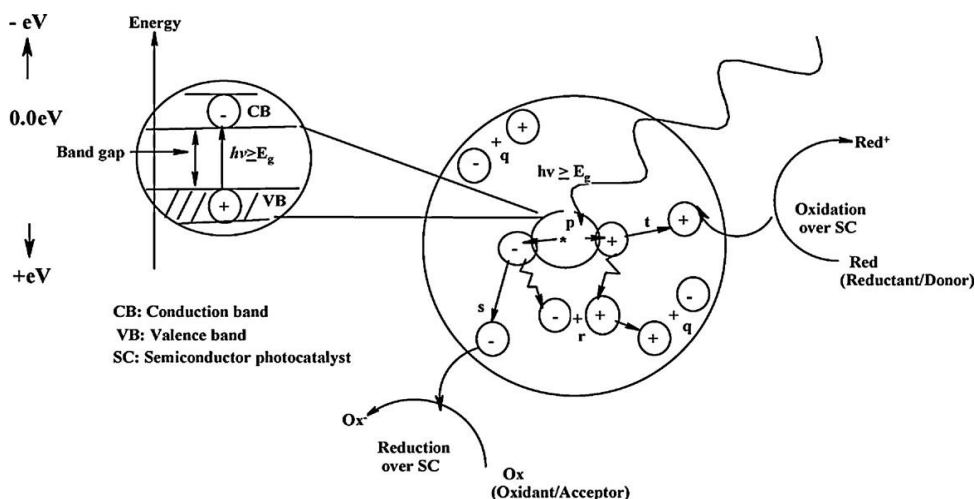
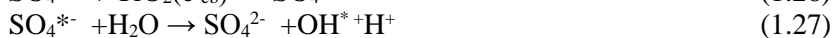
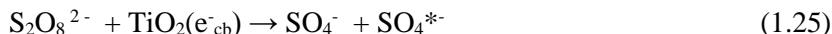
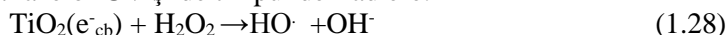


Fig.1.4. Diagrama schematică a procesului de fotocataliză, inițiat de fotonii care acționează asupra semiconductorului.

În prezența peroxidului de hidrogen procesul decurge cu formarea suplimentară a radicalilor de OH, a căror concentrație depinde de concentrația dioxidului de titan, de lungimea de undă a razelor UV și de timpul de iradiere:



În lipsa oxidanților acceptori, electronul de pe banda de conducere poate fi acceptat de către radicalii OH și aceasta duce la diminuarea concentrației lor în soluție:

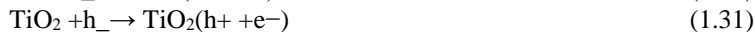


Tehnica experimentală avansată a permis de a varia natura semiconductorilor, folosiți în calitate de fotocatalizator, care au o activitate diferită asupra degradării coloranților. Semiconductorii includ: TiO, TiO₂, V₂O₅, ZnO, WO₃, CD-uri ZrO₂ și formele lor, impregnaze /61,62/. Dioxidul de titan este aplicat mai pe larg pentru studiul degradării coloranților. Aceasta se explică prin costul mic al dioxidului de titan, natura lui stabilă și proprietățile optice eficiente în regiunea razelor UV. Utilizarea dioxidului de titan duce la detoxificarea probelor de apă, care conțin amine, alcoolii și compuși organici clorurați /63-65/.

Comparația semiconductorului de dioxid de titan cu semiconductorul de dioxid de zirconiu arată că eficacitatea fotocatalitică este diferită, cu toate că diapazonul de energie a lor este aproximativ același (de 3,1eV). Activitatea mai înaltă a dioxidului

de titan, în comparație cu dioxidul de zirconiu, poate fi atribuită unei eficacități mai bune în separarea sarcinilor fotodegradate (e/h), iar rata de recombinare a lor este mai mică pentru dioxidul de titan, datorită structurii materialului. Pe de altă parte, semiconductorul de dioxid de zirconiu prezintă o absorbanță scăzută în intervalul iradierii UV, care se datorează suprafeței benzii de transfer electronic, cauzând astfel activitate scăzută.

Activitatea fotocatalitică a semiconductorilor depinde mult de procesul de formare a sarcinilor electrice fotodegradate (e/h) și de rata de recombinare a lor, care depinde de structura și de natura fotocatalizatorului /66/. Pentru mărirea activității fotocatalitice a dioxidului de titan se aplică metoda de dopare a lui cu diferite metale de tranziție sau se obține la amestecarea lui cu dioxizi ai acestor metale de tranziție (obținerea fotocatalizatorilor micști). Adăosul de diferite metale de tranziție, ca Pt⁺, Li⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, CO₃⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Al³⁺ etc. /67, 68/ duce la mărirea activității fotocatalitice a dioxidului de titan pe contul reducerii recombinării sarcinilor de pe banda de valență și de conducere. Acesta favorizează formarea radicalilor OH fie prin modificarea proprietăților la suprafața catalizatorului, fie prin crearea unor site active, prezentate de defectele din structura catalizatorului, favorizând astfel reacțiile la suprafață prin adsorbția lor selectivă. Activitatea catalitică a fotocatalizatorului hibrid TiO₂-SiO /51/, TiO₂-V₂O₅ /69/ se mărește datorită formării unor defecte cristaline. Producerea sarcinilor electrice /70-71/ are loc în felul următor:



Însă, efectul degradării moleculelor de coloranți mai depinde de natura și structura catalizatorului (dioxid de titan) care se utilizează sub diferite forme disponibile de TiO₂ cum ar fi: P-25 Degussa, Tiona PC 100, Tiona PC 500 și nanoparticule. Acest lucru este, în general, atribuit faptului că moleculele de colorant sunt legate puternic la suprafața catalizatorului și blochează site-urile active care conduc la saturație și la micșorarea ratei de degradare. Pe de altă parte, utilizarea de nano particule de TiO₂ catalizator mărește suprafața catalizatorului, ceea ce poate duce la degradarea mai multor molecule de colorant.

Un exemplu reprezentativ al degradării fotocatalitice a Indigoid colorant AB74 folosind diverse forme de TiO₂ este descrisă în literatura de specialitate /72/. Rezultatele au indicat faptul că formele de dioxid de titan (IV) cu o fază cristalină, unde predomină forma de *anatas* (TiO₂/ P-25 Degussa, TiO₂/ Tiona PC 100, TiO₂/ Tiona PC 500) au fost catalizatori eficienți pentru degradarea colorantului AB74, întrucât formele de TiO₂ *rutil* și TiO₂/ R900/ TC4 *rutil* nu duc la o oxidare eficientă a colorantului.

Prin urmare, capacitatea catalitică a dioxidului de titan depinde de forma sa cristalină și de repartizarea sarcinii electrice negative. Pe suprafața de cristal nemodificat a catalizatorului de TiO₂, în principal, sunt prezenți atomi de oxigen, cu o densitate de electroni mare (centre negative) și, astfel, particulele de TiO₂ au o sarcină negativă; prin urmare, mai ușor adsorb moleculele coloranților cationici.

Cele mai mari valori ale efectului de degradare se obțin pentru coloranții cationici. Aceste rezultate confirmă ipoteza că adsorbția colorantului are un efect semnificativ asupra procesului de degradare fotocatalitică. În același timp, degradarea lor fotocatalitică este mai rapidă decât cea a coloranților anionici /73/. Despre mărirea efectului de degradare a coloranților în rezultatul schimbării proprietăților de adsorbție a suprafeței dioxidului de titan indică și rezultatele privind degradarea colorantului indigo roșu la fotodegradarea lui în prezența dioxidului de titan, prelucrat cu cărbune activ /74/. Efectul de degradare a colorantului indigo roșu supus oxidării, timp de o oră, se mărește de la 53,0% (pentru dioxid de titan comercial) până la 65,0-66,0% (pentru dioxid de titan imprimat cu cărbune activ pe suprafața lui). Mărirea timpului de oxidare până la 4 ore mărește și efectul de degradare până la 60,0% și, respectiv, 92,0%.

Asupra efectului de degradare influențează masa catalizatorului, care depinde, la rândul ei, de concentrația inițială a colorantului și de stabilitatea lui față de oxidanți. De exemplu, efectul de degradare a colorantului albastru acid 9 se micșorează de la 97,0% până la 64,0% cu mărirea concentrației colorantului de la 20,0 mg/L până la 80,0 mg/L și se mărește de la 64,0% până la 89,0% cu mărirea masei catalizatorului de la 150,0 mg/L până la 600,0 mg/L /75/. Micșorarea efectului de degradare are loc și în prezența alcoolilor, polialcoolilor, acetonitrilului și anionilor de $S_2O_3^{2-}$.

În prezența propanolului și a butanolului efectul de degradare se micșorează de la 96% până la 30,0% și 23,0%, respectiv. Cu mult mai mult se micșorează efectul de degradare (micșorarea are loc până la 7,0-9,0%) în prezența alcoolului butilic /76/.

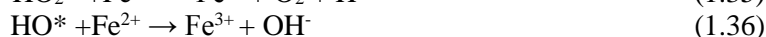
Un rol important au coloranții azoici, care au în compoziția lor una sau două grupe de azot dublu ($-N=N-$), care sunt legați de doi radicali, dintre care cel puțin unul, sau ambii, sunt, de obicei, inele benzenice sau naftalină. Interacțiunea grupelor azoice cu radicalii OH duce la dispariția culorii, însă nu și la epurarea soluțiilor de acești compuși, deoarece degradarea lor avansată are loc la o tratare mai îndelungată și, ca rezultat, se micșorează consumul chimic de oxigen /77/ (în rezultatul mineralizării moleculelor de coloranți sau alți compuși organici).

Prin utilizarea catalizatorului de TiO_2 au fost studiate procesele de degradare a mai multor coloranți azoici, ca roșu acid 18, metil oranjul și alții /78/ cu diferiți substituenți și s-a indicat că coloranții monoazoici se degradează mai eficient decât cei diazoici. Totodată, s-a constatat că compușii intermediari sunt aminele aromatice, fenolii și acizii organici. Ratele de mineralizare a coloranților selectați au fost mult mai lente decât ratele de decolorare a lor /79/.

Efectul de degradare a coloranților în prezența peroxidului de hidrogen și iradierii cu raze UV depinde de natura catalizatorului și de concentrația peroxidului, $UV/TiO_2/H_2O_2 > UV/Fe^{2+}/H_2O_2 > UV/TiO_2 > UV/H_2O_2$ /55/.

În prezența surfactanților, coloranții se oxidează și se decolorează cu mult mai greu. Efectul de decolorare depinde atât de natura colorantului, cât și a surfactantului. De exemplu, efectul decolorării colorantului albastru reactiv 5 se mărește în prezența surfactantului anionic (triton X-100) și a celui cationic (bromură de hexadecil-trimetilamoniu) și se micșorează în prezența surfactantului anionic (dodecil sulfat de sodiu) /80/.

Surfactanții se oxidează și degradează cu participarea radicalilor OH (ecuația (1.2)), care se formează 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 cuaternar de azot și de natura anionului exterior (clorură, bromură). Gradul de oxidare și de mineralizare depinde în mare măsură de lungimea și structura radicalului hidrofob, care joacă un rol important în procesul de degradare a surfactanților, precum și de structura grupelor polare hidrofile /56, 81/. Pentru surfactanții anionici și cationici, care conțin în moleculele lor radicalii hidrofobi liniari și grupe anionice sau cationice, efectul procesului de oxidare și de mineralizare este mai mic decât în cazul surfactanților care conțin și grupe hidrofile (surfactanții amfoteri și neionogeni). Cu mărirea lungimii radicalului de hidrocarbură din compoziția surfactantului se mărește gradul de oxidare și de mineralizare /56/. Asupra gradului de degradare a surfactanților influențează și prezența inelelor benzenice în structura radicalului hidrofob și a radicalilor ramificați, care duc la mărirea gradului de degradare. Cu mărirea polarității grupelor hidrofile se mărește gradul de oxidare și de mineralizare. Gradul de mineralizare a surfactanților ajunge până la 60,0-80,0% /56/. Astfel, se poate constata că între moleculele de surfactanți apare diferență de reactivitatea chimică față de radicalii OH, care se formează la fotocataliza peroxidului de hidrogen. Pe de altă parte, concentrația radicalilor OH în procesul de fotocataliză depinde de natura catalizatorului, cantitatea lui și de lungimea de undă. De exemplu, la descompunerea peroxidului de hidrogen în prezența ionilor de fier (II) concentrația radicalilor OH (ecuațiile (1.11) -(1.13)) este mai mică decât în cazul fotolizei peroxidului de hidrogen (ecuația (1.6)), fiindcă o parte din moleculele de peroxid se consumă pentru reducerea ionilor de fier (III) (ecuația (1.12)) /82,83/, iar altă parte se consumă pentru reacțiile secundare, care au loc concomitent cu procesele de oxidare.



Prin metoda fotocatalitică degradează surfactanții anionici /84/ și surfactanții cationici, însă gradul de degradare și mineralizare depinde de natura radicalilor din compoziția surfactantului și de natura anionului anorganic. La iradierea cu raze UV în prezența dioxidului de titan gradul de mineralizare a surfactantului cationic (bromură de hexadeciltrimetilamoniu) este de 45,0%, iar a surfactantului anionic (dodecilbensulfonat de sodiu) de 70,0% /85/. Un factor important în degradarea surfactanților îl constituie concentrația radicalilor OH, care se obțin la descompunerea peroxidului de hidrogen și acesta depinde de metoda și natura catalizatorului. S-a obținut că pentru oxidarea surfactanților anionici, cationici și neionici concentrația peroxidului de hidrogen trebuie să fie de 2,12 ori mai mare decât valoarea CCO a soluției inițiale de surfactant /86-88/. În rezultatul oxidării surfactanților anionici, cationici și neionici s-a obținut că gradul de oxidare și de mineralizare a surfactanților anionici și cationici este de 66,0% și 61,0%, respectiv, iar pentru cei neionici este mai mare și ajunge la 77,0% la un timp de oxidare cu

peroxidul de hidrogen și la iradierea cu raze UV timp de 60 minute. Mărirea timpului de oxidare până la 100 de minute duce la mărirea gradului de oxidare până la 90,0% pentru toți cei 3 surfactanți indicați. Rata de descompunere a surfactanților descrește în următoarea ordine: neionic ($0,221 \text{ min}^{-1}$) > cationic ($0,165 \text{ min}^{-1}$) > anionic ($0,081 \text{ min}^{-1}$).

Diferența ratei de degradare este cauzată de structura și sarcina diferită a surfactanților. Grupele funcționale etoxil și alchil fenol etoxilice din structura surfactanților neionici sunt oxidate mai ușor de către radicalii OH și în rezultatul oxidării sunt transformați în compuși intermediari, care apoi se oxidează, în continuare, cu formare de compuși mai simpli /89/. În cazul surfactanților anionici și cationici, radicalii OH atacă grupele CH_3 , formând radicali alchil, care sunt mai stabili față de oxidanți și ei reacționează mai repede cu radicalii OH, formând compuși intermediari, inclusiv alcooli /90/.

Surfactanții anionici mai pot fi diminuați din soluțiile model și prin degradarea lor electrochimică, folosind electrodul de diamant. Efectul degradării depinde de natura electrolitului de suport. Cel mai eficient are loc degradarea în soluțiile care conțin cloruri /91/, însă metodele electrochimice de oxidare sunt prea costisitoare. În calitate de oxidant pentru degradarea coloranților și surfactanților se aplică și hipocloritul de sodiu, care duce la oxidarea moleculelor organice până la compuși mai simpli. A fost studiat procesul de degradare a coloranților azoici în prezența diferiților surfactanți anionici și cationici la oxidarea lor cu hipoclorit de sodiu și s-a stabilit că procesul de oxidare și de degradare al moleculelor de coloranți depinde de natura surfactanților și, mai ales, de grupele funcționale și de natura radicalilor din compoziția lor /92/.

Au fost efectuate cercetări ce țin de degradarea surfactanților anionici, aplicând metoda de iradiere cu raze UV a carbonului activ, imprimat cu soluție de sulfat de fier. Gradul de degradare depinde de concentrația surfactantului, timpul de iradiere, cantitatea adsorbantului și de concentrația sulfatului de fier. La iradierea timp de 4 minute și la o concentrație a sulfatului de fier de $0,3 \text{ mol/L}$, la valoarea pH-ului de 2,5 s-a obținut un grad de degradare de 83,0-88,0% a surfactantului dodecilbenzen sulfat de sodiu /93/.

Înlăturarea surfactanților până la normele sanitare se realizează prin aplicarea metodelor combinate, care permit de a mări eficacitatea procesului de reținere și înlăturare a lor. În literatură /1/ sunt indicate și descrise metodele de adsorbție a surfactanților de către cărbunii activi sau alți adsorbanti naturali și sintetici. A fost cercetat /86/ și procesul combinat de concentrare a surfactanților prin metode de extracție –flotare cu degradarea lor la a doua fază de tratare /94/.

Însă, cu mult mai greu se înlătură surfactanții din apele reziduale textile, unde ei sunt împreună cu coloranții textili și sunt stabiliizați 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 doar în jur de 2,0-4,0% 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 /8/. De aceea, la prima etapă

de tratare a apelor reziduale textile de poluanții organici menționați se aplică metodele de concentrare a lor—coagularea, flotarea sau filtrarea, care duc la decolorarea apelor reziduale cu 60,0-70,0%, iar concentrația compușilor organici, după valoarea CCO, se micșorează cu 50,0-60,0% /95,96/. De exemplu, 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, susceptibile să neutralizeze și să sedimenteze surfactanții și coloranții /97/. După cum a fost menționat anterior /7,10/, coloranții se înlătură eficient cu ajutorul coagulanților de aluminiu sau fier la prima etapă de tratare a soluțiilor model. Decolorarea soluțiilor se efectuează eficient, iar înlăturarea componentelor organici se realizează cu o eficacitate de 55,0-60,0% și concentrația compușilor organici remanenți este cu mult mai mare decât normele sanitare /11,95/. Pentru concentrarea și înlăturarea componentelor organici este binevenită și metoda de flotare, prin faptul că efectul de înlăturare a compușilor organici se intensifică, fiindcă surfactanții joacă rolul de colector în procesul de flotare și concentrare a compușilor organici în stratul de spumă care se înlătură /98,99/.

Mărirea eficacității de înlăturare a coloranților textili din soluțiile model s-a obținut prin aplicarea combinată a metodelor de coagulare și oxidare catalitică cu peroxid de hidrogen a coloranților textili /58/. De aceea, la etapa a doua de tratare a apelor reziduale textile se poate aplica procesul de oxidare catalitică a poluanților organici remanenți (surfactanți și coloranți) după procesul de coagulare la prima etapă sau de adsorbție pe cărbuni activi, în funcție de concentrația remanentă a compușilor organici /100/. Referindu-ne la eficacitatea proceselor de oxidare avansată, se poate constata că eficiența aplicării acestor procese este determinată de mai mulți factori și pot fi recomandate și aprobate anumite tehnologii de tratare numai după efectuarea cercetărilor experimentale pentru condițiile date și compoziția reală a apelor reziduale textile.

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

Cercetările experimentale de laborator au fost realizate în condițiile în care dezvoltarea industriei textile și a cerințelor pieței, cu privire la protejarea mediului înconjurător, a devenit o prioritate.

În Republica Moldova nu este soluționată pe deplin problema epurării eficiente a apelor reziduale din industria textilă, care apoi sunt deversate în bazinele acvatice. Soluționarea acesteia va contribui la rezolvarea problemelor ce țin de protecția bazinelor acvatice și de calitatea apelor de suprafață.

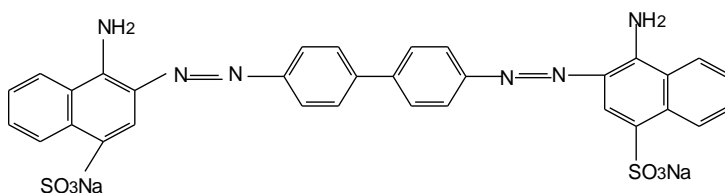
CAPITOLUL II. PROCESE DE COAGULARE UTILIZATE LA DEPOLUAREA APELOR REZIDUALE TEXTILE

2.1. Metode și materiale

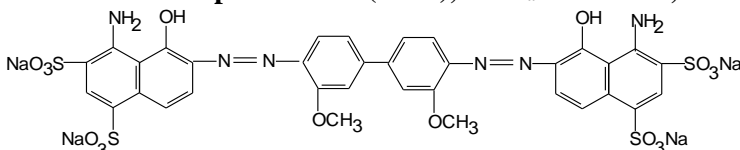
Au fost studiate următoarele clase de coloranți textili: direcți și reactivi. Aceștia se deosebesc după numărul grupelor polare funcționale, care duc la formarea particulelor asociate de molecule de coloranți cu diferite dimensiuni. Coloranții direcți, care au un număr mare de grupe funcționale polare (OH^- și NH_2), formează particule asociate cu dimensiuni mai mari (se asociază câte 6-8 molecule) încărcate cu sarcină negativă. Datorită disocierii grupelor cationice de $-\text{SO}_3\text{Na}$, ei se înlătură eficient cu ajutorul coagulantului de aluminiu, care se formează la dizolvarea și hidroliza sulfatului de aluminiu, iar coloranții reactivi au un număr mai mic de grupe polare și formează particule asociate de dimensiuni mai mici, sau chiar nu pot forma aceste particule.

a. Grupa coloranților direcți

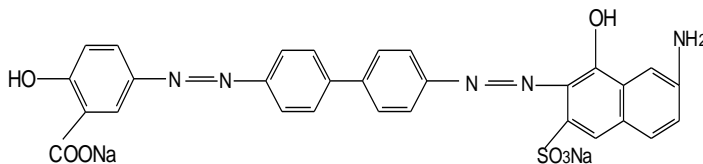
Roșu-aprins direct (RAD), $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ nm}$; $M = 696,0 \text{ g/mol}$



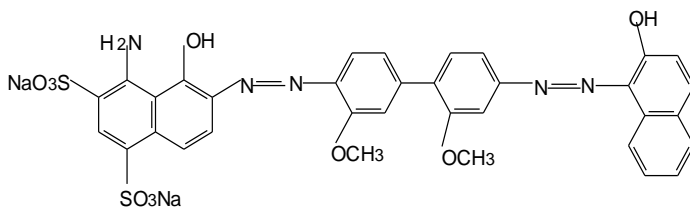
Albastru-aprins direct (AAD), $\lambda_{\text{max}} = 626 \text{ nm}$; $M = 968,0 \text{ g/mol}$



Cafeniu direct (CD), $\lambda_{\text{max}} = 490 \text{ nm}$; $M = 595,0 \text{ g/mol}$



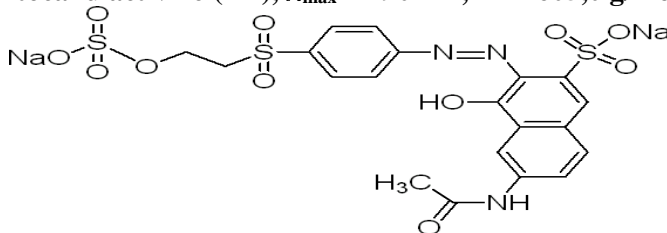
Albastru direct K (AD), $\lambda_{\max} = 610 \text{ nm}$; $M = 683,0 \text{ g/mol}$



Cererea pe piață a coloranților direcți este esențială și permanentă, iar utilizarea lor pe scară largă se bazează pe simplitatea metodelor de colorare și pe capacitatea lor de a colora diverse materiale. Coloranții direcți colorează țesături de origine vegetală și animală în mediu neutru, bazic și acid, la fel colorează și viscoză. După vopsirea țesăturilor soluțiile de coloranți niciodată nu se decolorează complet, colorantul dizolvat nu se utilizează în întregime. La colorarea în culori închise și medii baia de vopsire rămasă conține 20,0-30,0% din colorantul utilizat. Folosirea acestei cantități remanente de colorant ar prezenta un interes economic major pentru fabricile de vopsire.

b. Grupa coloranților reactivi

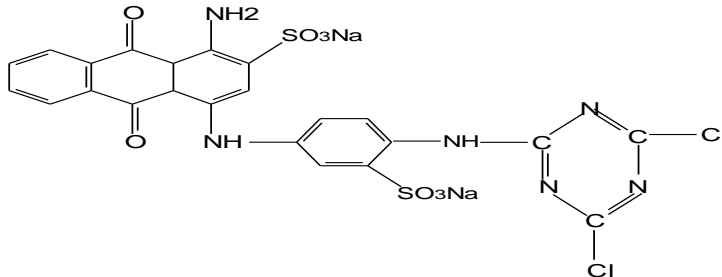
Portocaliu activ 16 (PA), $\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$; $M = 605,0 \text{ g/mol}$



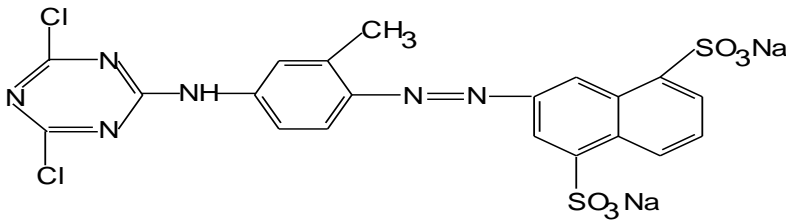
Roșu activ 120 (RA), $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$; $M = 1381,0 \text{ g/mol}$



Albastru activ (AA), $\lambda_{\max} = 600 \text{ nm}$; $M = 681,0 \text{ g/mol}$



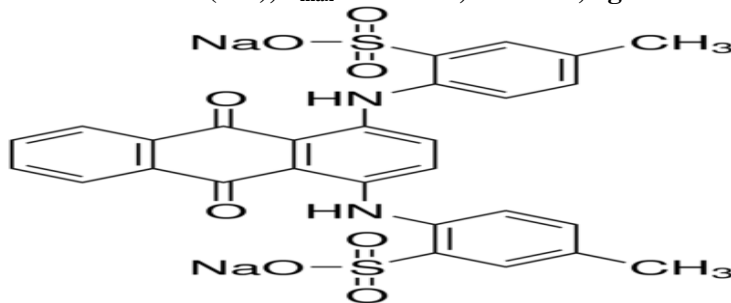
Galben-auriu activ (GAA), $\lambda_{\max} = 370 \text{ nm}$; $M = 613,0 \text{ g/mol}$



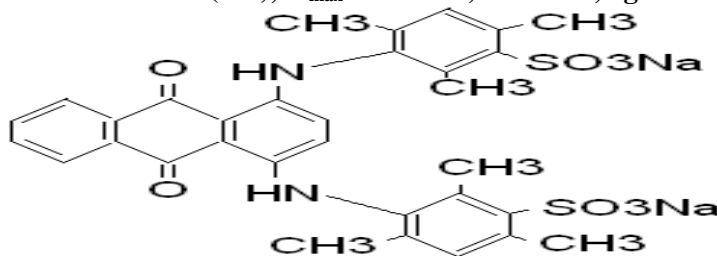
c. Grupa coloranților acizi antrachinonici

Acești coloranți se folosesc în industria textilă pentru colorarea țesăturilor din viscoză, lână, bumbac.

Verde acid (VA), $\lambda_{\max} = 608 \text{ nm}$; $M = 622,6 \text{ g/mol}$



Albastru acid (AA), $\lambda_{\max} = 626 \text{ nm}$; $M = 678,0 \text{ g/mol}$



Concentrația lor remanentă în apele reziduale poate ajunge până la 200,0-250,0 mg/L.

Concomitent cu coloranții textili, în apele reziduale se conțin și surfactanții din diferite clase, care contribuie la îmbunătățirea proceselor de vopsire a fibrelor și țesăturilor. De rând cu coloranții indicați mai sus au fost studiați și surfactanții din următoarele clase:

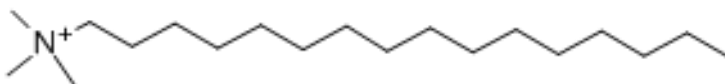
d. Grupa surfactanților textili

Surfactant anionic–lauril sulfat de natriu, LSS; M = 420,0 g/mol

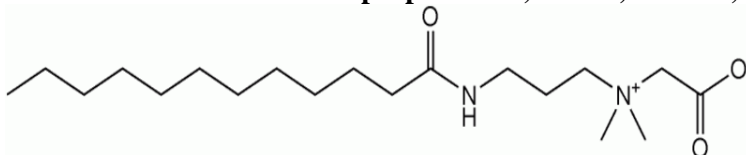


Surfactant cationic–bromură de hexadeciltrimetilamoniu, CTAB; M = 364,4 g/mol

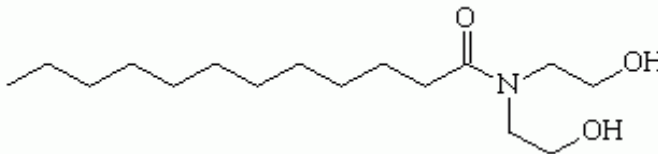
Br⁻



Surfactant amfoter–cocomidopropil betain, CAPB; M= 343,0 g/mol



Surfactant neionogen –dietanolamida a acizilor grași ai uleiurilor de cocos, cocomid DEA; M=287,0 g/mol



Toate cercetările au fost efectuate pe sisteme model ce conțin compuși organici cu concentrația lor inițială în limitele de 50,0-200 mg/L pentru coloranții direcți, reactivi, antrachinonici și de 20,0-60,0 mg/L pentru substanțele auxiliare (surfactanți anionici, cationici, amfoteri și neionogeni). Compușii au fost studiați separat și în amestec, la diferite concentrații inițiale ale lor. Concentrația inițială a coloranților variază în limitele de 50,0-200,0 mg/L, iar a surfactanților de 20,0-60,0 mg/L. Volumul final al sistemelor model este de 500,0 mL.

Tratarea chimică cu coagulant de aluminiu (metoda chimică) s-a efectuat în următorul mod: sistemele au fost tratate cu un anumit volum, prestabilit, de soluție de sulfat de aluminiu (0,5 mol/L), fiind corectată valoarea pH-ului cu ajutorul soluției de NaOH (0,1 mol/L) sau al soluției de HCl (0,1 mol/L). Coagularea are loc în intervalul de pH=5,0-7,5. Pentru stabilirea pH-ului, soluțiile au fost agitate încontinuu cu agitatorul magnetic de model Velp. Pentru o coagulare eficientă,

sistemele studiate s-au sedimentat timp de o oră, după care aceste soluții coagulate s-au filtrat. După etapa de filtrare, se determină concentrația remanentă a coloranților și a surfactanților după densitatea optică, la lungimea de undă maximă de adsorbție a compusului organic.

Oxidarea catalitică cu reagentul Fenton sau Fenton și cu raze UV: în sistemele model de 500,0 mL ce conțin coloranți textili și surfactanți s-a adăugat soluție de peroxid de hidrogen cu concentrația ce varia în limitele de 0,001-0,004 mol/L și soluție de ioni de fier (II), a căror concentrație varia în limitele de 0,0001-0,0007 mol/L. Valoarea pH-ului a fost ajustată cu ajutorul soluției de acid sulfuric concentrat până la valorile de 2,0-2,5 și înregistrată cu ajutorul pH-metrului Consort C3030. Soluțiile s-au agitat cu ajutorul agitatorului magnetic Velp, timp de 5, 10, 20, 40, 60 de minute. După tratarea catalitică cu peroxid de hidrogen și iradierea cu raze UV (la lungimea de undă de 365 nm) are loc decolorarea soluțiilor. Concentrația remanentă a compușilor remanenți s-a determinat prin metoda spectrofotometrică, la spectrofotometrul UV-Vis T80+. Paralel cu determinarea concentrației remanente a coloranților textili s-a determinat și CCO prin metoda cu bicromat de potasiu /10/.

După procesul de coagulare a soluțiilor model a fost efectuată adsorbția compușilor organici remanenți pe cărbune activ de tip BAU, în felul următor: la soluția filtrată cu volumul de 100,0 mL se adăuga 5,0 g de cărbune activ și se agită timp de 60 de minute cu ajutorul agitatorului de tip WSTRZASARKA WU-4. După o oră, soluțiile se filtrează și, la fel, se determină concentrația remanentă a compușilor organici prin determinarea valorii CCO.

Concentrația compușilor organici remanenți a fost determinată din curbele de calibrare după densitățile optice ale soluțiilor modelate la lungimea de undă de 600 nm, folosind spectrofotometrul UV/Vis T80 și prin valoarea CCO.

În baza rezultatelor obținute s-a calculat efectul de decolorare (R ., %), gradul de oxidare și de mineralizare ($Gr. min.$, %) și efectul de înlăturare (E ., %) a coloranților textili și a amestecurilor de coloranți și surfactanți. $Gr. min.$ este pentru procesele de oxidare catalitică cu ajutorul apei oxigenate în prezența ionilor de fier (II) sau a razelor UV, iar E . este pentru procesele nedestructive (coagulare, electroflotare).

$$R., \% = C_0 - C_{rem.} / C_0 \times 100\% \quad (2.1)$$

$$Gr. min., \% = E., \% = CCO_0 - CCO_{rem.} / CCO_0 \times 100\% \quad (2.2)$$

2.2. Procese de înlăturare a coloranților direcți, reactivi și acizi din soluții model prin utilizarea metodei de coagulare

A fost studiat procesul de diminuare a concentrației coloranților roșu-aprins direct (RAD), albastru-aprins direct (AAD), albastru direct (AD) și cafeniu direct (CD) din soluțiile model cu ajutorul hidroxidului de aluminiu, obținut la hidroliza sulfatului de aluminiu (metoda chimică) și la dizolvarea electrochimică a anodului solubil de aluminiu (metoda electrochimică) în funcție de valoarea pH-ului, cantitatea coagulantului, concentrația inițială și de natura coloranților, fiindcă

moleculele coloranților în soluții apoase disociază și formează anioni negativi, care se pot neutraliza cu ajutorul particulelor pozitive coloidale de hidroxid de aluminiu, care se obțin la valori mai mici decât 7,0. A fost studiat procesul de neutralizare și de coagulare a particulelor asociate dintre moleculele de coloranți și particulele coloidale de hidroxid de aluminiu în domeniul pH-ului 5,5 până la 7,5 (Tab.2.1).

Tabelul 2.1

Înlăturarea coloranților direcți la tratarea soluțiilor model cu sulfatul de aluminiu; $[Col.]_0 = 50,0$ mg/L și $[Al^{3+}]_0 = 10,8$ mg/L (0,5M)

	pH=5,0	pH=5,5	pH=6,0	pH=6,5	pH=7,0
Roșu-aprins direct					
C_{rem.col.}, mg/L	5,4	2,7	1,3	1,2	2,5
R., %	89,2	94,6	97,4	97,6	95,0
m(Al³⁺)/m_{col.}	2,4	2,3	2,2	2,2	2,4
Albastru-aprins direct					
C_{rem.col.}, mg/L	5,5	2,5	1,8	1,6	3,5
R., %	89,4	95,0	95,7	96,4	93,8
m(Al³⁺)/m_{col.}	2,4	2,3	2,1	2,0	2,1
Cafeniu direct					
C_{rem.col.}, mg/L	3,6	2,7	1,6	2,8	3,2
R., %	93,7	94,6	96,4	95,0	94,4
m(Al³⁺)/m_{col.}	2,2	2,3	2,0	2,2	2,1
Albastru direct					
C_{rem.col.}, mg/L	4,0	2,1	2,3	2,7	3,6
R., %	92,0	95,8	95,4	94,6	92,8
m(Al³⁺)/m_{col.}	2,2	2,3	2,3	2,2	2,2
<i>Notă: $m(Al^{3+})/m_{col.} \cdot 10^{-1}$ = Consum specific de aluminiu</i>					

În rezultatul cercetărilor experimentale, s-a stabilit că coloranții AAD și RAD se înlătură cel mai eficient la pH 5,5-6,5, CD și AD la pH 5,5-6,0, iar coloranții AD și CD la pH=6,0-6,2 (Tab.2.1). La adăugarea sărurilor de aluminiu (sulfatul de aluminiu), procesul de coagulare se realizează destul de eficient. Coloranții studiați care au concentrațiile de 50,0-200,0 mg/L se înlătură până la normele sanitare

(1,0-3,0 mgO/L). Mărirea cantității de coagulant pentru neutralizarea și coagularea particulelor asociate de coloranți mai depinde și de natura colorantului și de mărirea sarcinii electrice a particulelor asociate de colorant.

Tabelul 2.2

Înlăturarea coloranților direcți din soluții model prin metode chimice și electrochimice; pH = 5,5–6,0

[Col.], mg/L	METODA CHIMICĂ				METODA ELECTROCHIMICĂ			
	[Al ³⁺], mg/L	Crem.col., mg/L	R., %	mAl ³⁺ /m.col., 10 ⁻²	[Al ³⁺], mg/L	Crem.col., mg/L	R., %	mAl ³⁺ /m.col., 10 ⁻²
[CD] ₀ =50,0	0,2	2,5	95,0	0,5	0,5	2,3	95,5	1,0
	0,3	2,3	95,5	0,7	0,9	2,0	96,0	1,9
	0,4	2,2	95,5	0,9	1,4	1,8	91,5	2,8
	0,5	2,0	96,0	1,1	2,8	1,5	97,0	5,7
	1,0	1,8	96,5	2,2	4,2	1,3	97,5	8,6
	1,6	1,5	97,0	3,3	5,6	1,3	97,5	11,5
[CD] ₀ = 100,0	0,2	2,3	97,7	0,2	0,5	2,3	97,7	0,5
	0,3	2,0	98,0	0,3	0,9	1,3	98,2	0,9
	0,4	2,0	98,0	0,5	1,4	1,5	93,5	1,4
	0,5	1,3	98,7	0,6	2,8	1,3	98,7	2,8
	1,1	1,3	98,7	1,1	4,2	0,8	99,2	4,2
	1,6	1,0	99,0	1,6	5,6	0,5	99,5	5,6
[CD] ₀ = 200,0	0,2	5,0	97,5	0,1	0,5	2,8	98,6	0,2
	0,3	4,8	97,6	0,2	0,9	2,3	98,9	0,5
	0,4	3,8	98,1	0,2	1,4	2,0	99,0	0,7
	0,5	3,3	98,4	0,3	2,8	1,8	99,1	1,4
	1,1	2,0	99,0	0,4	4,2	1,5	99,2	2,1
	1,6	1,8	99,5	0,8	5,6	1,3	99,4	2,8

[RAD] ₀ = 50,0	1,1	11,0	78,1	2,7	1,4	4,3	91,4	3,0
	2,2	8,5	83,1	5,2	2,8	3,7	92,6	6,0
	3,2	6,0	88,1	7,3	4,2	3,0	93,9	8,9
	4,3	2,9	94,3	9,2	5,6	2,3	95,5	11,8
	5,4	2,3	95,5	11,3	6,9	1,4	97,1	14,3
	6,5	1,4	97,1	13,3	8,4	0,8	98,4	17,0
[RAD] ₀ = 100,0	1,1	5,3	94,7	1,0	1,4	6,1	87,7	1,4
	2,2	4,2	95,8	2,2	2,8	4,3	91,4	2,9
	3,2	3,0	96,9	3,3	4,2	3,7	92,6	4,3
	4,3	2,3	97,7	4,4	5,6	2,3	95,5	5,7
	5,4	1,4	98,6	5,5	6,9	1,8	96,3	7,1
	6,5	1,0	99,0	6,5	8,4	1,0	98,0	8,5
[RAD] ₀ = 200,0	1,1	5,6	97,2	0,5	1,4	8,2	95,9	0,7
	2,2	4,4	97,8	1,1	2,8	6,1	96,9	1,4
	3,2	3,3	98,4	1,6	4,2	3,3	98,4	2,1
	4,3	2,3	98,9	2,2	5,6	2,3	98,9	2,8
	5,4	1,4	99,3	2,7	6,9	1,8	99,1	3,5
	6,5	1,0	99,5	3,3	8,4	1,0	99,5	4,2
[AD] ₀ = 50,0	2,7	16,3	7,4	8,0	3,2	5,9	88,2	7,3
	3,2	8,9	82,2	8,0	4,2	5,4	89,2	9,4
	3,8	4,0	92,0	8,2	4,3	4,2	91,6	9,4
	5,4	3,60	92,8	11,6	5,4	2,0	96,0	11,2
	6,5	2,3	95,4	13,6	7,6	1,5	97,0	15,6
	7,6	2,1	95,8	97,7	8,4	1,3	97,7	17,2

[AD] ₀ = 100,0	2,7	16,3	83,7	3,1	3,8	28,0	72,0	5,2
	3,2	8,9	91,1	3,5	4,2	18,0	82,0	5,1
	3,8	4,0	96,0	3,0	4,8	10,6	89,4	5,4
	5,4	2,8	97,2	5,5	6,7	2,0	98,0	6,8
	6,5	2,2	97,8	6,6	10,0	1,7	98,3	10,2
	7,6	2,0	98,0	7,7	11,3	1,3	98,7	11,5
[AD] ₀ = 200,0	3,2	96,0	59,0	3,1	2,8	56,0	72,0	1,9
	5,4	62,0	95,9	3,9	5,0	6,20	96,9	2,6
	7,5	37,3	98,7	4,6	6,7	4,00	98,0	3,4
	9,7	15,6	99,2	5,3	11,9	2,42	98,8	6,0
	11,3	4,2	98,0	5,8	12,4	1,37	99,3	6,2
	11,9	2,1	99,0	6,0	13,0	1,20	99,4	6,3
[AAD] ₀ = 50,0	1,1	17,1	65,8	3,3	1,4	1,8	96,5	2,9
	2,2	6,3	87,0	4,9	2,8	1,5	97,0	5,7
	3,2	5,3	89,4	7,2	4,2	1,3	97,5	8,6
	4,3	3,1	93,8	9,2	5,6	1,3	97,5	11,4
	5,4	2,4	95,2	11,3	7,0	0,8	98,5	14,2
	6,5	1,7	96,7	13,4	8,4	0,2	99,5	16,8
[AAD] ₀ = 100,0	1,1	15,8	84,2	1,3	1,4	1,5	98,5	1,4
	2,2	4,7	95,3	2,3	2,8	1,3	98,8	2,8
	3,2	4,4	95,6	3,4	4,2	0,8	99,2	4,2
	4,3	3,3	96,7	4,4	5,6	0,5	99,5	5,6
	5,4	3,2	96,8	5,6	7,0	0,2	99,8	7,0
	6,5	1,8	98,1	99,6	8,4	0,2	99,8	8,4

[AAD] ₀ =200,0	5,6	17,3	91,3	3,1	1,4	2,0	99,0	0,7
	6,5	16,3	91,8	3,5	2,8	1,8	99,1	1,4
	7,6	5,5	97,2	3,8	4,2	1,5	99,2	3,1
	8,6	3,7	98,7	4,4	5,6	1,3	99,4	2,8
	9,7	2,6	99,2	4,9	7,0	0,5	99,8	3,5
	10,8	1,6	99,3	5,4	8,4	0,2	99,9	4,2

Din datele prezentate în Tabelul 2.2 rezultă că la mărirea concentrației ionilor de aluminiu, care se introduc sub formă de sulfat de aluminiu (metoda chimică de coagulare) sau la tratarea electrochimică în celula cu anodi solubili de aluminiu (metoda electrochimică) procesul de diminuare a concentrației coloranților studiați se intensifică și efectul de înlăturare a lor se mărește pentru toți coloranții indicați în ambele cazuri de tratare. Cantitatea coagulantului, introdusă pentru diminuarea concentrației coloranților direcți, depinde de concentrația lor inițială și de natura chimică a coloranților. Eficacitatea înlăturării lor depinde de concentrația lor inițială și de natura lor chimică (Tab.2.2). Cu mărirea concentrației inițiale a coloranților direcți consumul specific de aluminiu, necesar pentru înlăturarea coloranților de la concentrația inițială până la cea remanentă admisibilă pentru evacuarea apelor epurate în bazinele acvatice, se micșorează.

Această legitate are loc deoarece mărirea concentrației inițiale a coloranților direcți duce la intensificarea proceselor de asociere a moleculelor de coloranți, care apar în rezultatul interacțiunii legăturilor de hidrogen între grupele polare de – OH și de – NH₂ din compoziția moleculelor de coloranți /1/. Eficacitatea procesului de coagulare și de înlăturare a coloranților direcți depinde de dimensiunile particulelor asociate (cu cât mai multe grupe polare conține molecula de colorant, cu atât dimensiunile particulelor sunt mai mari) și de sarcina negativă a acestor particule (sarcina negativă depinde de numărul grupelor funcționale, care pot disocia în soluții apoase) /2-4/.

Dimensiunile particulelor asociate de coloranți se micșorează datorită influenței procesului de oxidare și de distrugere a legăturilor de hidrogen în procesul de dizolvare electrochimică a anodului de aluminiu, la tratarea electrochimică. Ca rezultat, cantitatea coagulantului de aluminiu, necesară pentru epurarea soluțiilor model (cu concentrația inițială de 50,0-200,0 mg/L), se mărește, ceea ce duce la o mărire și a consumului specific de aluminiu /5,6/.

Însă, mărirea cantității de coagulant se efectuează până la anumite limite, fiindcă, după cum rezultă din datele experimentale, la mărirea în continuare a cantității de coagulant efectul de diminuare și înlăturare a coloranților se schimbă neesențial, iar consumul specific de aluminiu, necesar pentru înlăturarea a 1,0 mg de colorant, se mărește și aceasta duce, pe de o parte, la mărirea costului, iar, pe de altă parte, la mărirea cantității de precipitat format.

Mărirea cantității de coagulant necesar pentru neutralizarea și coagularea particulelor asociate de colorant depinde de natura colorantului. Colorantul CD, care are cel mai mare număr de grupe polare (trei la număr) și o grupă anionică, se coagulează cel mai eficient la cele mai mici cantități de coagulant, deoarece formează particule asociate cu dimensiuni mai mari, iar sarcina lor negativă este cea mai mică. Cu mărirea sarcinii electrice (RAD are două grupe anionice, iar AAD are patru grupe anionice) cantitatea de coagulant care se consumă pentru neutralizarea și coagularea lor se mărește, respectiv, până la 4,32 mg/L și 9,7 mg/L (Tab.2.2).

Cantitatea necesară de coagulant de aluminiu poate fi introdusă în sistem și prin dizolvarea electrochimică a anodului de aluminiu. La tratarea electrochimică se observă o micșorare a cantității de coagulant electrogenerat, numai pentru coloranții AAD și AD. Aceasta se poate explica prin faptul că în timpul procesului electrochimic are loc micșorarea dimensiunilor particulelor asociate de coagulant, deoarece are loc ruperea legăturilor de hidrogen din moleculele de colorant.

Astfel, s-a obținut că concentrația remanentă a coloranților AAD, RAD, AD și CD după coagularea cu coagulantul de aluminiu, obținut la hidroliza sulfatului de aluminiu sau la dizolvarea electrochimică a anodului de aluminiu, se micșorează până la normele sanitare pentru toate concentrațiile de coloranți direcți, studiate în prezenta lucrare. Micșorarea cantității de coagulant electrogenerat are loc numai pentru acei coloranți, ale căror particule asociate au dimensiunile prea mari.

În continuare a fost studiat procesul de diminuare a concentrației coloranților reactivi ca albastru activ (AA), roșu activ (RA), portocaliu activ (PA) și galben auriu activ (GAA) prin tratarea lor cu coagulantul de aluminiu în funcție de concentrația ionilor de aluminiu, coloranților și de natura lor chimică.

La prima etapă de tratare a fost studiat procesul de coagulare a coloranților reactivi, care se deosebesc între ei 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 2.3.

Tabelul 2.3

Înlăturarea coloranților reactivi din soluții model prin metode chimice și electrochimice; pH =6,0–6,5

[Col.], mg/L	METODA CHIMICĂ				METODA ELECTROCHIMICĂ			
	[Al ³⁺], mg/L	C _{rem.col.} , mg/L	R., %	mAl ³⁺ /m.col., 10 ⁻²	[Al ³⁺], mg/L	C _{rem.col.} , mg/L	R., %	mAl ³⁺ /m.col., 10 ⁻²
[AA] ₀ =50,0	4,3	24,2	51,6	16,7	4,3	20,0	60,0	14,5
	5,4	17,0	66,0	16,4	5,4	16,0	68,0	15,1
	6,5	5,7	88,6	14,6	6,5	9,3	85,4	15,9
	8,1	3,2	93,6	17,3	8,7	6,4	87,2	19,9
	16,2	2,1	95,8	33,7	16,2	2,9	94,2	34,4
[AA] ₀ =100,0	7,6	23,0	77,0	9,8	4,3	18,0	82,0	5,3
	10,8	14,5	85,5	12,6	5,4	15,0	85,0	6,3
	13,0	8,0	92,0	14,4	8,6	12,1	87,0	9,8
	15,1	3,9	96,1	15,7	10,8	6,3	92,7	11,3
	17,3	2,3	97,7	17,7	12,1	2,1	97,9	12,4
[AA] ₀ =200,0	11,9	30,0	85,0	7,0	11,4	30,0	85,0	6,7
	15,2	28,0	86,0	8,8	16,5	25,0	87,5	9,4
	16,2	16,0	92,0	8,8	17,6	15,2	92,5	9,5
	17,3	9,5	95,2	9,1	18,6	10,2	95,0	9,8
	24,2	2,1	99,0	12,2	23,7	2,7	98,6	12,0
[RA] ₀ = 50,0	5,4	6,6	87,2	12,4	2,1	17,0	66,6	6,3
	6,5	6,0	88,0	14,7	2,8	10,3	79,8	7,0
	7,6	3,0	93,0	16,1	3,5	7,3	85,6	8,2
	8,6	2,9	94,0	18,3	4,6	3,2	93,7	9,7
	10,8	2,2	95,5	22,6	4,9	2,4	95,2	10,3

[RA] ₀ =100,0	5,4	35,0	65,0	8,3	21,0	19,0	81,0	2,6
	6,5	28,0	72,0	9,0	2,8	11,4	88,6	3,1
	7,6	19,0	85,0	9,3	3,5	7,4	92,6	3,8
	8,6	7,9	92,0	9,4	4,6	3,7	96,3	4,8
	10,8	3,9	96,1	11,0	5,6	2,6	97,4	5,7
[RA] ₀ =200,0	5,4	18,0	91,0	3,0	4,2	20,5	89,5	2,3
	7,6	16,0	92,0	4,1	7,0	14,0	93,0	3,7
	8,6	13,0	93,5	4,6	9,8	8,4	95,8	5,1
	10,8	7,2	96,4	5,6	11,2	5,3	97,3	5,7
	16,2	2,7	98,5	8,4	14,0	2,0	99,0	7,1
[PA] ₀ =50,0	27,0	24,2	52,1	104,6	8,4	40,5	19,0	88,3
	43,2	16,0	68,0	127,0	14,0	26,6	50,8	58,2
	48,6	5,2	89,9	108,5	19,6	16,8	66,4	49,6
	54,0	2,2	98,9	113,5	28,0	4,6	89,7	61,6
	67,0	1,5	99,5	138,1	33,6	2,1	98,9	69,9
[PA] ₀ =100,0	27,0	48,0	52,0	51,9	28,0	42,1	57,9	48,3
	32,0	32,3	67,7	47,2	33,6	28,5	71,5	47,0
	37,0	24,3	75,7	49,1	39,2	25,2	74,8	52,2
	43,2	23,3	76,7	56,3	41,9	23,6	74,4	54,2
	48,6	20,6	79,4	61,2	50,3	21,0	79,0	63,7
	54,0	17,1	82,9	65,1	58,7	16,5	83,5	65,5
[PA] ₀ =200,0	43,2	58,1	81,2	35,9	43,2	68,0	66,0	32,7
	54,0	50,0	83,9	36,0	61,0	34,2	82,9	36,7
	81,0	38,1	87,7	50,0	74,0	33,1	83,6	44,3
	94,0	33,8	89,1	57,9	98,0	28,4	85,8	57,1
	98,0	34,4	90,3	59,2	108,0	26,8	86,4	62,3
	43,2	19,2	61,6	140,0	28,0	7,2	85,6	65,4

[GAA] ₀ =50,0	54,0	17,0	66,0	163,0	56,0	4,8	90,4	123,9
	81,0	16,5	67,0	241,7	67,1	4,6	86,2	147,8
	96,0	8,6	82,8	231,9	78,0	3,8	92,4	168,8
	108,0	4,0	92,0	234,9	81,0	3,6	92,2	174,6
[GAA] ₀ = 100,0	43,2	24,6	75,4	57,3	14,0	29,5	70,5	19,8
	54,0	18,7	81,3	66,6	28,0	21,3	78,7	35,6
	81,0	16,5	83,5	97,0	56,0	12,4	87,6	63,9
	96,0	10,6	89,4	107,4	72,0	8,8	91,2	78,9
	108,0	8,2	91,8	117,6	82,0	7,2	92,8	88,4
[GAA] ₀ = 200,0	43,2	49,2	75,4	28,6	14,0	43,6	78,2	8,9
	54,0	35,6	82,2	32,8	28,0	29,2	85,4	16,4
	81,0	22,3	88,8	45,6	56,0	26,8	86,6	32,3
	94,0	15,6	92,2	52,1	72,0	19,4	90,3	39,9
	108,0	10,6	95,2	57,0	82,0	12,9	93,5	43,8
	112,0	8,8	96,6	58,6	86,0	10,0	95,0	45,3

Din datele prezentate în Tabelului 2.3 rezultă că coloranții reactivi 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=5,0-8,0 mgO/L). Cu mărirea concentrației inițiale a coloranților AA și RA înlăturarea lor are loc cu consum mai mic de coagulant și se observă aceleași legități ca și pentru înlăturarea coloranților direcți. La tratarea electrochimică a soluțiilor model în celula cu anozii solubili de aluminiu diminuarea concentrației coloranților reactivi (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 (Tab.2.3).

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-și mai esențial sarcina pozitivă a particulei coloidale. Ca rezultat, efectul de decolorare a coloranților reactivi AA, RA devine mai mic decât în cazul tratării electrochimice, unde nu se introduc suplimentar anioni de SO_4^{2-} .

Spre deosebire de coloranții reactivi AA și RA, coloranții reactivi 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, chiar și în cazul tratării electrochimice. Colorantul GAA se înlătură cu ajutorul coagulantului de aluminiu electrogenerat chiar și din soluții mai concentrate (inclusiv 200,0 mg/L), efectul de înlăturare fiind de 95,0%, iar colorantul PA se înlătură cu ajutorul coagulantului de aluminiu din soluțiile concentrate (200,0 mg/L) numai până la concentrația remanentă de 26,8-33,8 mg/L, efectul fiind de 86,4-90,3%. Prin urmare, coloranții reactivi GAA și PA pot fi înlăturați până la normele sanitare numai din soluțiile cu concentrația inițială a coloranților de 50,0 mg/L. Cu mărirea concentrației coloranților efectul de înlăturare se micșorează, iar concentrația lor remanentă crește și soluțiile nu pot fi epurate până la normele sanitare numai prin aplicarea metodei de coagulare cu coagulantul de aluminiu.

La fel, a fost studiat procesul de diminuare a coloranților acizi din soluții model prin tratarea lor cu sulfat de aluminiu. Disocierea lui s-a realizat atât pe cale chimică, cât și pe cale electrochimică.

Din datele prezentate în Tabelul 2.4 rezultă că prin coagularea chimică cu ajutorul coagulantului de aluminiu pot fi înlăturați coloranții acizi: verde acid (VA) și albastru acid (AA) din soluții model cu concentrația inițială a coloranților de 50,0 mg/L, 100,0 mg/L și 200,0 mg/L. Cu mărirea concentrației ionilor de aluminiu și, respectiv, și a cantității de coagulant de aluminiu, se mărește efectul de diminuare al concentrației coloranților VA și AA și se micșorează concentrația remanentă a coloranților din soluțiile model, după tratare și filtrarea lor.

Soluțiile model ce conțin coloranți verde acid și albastru acid, cu concentrația inițială variind în limitele de 50,0-200,0 mg/L, pot fi epurate cu coagulant de aluminiu până la normele admisibile. Aceleași legități se observă pentru soluțiile care conțin coloranți direcți și reactivi. Cu mărirea concentrației inițiale a coloranților, consumul specific de aluminiu se micșorează, dar cantitatea este diferită, deoarece gradul de asociere a moleculelor de colorant (adică, dimensiunile particulelor asociate) și sarcina negativă a acestor particule depinde de natura colorantului.

Tabelul 2.4

Înlăturarea coloranților acizi din soluții model prin metode chimice și electrochimice; pH = 6,0–6,5

[Col.], mg/L	METODA CHIMICĂ				METODA ELECTROCHIMICĂ			
	[Al ³⁺], mg/L	C _{rem.col.} , mg/L	R., %	mAl ³⁺ /m.col., 10 ⁻²	[Al ³⁺], mg/L	C _{rem.col.} , mg/L	R., %	mAl ³⁺ /m.col., 10 ⁻²
[VA] ₀ = 50,0	2,1	29,5	41,0	10,0	1,4	17,3	65,4	4,0
	3,2	15,8	68,4	9,0	2,1	1,1	97,8	4,0
	4,3	1,6	96,8	9,0	2,8	0,5	99,0	6,0
	5,4	0,6	98,8	11,0	3,5	0,3	99,4	7,0
	6,5	0,3	99,4	13,0	4,2	0,3	99,4	9,0
[VA] ₀ = 100,0	1,1	86,0	14,0	8,0	2,1	56,5	43,5	4,6
	2,1	32,5	67,5	3,0	2,7	4,5	95,5	2,9
	3,2	18,5	81,5	4,0	3,5	3,5	96,5	3,6
	4,3	12,0	88,0	5,0	4,2	1,5	98,5	4,2
	5,4	2,0	98,0	5,0	6,8	0,6	99,4	6,8
	6,5	1,2	98,8	6,0	7,5	0,6	99,4	7,6
[VA] ₀ = 200,0	2,2	92,5	53,8	2,0	2,1	73,5	63,3	1,6
	3,2	40,0	80,0	2,0	2,7	6,7	97,7	1,4
	4,3	22,5	88,8	2,4	3,5	1,5	99,3	1,7
	5,4	16,0	92,0	2,9	4,2	1,2	99,4	2,1
	6,5	5,3	97,4	3,3	6,8	1,0	99,5	3,4
	7,6	1,5	99,3	3,8	7,5	1,0	99,5	3,7
[AA] ₀ = 50,0	1,1	6,8	86,4	2,5	0,7	10,8	78,4	1,7
	2,1	3,0	99,0	4,6	1,4	6,0	88,0	3,1
	3,2	1,2	97,6	6,6	2,1	3,8	92,4	4,5
	4,3	0,0	100,0	8,6	2,8	3,0	94,0	5,9
	5,4	0,0	100,0	10,8	3,5	2,9	94,2	7,4
	6,5	0,0	100,0	13,0	4,2	2,7	94,6	8,8

[AA] ₀ = 100,0	1,1	19,5	87,5	1,2	2,1	56,0	44,0	4,77
	2,1	9,9	90,1	2,4	2,7	7,7	92,3	3,0
	3,2	2,5	97,5	3,3	3,5	2,0	98,0	3,6
	4,3	1,6	98,4	4,4	4,2	1,5	98,5	4,2
	5,4	1,2	98,8	5,5	6,8	1,2	98,8	6,8
	6,5	0,9	99,1	6,5	7,5	0,0	100,0	7,5
[AA] ₀ = 200,0	2,2	19,5	90,3	1,2	2,1	120,0	40,0	2,6
	3,2	15,0	92,5	1,7	2,7	19,0	90,5	1,5
	4,3	8,5	95,8	2,2	3,5	4,50	97,8	1,8
	5,4	5,2	97,4	2,8	4,2	4,2	97,9	2,1
	6,5	1,7	99,2	3,3	6,8	3,5	98,3	3,4
	7,6	1,5	99,3	3,8	7,5	3,0	98,5	3,8

Coloranții studiați: direcți (AAD, RAD, AD și CD), acizi (VA și AA) și reactivi (AA și RA), care formează particule asociate, necesită o cantitate relativ mică de coagulant, însă la aplicarea metodei electrochimice de tratare a acestor coloranți consumul specific de coagulant de aluminiu se mai micșorează, ceea ce duce la micșorarea deșeurilor formate. Această micșorare de coagulant la fel depinde de natura colorantului. Soluțiile model care conțin coloranții enumerați mai sus, cu concentrația inițială de 200,0 mg/L, pot fi epurate până la normele sanitare.

Pentru înlăturarea coloranților reactivi GAA și PA (Fig.2.1), care practic nu asociază în soluțiile apoase, este necesar un consum mai mare de coagulant de aluminiu, comparativ cu restul coloranților, însă soluțiile model, care conțin acești coloranți cu concentrația până la 200,0 mg/L, nu pot fi epurate până la normele sanitare.

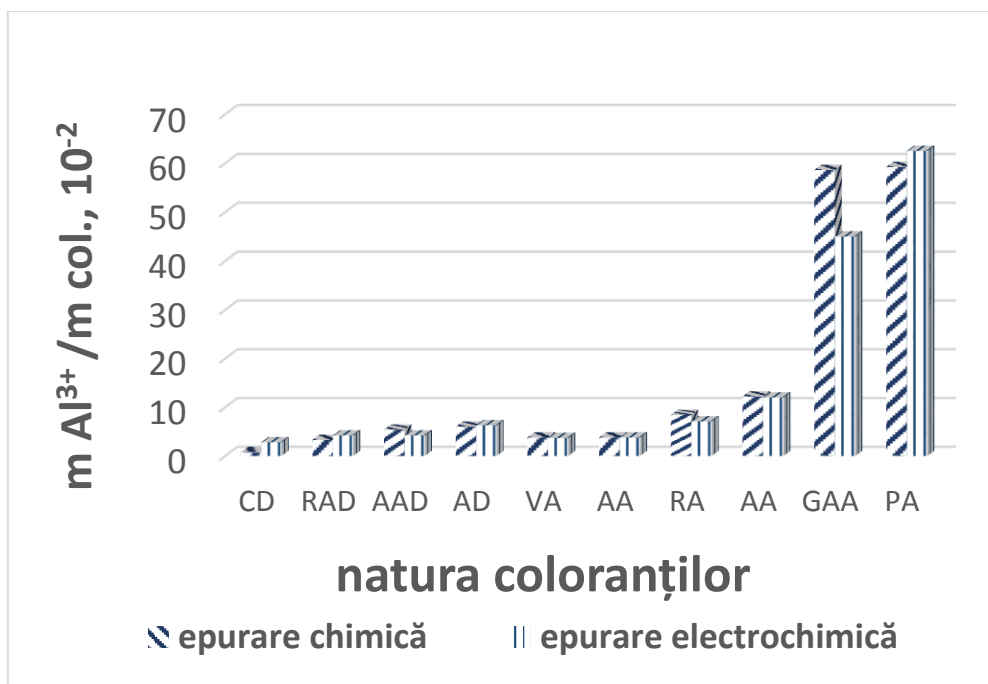


Fig.2.1. Consumul specific de coagulant de aluminiu care este necesar pentru înlăturarea coloranților direcți, acizi și activi dn sisteme model în funcție de natura coloranților și metoda de tratare; [Col]₀=200,0 mg/L.

2.3. Înlăturarea coloranților și surfactanților în amestec din soluții model prin aplicarea metodei de coagulare

În apele reziduale textile coloranții sunt prezenți împreună cu surfactanții, care se aplică în tehnologia de vopsire pentru îmbunătățirea calității procesului de vopsire a fibrelor. De aceea, pentru început, a fost studiat procesul de diminuare a concentrației surfactantului anionic (lauril sulfat de natriu) în funcție de valoarea pH-ului și concentrația lui inițială din soluțiile model la tratarea lor cu sulfatul de aluminiu (Fig.2.2).

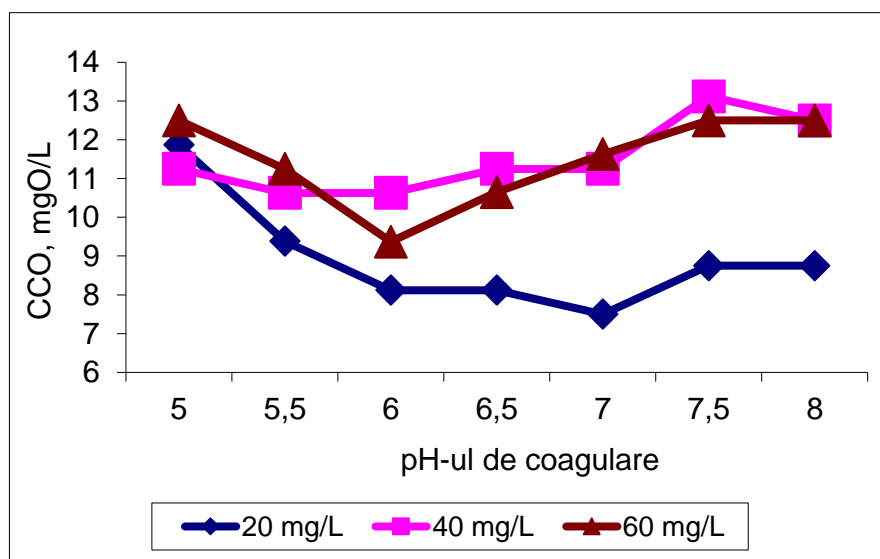


Fig.2.2. Influența pH-ului asupra procesului de coagulare a surfactantului anionic (lauril sulfat de natriu).

Efectul diminuării concentrației surfactantului anionic din soluțiile model la tratarea lor cu coagulantul de aluminiu depinde și de concentrația ionilor de aluminiu (Tab.2.5). Astfel s-a stabilit că concentrația remanentă a surfactantului se micșorează atunci când se mărește concentrația ionilor de aluminiu. Efectul de înlăturare se mărește odată cu mărirea concentrației inițiale a surfactantului în soluțiile model la tratarea lor cu sulfat de aluminiu și cantitatea de coagulant de aluminiu necesar pentru epurarea soluțiilor model până la normele sanitare se micșorează.

Tabelul 2.5

Diminuarea concentrației surfactantului anionic lauril sulfat de sodiu
la tratarea soluțiilor model cu sulfat de aluminiu; pH=6,5

[Al ³⁺], mg/L	M, mg	m.Al ³⁺ /m.surf.	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
[LSS]₀=20,0 mg/L				
27,0	17,4	1,6	7,6	70,0
40,5	17,5	2,3	7,5	70,0
54,0	18,1	2,4	6,8	72,5
67,5	21,3	3,2	3,8	85,0
81,0	17,5	4,6	7,5	70,0
[LSS]₀=40,0 mg/L				
27,0	40,6	0,7	9,4	81,3
40,5	40,6	1,0	9,4	81,3
54,0	41,3	1,3	8,8	82,5
67,5	41,3	1,6	8,8	82,5
81,0	41,3	2,0	8,8	82,5
[LSS]₀=60,0 mg/L				
27,0	66,3	0,5	8,8	88,3
40,5	65,7	0,6	9,4	87,5
54,0	65,67	0,8	9,4	87,5
67,5	64,4	1,1	10,6	85,8
81,0	63,1	1,3	11,9	84,7

De exemplu, pentru soluțiile cu concentrația de 20,0-40,0 mg/L de surfactant se consumă în jur de 40,5-54,0 mg/L de ioni de aluminiu, iar pentru soluțiile mai concentrate (cu concentrația surfactantului anionic de 60,0 mg/L) se consumă până la 27,0 mg/L de ioni de aluminiu, adică consumul specific de aluminiu se micșorează. Aceasta se explică prin faptul că cu mărirea concentrației are loc procesul de interacțiune și asociere a moleculelor de surfactant, formând particule sub formă de micle cu dimensiuni mai mari, iar numărul lor într-o unitate de volum

se micșorează și, pentru a fi neutralizate și sedimentate, ele necesită o cantitate mai mică de particule coloidale de hidroxid de aluminiu.

Prin urmare, soluțiile model care conțin surfactant anionic se pot epura cu ajutorul coagulantului de aluminiu, însă consumul de aluminiu depinde de concentrația inițială a surfactantului lauril sulfat de sodiu.

În continuare a fost studiat procesul diminuării concentrației colorantului textil roșu-aprins direct (RAD) și a surfactantului anionic lauril sulfat de sodiu din soluțiile model la tratarea lor cu sulfat de aluminiu la prima etapă de tratare, care este urmată de etapa de adsorbție a compușilor organici, reamenți după etapa de coagulare, de către cărbunii activi.

Tabelul 2.6

**Diminuarea concentrației compușilor organici din sistemele model
RAD – LSS prin metode fizico-chimice aplicate consecutiv;
[RAD]₀=100,0 mg/L, pH coag. =6,5**

Coagulare chimică				Ads.CA		
[Al ³⁺], mg/L	m.Al ³⁺ / m.col.	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	m.Al ³⁺ / m.col.	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
RAD – LSS, [LSS]₀=20,0 mg/L						
5,4	0,1	30,0	48,5	0,1	26,0	48,0
10,8	0,2	15,0	81,2	0,2	8,1	46,0
16,2	0,2	12,5	84,4	0,2	6,3	50,0
21,6	0,3	8,5	89,3	0,3	6,3	50,0
27,0	0,4	2,5	96,9	-	-	-
RAD – LSS, [LSS]₀=40,0 mg/L						
5,4	0,1	12,5	86,5	0,1	6,3	50,0
10,8	0,1	11,9	87,8	0,1	5,0	58,0
16,2	0,2	10,6	88,2	0,2	5,0	52,8
27,0	0,4	9,4	89,5	0,3	3,1	66,9
32,4	0,4	8,5	90,5	0,4	2,5	70,6
RAD – LSS, [LSS]₀=60,0 mg/L						
5,4	0,1	18,7	87,4	0,1	10,0	46,5
10,8	0,1	11,9	92,1	0,1	7,5	37,0
16,2	0,1	25,0	83,3	0,1	6,3	75,0
27,0	0,2	20,0	86,7	0,2	3,1	84,4
37,8	0,3	15,6	89,6	0,2	1,9	88,0

A fost studiat procesul de diminuare concomitentă a concentrației colorantului RAD și a surfactantului lauril sulfat de sodiu în funcție de concentrația inițială a colorantului și a surfactantului la diferite concentrații ale ionilor de aluminiu, care se introduc prin adăugarea sulfatului de aluminiu.

Tabelul 2.7

**Diminuarea concentrației compușilor organici din sistemele model
RAD – LSS prin metode fizico-chimice aplicate consecutiv;
[RAD]₀=200,0 mg/L, pH coag. = 6,5**

Coagulare chimică				Ads.CA		
[Al ³⁺], mg/L	m.Al ³⁺ / m.col.	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	m.Al ³⁺ / m.col.	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
RAD – LSS, [LSS]₀=20,0 mg/L						
5,4	0,4	8,8	93,3	0,4	3,1	97,7
10,8	0,8	8,8	93,3	0,4	3,1	97,7
16,2	1,3	7,5	94,4	-	-	-
21,6	1,7	7,5	94,4	-	-	-
RAD – LSS, [LSS]₀=40,0 mg/L						
5,4	0,4	19,4	87,9	0,4	10,6	93,3
10,8	0,7	16,9	89,4	0,7	10,0	93,7
16,2	1,1	13,8	91,4	1,0	4,4	97,3
27,0	1,8	11,3	92,6	1,7	5,0	96,9
37,8	2,5	10,6	93,3	2,4	4,5	97,1
RAD – LSS, [LSS]₀=60,0 mg/L						
5,4	0,5	82,0	55,7	0,4	51,3	72,3
10,8	0,9	57,5	68,9	0,8	41,6	77,5
21,6	1,3	21,2	88,5	1,2	6,9	96,3
27,0	1,5	13,7	92,6	1,5	5,6	97,0
32,4	1,9	11,2	92,9	1,8	5,1	97,3

Potrivit rezultatelor prezentate în Tabelele 2.6 și 2.7 și celor obținute anterior /12-14/, sistemul ce conține colorant cu concentrația de 100,0 mg/L și surfactant anionic (RAD–LSS) cu concentrația surfactantului de 20,0-40,0 mg/L se înlătură eficient din soluțiile model cu ajutorul coagulantului (sulfat de aluminiu de 0,5M); aceasta se epurează până la normele sanitare deja la o concentrație a ionilor de aluminiu de 21,6-32,4 mg/L. Mărirea concentrației surfactantului din soluțiile model până la 60,0 mg/L duce la mărirea cantității ionilor de aluminiu până la 32,4-37,8 mg/L (adică, de 1,5 ori în comparație cu soluțiile care conțin surfactant cu concentrația de 20,0 mg/L), iar concentrația remanentă a amestecului de colorant RAD și surfactant în soluția epurată atinge valoarea de 11,9-12,0 mgO/L și întrece cu mult valoarea limită admisibilă, prevăzută pentru evacuarea apelor epurate în bazinele acvatice. Cu mărirea concentrației colorantului RAD până la 200,0 mg/L, epurarea are loc numai pentru soluțiile modelare ce conțin surfactant de 20,0 mg/L. Analizând rezultatele obținute, s-a stabilit că în procesul de coagulare a amestecului de colorant RAD cu surfactantul anionic are loc diminuarea concentrației amestecului de compuși organici, care este redat prin valoarea CCO, și că odată cu mărirea concentrației colorantului consumul specific de aluminiu se micșorează, iar cu mărirea concentrației surfactantului consumul specific de aluminiu se mărește.

Prin urmare, s-a constatat că consumul specific de aluminiu necesar pentru epurarea soluțiilor model, care conțin amestec de colorant RAD cu concentrația inițială de 100,0 mg/L și de surfactant anionic de 60,0 mg/L, s-a mărit de 2 ori în comparație cu consumul specific de aluminiu necesar pentru înlăturarea numai a colorantului RAD din soluțiile model.

După procesul de coagulare, concentrația remanentă a compușilor organici se micșorează pentru soluțiile care conțin surfactant anionic de la 40,0 până la 60,0 mg/L cu ajutorul cărbunilor activi, care diminuează concentrația lor până la normele sanitare. Dacă pentru epurarea soluțiilor model, care conțin colorantul RAD cu concentrația de 100,0-200,0 mg/l și a surfactantului de la 40,0 până la 60,0 mg/L, se aplică metoda combinată de coagulare, urmată de adsorbția pe cărbunii activi, atunci consumul specific de aluminiu se micșorează de 1,5 ori.

Prin urmare, mărirea concentrației colorantului și a surfactantului din soluțiile model duce la mărirea cantității de coagulant necesare 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 până la normele sanitare se poate realiza numai prin aplicarea metodei de adsorbție la etapa a doua de tratare a soluțiilor.

Însă, concentrația remanentă a compușilor organici după procesul de coagulare și înlăturare a amestecului de colorant RAD și surfactant este un amestec al acestor substanțe. Pentru a clarifica care din substanțele componente (colorant RAD sau surfactant anionic) rămâne în soluție după procesul de coagulare, a fost măsurată densitatea optică a soluțiilor și determinată concentrația colorantului RAD rămasă (Ccol.re., mg/L), în comparație cu valoarea sumară a CCO. Rezultatele obținute și cele calculate sunt prezentate în Tabelele 2.8 și 2.9.

Tabelul 2.8

**Influența surfactantului anionic asupra diminuării concentrației
compuşilor organici prin coagulare chimică;
[RAD]₀=100,0 mg/L, [LSS]₀=60,0 mg/L, pH coag. =6,5**

RAD			RAD – LSS		
[Al ³⁺], mg/L	C _{col.rem.} , mg/L	CCO _{rem.} , mgO/L	[Al ³⁺], mg/L	C _{col.rem.} , mg/L	CCO _{rem.} , mgO/L
5,4	0,7	5,0	5,4	1,6	18,7
10,8	0,6	4,4	10,8	1,4	11,9
16,2	0,2	3,8	16,2	0,4	25,0
21,6	0,2	3,8	21,6	0,34	25,0
27,0	0,2	3,8	27,0	0,2	20,0
32,4	0,1	2,5	32,4	0,2	20,0
37,8	0,1	2,5	37,8	0,1	25,0

În rezultatul coagulării cu ajutorul sulfatului de aluminiu are loc diminuarea concentrației colorantului RAD în lipsa și în prezența surfactantului lauril sulfat de sodiu; concentrația remanentă a colorantului în soluțiile epurate se micșorează până la normele sanitare în cazul înlăturării colorantului în lipsa surfactantului anionic la adăugarea a 5,4 mg/L de ioni de aluminiu pentru soluțiile model cu concentrația inițială a colorantului RAD de 100,0 mg/L și a 10,8-16,2 mg/L de ioni de aluminiu pentru concentrația inițială a colorantului RAD de 200,0 mg/L. Aceste soluții model epurate corespund normelor sanitare și după valoarea CCO_{rem.}

Tabelul 2.9

**Influența surfactantului anionic asupra diminuării concentrației
compuşilor organici prin coagulare chimică;
[RAD]₀=200,0 mg/L, [LSS]₀=60,0 mg/L, pH coag. =6,5**

[Al ³⁺], mg/L	RAD		RAD – LSS	
	C _{col.rem.} , mg/L	CCO _{rem.} , mgO/L	C _{col.rem.} , mg/L	CCO _{rem.} , mgO/L
5,4	11,5	8,1	10,7	82,0
10,8	4,1	6,9	7,7	57,5
16,2	0,6	4,4	6,8	35,0
21,6	0,4	4,4	0,3	35,0
27,0	0,3	3,8	0,3	20,0
32,4	0,3	3,8	0,3	11,2
37,8	0,3	5,0	0,3	13,1

Pentru soluțiile care conțin concomitent cu colorantul RAD și surfactant anionic (concentrația colorantului RAD variază de la 100,0 până la 200,0 mg/L, iar a surfactantului este de 60,0 mg/L) înlăturarea colorantului RAD are loc la un consum mai mare de coagulant de aluminiu (după concentrația remanentă a colorantului efectul diminuării se observă la concentrația ionilor de aluminiu de 21,6 mg/L (Tab.2.9), iar după valoarea CCO soluțiile model nu se epurează de substanțele organice până la normele sanitare nici la valori mai mari de ioni de aluminiu ($[Al^{3+}] = 32,4-37,8$ mg/L). Aceste rezultate comparative indică faptul că în rezultatul coagulării cu coagulantul 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.2.5).

Explicația rezidă în 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. Cu mărirea concentrației inițiale se atinge acea concentrație la care gradul de asociere devine optim pentru formarea particulelor asociate. Aceasta este așa-numita concentrație critică de formare a micelilor asociate. Pentru colorantul RAD concentrația critică de formare a particulelor asociate, adică a micelilor, este în jur de 125,0-130,0 mg/L.

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 [11]. 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 2.3.

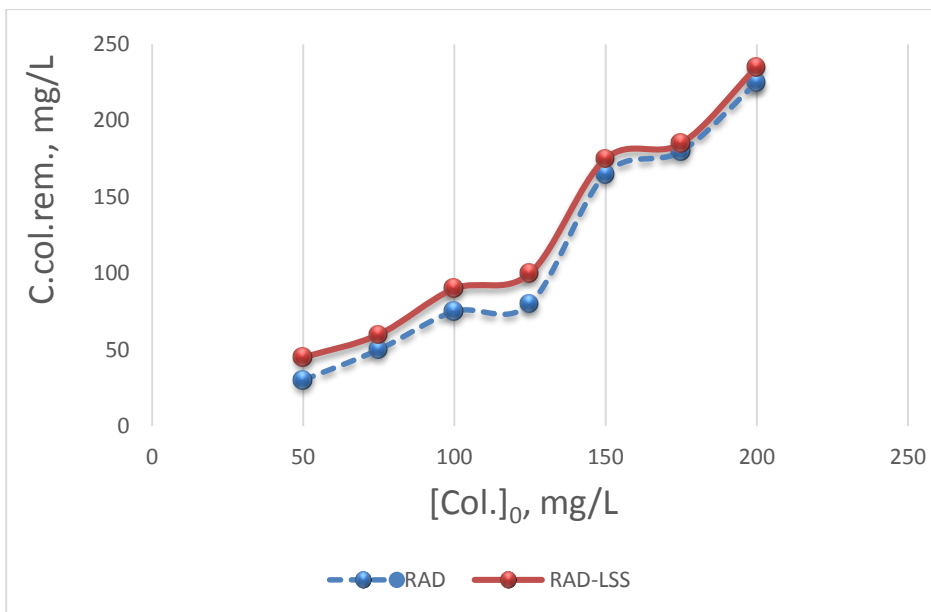


Fig.2.3. Concentrația critică de formare a micelor asociate de colorant.

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 tratarea lor suplimentară cu ajutorul cărbunelui activ, care diminuează concentrația remanentă a compușilor organici până la normele sanitare.

În continuare, a fost studiat procesul de diminuare a concentrației colorantului direct AAD din soluțiile model cu concentrația colorantului de 100,0-200,0 mg/L în prezența surfactantului anionic cu concentrația de 20,0-60,0 mg/L la tratarea soluțiilor cu coagulant de aluminiu, urmată de adsorbția compușilor remanenți de către cărbunii activi. Rezultatele experimentale sunt prezentate în Tabelele 2.10 și 2.11. Din datele experimentale rezultă că colorantul direct AAD poate fi înlăturat cu ajutorul coagulantului de aluminiu din soluțiile model cu concentrația inițială a AAD până la 100,0 mg/L și a surfactantului de 40,0 mg/L. Cu mărirea, în continuare, a concentrației colorantului (până la 200,0 mg/L), procesul de diminuare a concentrației colorantului AAD și a surfactantului anionic se micșorează, iar ca rezultat soluțiile se epurează până la concentrația admisibilă numai pentru concentrația inițială a surfactantului de 20,0 mg/L. Cu mărirea, în continuare, a concentrației surfactantului anionic (până la 40,0-60,0 mg/L), efectul înlăturării lor se micșorează, iar în soluțiile epurate concentrația remanentă a substanțelor organice este mai mare ca cea admisibilă și poate fi micșorată prin adsorbția lor de către cărbunii activi.

Diminuarea concentrației amestecului de colorant AAD și surfactant anionic din soluțiile model la tratarea lor cu coagulant de aluminiu se supune aceluiași legități ca și în cazul amestecului de colorant RAD și surfactant anionic.

Tabelul 2.10

Diminuarea concentrației compușilor organici din sistemele model
 AAD – LSS prin metode fizico-chimice aplicate consecutiv;
 [AAD]₀=100,0 mg/L; pH coag. =6,5

Coagulare chimică				Ads.CA		
[Al ³⁺], mg/L	m.Al ³⁺ / m.col.	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	m.Al ³⁺ / m.col.	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
AAD – LSS, [LSS]₀=20,0 mg/L						
5,4	0,5	6,9	94,1	-	6,9	94,1
16,2	1,5	6,9	94,1	-	6,9	94,1
27,0	2,5	6,9	94,1	-	6,9	94,1
37,8	3,5	7,5	93,5	-	7,5	93,5
AAD – LSS, [LSS]₀=40,0 mg/L						
5,4	0,4	6,9	96,4	-	6,9	96,4
10,8	0,8	6,3	96,7	-	6,3	96,7
16,2	1,2	4,4	97,1	-	4,4	97,1
21,6	1,6	2,5	98,7	-	2,5	98,7
AAD – LSS, [LSS]₀=60,0 mg/L						
5,4	0,4	17,5	89,1	-	10,6	93,8
10,8	0,8	18,1	88,7	-	10,6	93,8
16,2	1,1	13,1	91,8	-	9,4	94,1
21,6	1,5	15,0	90,6	-	8,4	94,8

Tabelul 2.11

Diminuarea concentrației compușilor organici din sistemele model
 AAD–LSS prin metode fizico-chimice aplicate consecutiv;
 [AAD]₀=200,0 mg/L, pH coag. =6,5

Coagulare chimică				Ads.CA		
[Al ³⁺], mg/L	m.Al ³⁺ / m.col.	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	m.Al ³⁺ / m.col. (10 ²)	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
AAD – LSS, [LSS]₀=20,0 mg/L						
5,4	0,4	31,9	81,8	3,7	30,0	82,9
10,8	0,7	9,8	94,6	6,5	8,1	95,4
16,2	1,0	8,1	95,4	9,7	7,7	95,7
21,6	1,3	7,5	95,7	12,6	4,4	96,1
AAD – LSS, [LSS]₀=40,0 mg/L						
5,4	0,3	14,4	92,8	30,0	6,9	97,6
10,8	0,6	13,8	93,1	60,0	6,9	96,6
16,2	0,9	11,3	94,4	80,0	7,5	96,3
21,6	1,2	13,8	93,1	110,0	6,3	96,9
AAD – LSS, [LSS]₀=60,0 mg/L						
5,4	0,3	23,1	90,2	20,0	10,0	93,7
10,8	0,5	18,1	92,3	50,0	13,1	94,4
16,2	0,7	15,3	93,5	70,0	11,6	95,1
21,6	1,0	13,1	94,4	100,0	8,4	96,4

Prin urmare, înlăturarea concomitentă a coloranților direcți (RAD și AAD) și a surfactantului anionic din soluțiile model (în care concentrația colorantului variază de la 100,0 mg/L până la 200,0 mg/L, iar a surfactantului anionic de la 20,0 până la 60,0 mg/L) prin aplicarea metodei de coagulare cu coagulantul de aluminiu, urmată de adsorbția lor de către cărbunii activi, depinde de concentrația inițială atât a coloranților direcți, cât și a surfactantului anionic, precum și de raportului dintre aceste concentrații. Însă, efectul înlăturării coloranților direcți (Fig.2.4) în prezența

surfactantului anionic depinde și de concentrația inițială a colorantului, la fel și pentru coloranții activi în prezența surfactantului anionic, LSS (Fig.2.4).

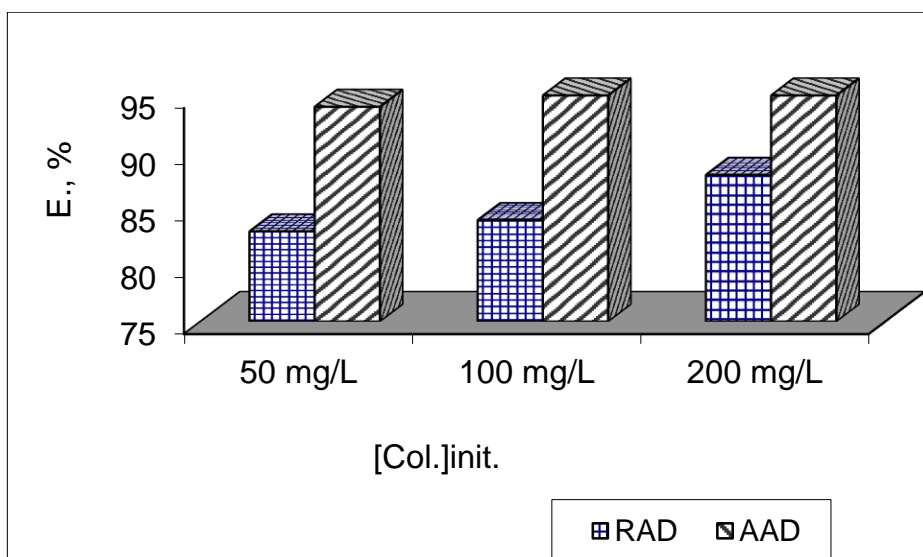


Fig.2.4. Rata de înlăturare ($E.$, %) a coloranților direcți și a surfactantului anionic din soluții model la tratarea lor cu sulfat de aluminiu de 0,5M, în funcție de natura coloranților; $[LSS]_0=60,0$ mg/L, pH coag. =6,5.

Din Figura 2.3 rezultă că în procesul de coagulare efectul de înlăturare a colorantului AAD este mai mare și soluția se epurează mai eficient. Aceasta are loc în soluțiile model cu $[AAD]=100,0$ mg/L și $[LSS]=40,0$ mg/L și în soluțiile cu $[AAD]=200,0$ mg/L și $[LSS]=20,0$ mg/L. Respectiv, și consumul specific de aluminiu pentru epurarea soluțiilor, care conțin colorantul AAD, este mai mic decât în cazul colorantului RAD.

Diminuarea concentrației compușilor remanenți după coagulare la adsorbția lor de către cărbunii activi denotă că efectul adsorbției acestor compuși din soluțiile model în cazul colorantului RAD este mai mare decât în cazul colorantului AAD. Aceasta demonstrează că particulele asociate de colorant RAD, care sunt stabilizate de către moleculele surfactantului anionic, sunt mai mici, de aceea în procesul de coagulare ele sunt înlăturate mai puțin eficient decât particulele asociate ale colorantului AAD, iar la adsorbția acestor particule mai mici ale colorantului RAD de către cărbunii activi efectul este mai mare decât la adsorbția particulelor asociate ale colorantului AAD.

Astfel, se poate confirma că coloranții direcți și surfactantul anionic (concentrația maximă a coloranților este de 200,0 mg/L și a surfactantului este de 60,0 mg/L) pot fi înlăturați din soluțiile model până la normele sanitare la combinarea metodei de coagulare cu coagulant de aluminiu și a metodei de adsorbție pe cărbune activ.

În continuare a fost studiat procesul de diminuare a concentrației coloranților reactivi, roșu activ (RA) și portocaliu activ (PA), în prezența surfactantului anionic din soluțiile model la tratarea lor cu coagulant de aluminiu, urmata de adsorbția lor de către cărbunii activi. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 2.12 și în Figura 2.5.

Tabelul 2.12

**Diminuarea concentrației compușilor organici din sistemele model
Colorant reactiv – surfactant anionic prin metode fizico-chimice aplicate
consecutiv; [Col.]₀=200,0 mg/L, [LSS]₀=60,0 mg/L, pH coag. =6,5**

Coagulare chimică				Ads. CA		
[Al ³⁺], mg/L	m.Al ³⁺ / m.col.	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	m.Al ³⁺ / m.col.	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
RA – LSS						
5,4	0,2	30,0	92,0	-	11,3	97,0
16,2	0,5	28,1	92,5	-	11,9	97,2
27,0	0,8	11,9	96,8	-	8,3	98,3
37,8	1,2	30,6	91,8	-	10,6	97,0
PA – LSS						
94,5	3,8	58,1	81,3	-	50,0	83,9
108,0	4,2	50,0	83,9	-	37,5	87,9
121,5	4,5	38,1	87,7	-	15,0	95,2
135,0	4,9	33,8	89,1	-	10,0	97,2
162,0	6,0	34,4	90,3	-	8,8	97,2

Din datele prezentate în Tabelul 2.12 rezultă că coloranții reactivi, în urma procesului de coagulare cu sulfat de aluminiu, se înlătură mai greu în prezența surfactantului anionic. Concentrația compușilor remanenți după coagulare este mai mare decât în cazul coloranților direcți; la fel, soluțiile au un grad de colorare mai ridicat. Aceasta indică faptul că coloranții reactivi sunt mai dispersați în prezența surfactantului anionic și aceasta duce la o coagulare mai ineficientă a lor, iar consumul specific de aluminiu, necesar pentru epurarea soluțiilor care conțin amestec de coloranți reactivi și surfactant anionic, se mărește.

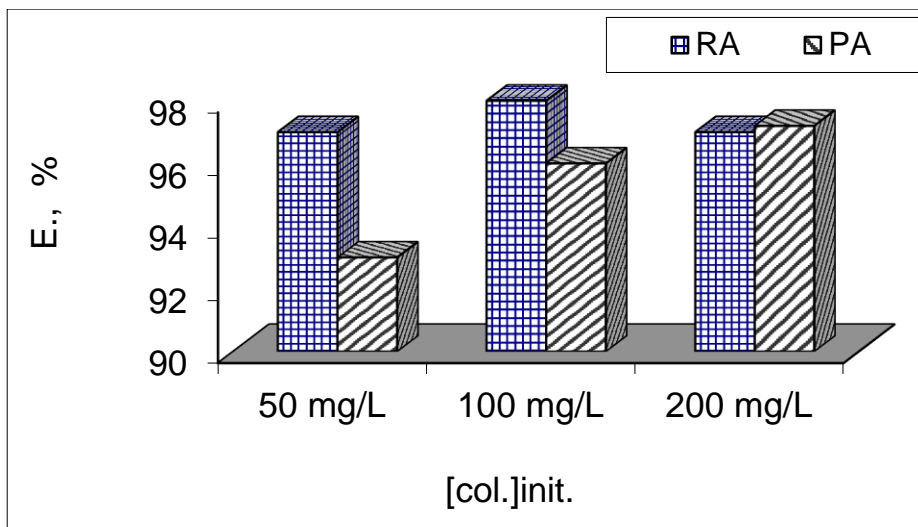


Fig.2.5. Rata de înlăturare ($E.$, %) a coloranților activi și a surfactantului anionic din soluții model la tratarea lor cu sulfat de aluminiu de 0,5M, în funcție de natura coloranților; $[LSS]_0=60,0$ mg/L, pH coag. =6,5.

Prin urmare, coloranții direcți și reactivi, care formează particule asociate în soluții, în prezența surfactantului anionic se dispersează, însă dimensiunile particulelor sunt suficiente pentru a coagula și a se înlătura prin sedimentare și pot fi înlăturați prin combinarea metodei de coagulare și a metodei de adsorbție pe cărbune activ. Însă, consumul specific de coagulant pentru epurarea soluțiilor, care conțin amestec de coloranții enumerați și surfactant anionic, este mai mare decât în cazul epurării soluțiilor, care conțin doar colorant. Consumul de coagulant se mărește atât pentru înlăturarea suplimentară a surfactantului anionic, care are și el sarcină negativă ca și colorantul direct sau activ, cât și pentru coagularea suplimentară a particulelor dispersate de colorant, împreună cu surfactantul.

Consumul specific de aluminiu depinde și de natura surfactantului. Din rezultatele prezentate în Tabelul 2.13 rezultă că soluțiile care conțin coloranții direcți RAD și AAD se epurează împreună cu surfactanții și consumul specific de aluminiu este cel mai mic în prezența surfactantului cationic (Fig.2.6), care în soluții are sarcină pozitivă. Apoi urmează surfactantul amfoter, care are sarcină pozitivă și negativă, urmat de surfactantul anionic, care are sarcină negativă și cel mai greu se epurează soluțiile în prezența surfactantului neionogen, care nu posedă sarcină. Concentrația compușilor organici remanenți după coagulare poate fi micșorată numai prin adsorbția lor de către cărbunii activi, iar epurarea soluțiilor se poate realiza, deci, prin combinarea metodelor de coagulare și de adsorbție. Aceasta se explică prin faptul că procesul de coagulare depinde atât de sarcina electrică a particulelor dispersate de surfactant, cât și de dimensiunile acestora.

Tabelul 2.13

Diminuarea concentrației compușilor organici din sistemele model
Colorant direct – surfactant prin aplicarea metodei de coagulare;
 [Col.]₀=200,0 mg/L, [Surf.]₀=60,0 mg/L, pH coag. =6,5

Coagulare chimică						
[Al ³⁺], mg/L	m.Al ³⁺ / m.col., 10 ⁻¹	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	m.Al ³⁺ / m.col., 10 ⁻¹	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
	RAD – CTAB			AAD – CTAB		
13,5	0,7	13,1	94,0	0,7	12,5	93,7
16,2	0,8	5,6	97,4	0,8	8,7	95,7
18,9	0,9	5,1	97,7	1,0	8,3	95,9
21,6	1,0	4,4	98,0	1,1	8,1	95,9
	RAD – CAPB			AAD – CAPB		
21,6	1,5	8,8	94,2	1,0	6,3	94,6
32,4	2,3	6,3	95,3	2,9	5,6	95,1
54,0	3,4	6,3	95,3	5,0	6,9	94,0
75,6	5,2	4,4	96,8	7,0	6,9	94,0
	RAD – cocomid DEA			AAD – cocomid DEA		
21,6	0,9	23,4	91,0	0,9	25,0	90,6
32,4	1,3	20,6	92,2	1,4	21,9	91,7
54,0	2,2	21,1	92,0	2,4	25,0	90,6
75,6	3,1	20,6	92,2	3,4	33,2	87,2

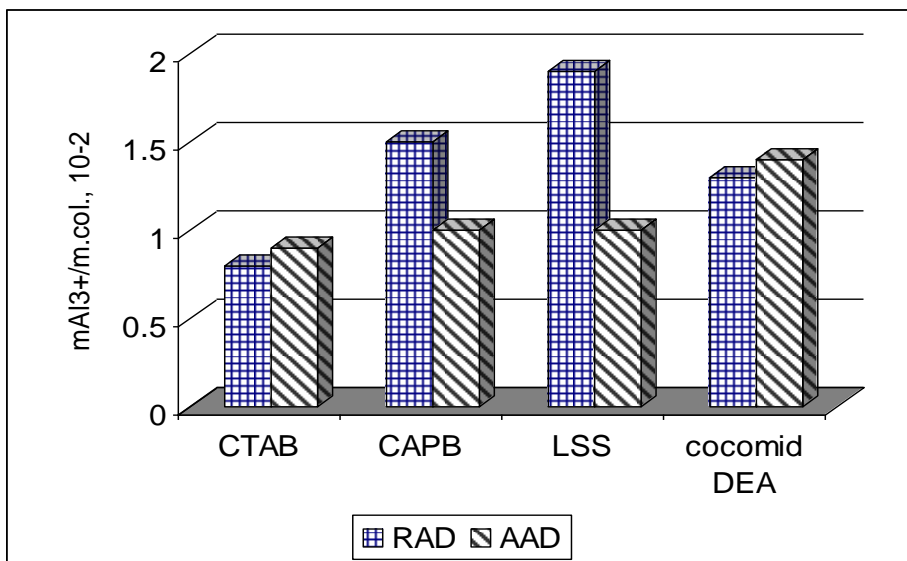


Fig.2.6. Consumul specific de ioni de aluminiu necesar pentru înlăturarea coloranților AAD, RAD; [Surf.]₀=60,0 mg/L, [Col.]₀=200,0 mg/L, pH coag. =6.5.

Aceeași legitate se observă și pentru amestecul de coloranți reactivi RA și PA și surfactanții indicați, doar cu excepția că consumul specific de aluminiu pentru acești coloranți și pentru toți surfactanții studiați este mai mare decât în cazul coloranților direcți (Fig.2.7 și Tab.2.14).

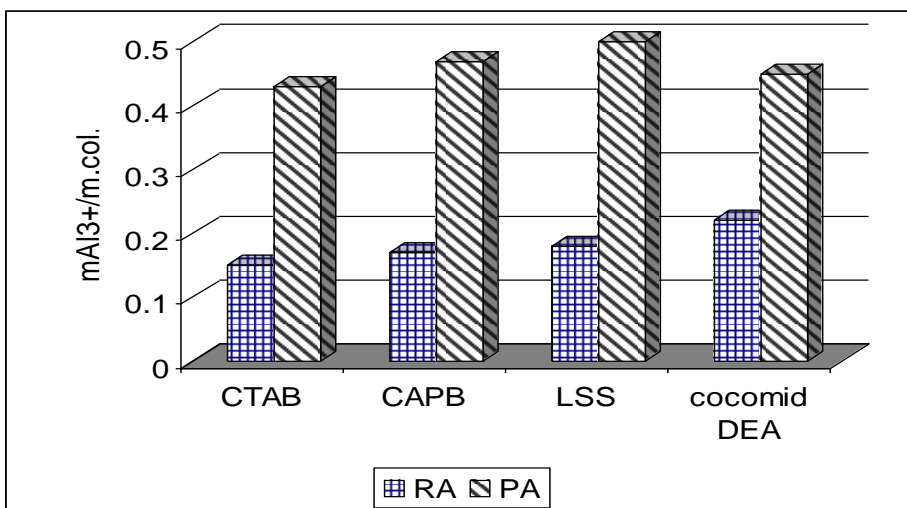


Fig.2.7. Consumul specific de ioni de aluminiu necesar pentru înlăturarea coloranților reactivi și a surfactanților din soluțiile model la tratarea lor cu coagulant de aluminiu; [Surf.]₀=60,0 mg/L, [Col.]₀=200,0 mg/L, pH coag. =6,5

Tabelul 2.14

Diminuarea concentrației compușilor organici prin metoda de coagulare, în funcție de natura coloranților reactivi și a surfactanților;
 $[\text{Col.}]_0=200,0 \text{ mg/L}$, $[\text{Surf.}]_0=60,0 \text{ mg/L}$, $\text{pH coag.}=6,0-6,5$

[Al ³⁺], mg/L	Coagulare chimică		Ads.CA		Coagulare chimică		Ads.CA	
	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
	PA – CTAB				RA – CTAB			
21,6	18,8	91,8	16,3	92,9	7,5	96,3	-	-
32,4	17,5	92,5	10,3	95,4	4,4	97,8	-	-
54,0	16,9	92,7	8,37	97,8	4,4	97,9	-	-
75,6	18,7	91,8	11,8	94,9	6,9	96,6	-	-
PA – CAPB					RA – CAPB			
21,6	28,1	81,3	16,9	88,8	8,8	93,8	-	-
32,4	24,4	83,8	14,4	90,4	3,8	97,3	-	-
54,0	27,5	81,7	8,8	94,2	2,5	98,2	-	-
75,6	31,1	79,3	16,2	89,2	6,3	96,6	-	-
PA – cocomid DEA					RA – cocomid DEA			
21,6	23,1	90,6	19,4	92,1	25,6	90,3	15,0	94,3
32,4	20,6	91,6	16,3	93,4	21,9	91,8	9,4	92,9
54,0	19,4	92,1	11,4	95,3	21,3	91,9	8,8	96,7
75,6	18,2	92,6	8,8	96,4	25,0	90,6	6,3	97,6

Prin urmare, soluțiile care conțin amestec de coloranți direcți și reactivi și surfactanți anionici, cationici, amfoteri și neionogeni se pot epura prin combinarea metodelor de coagulare cu coagulant de aluminiu și de adsorbție pe cărbune activ, însă consumul specific de aluminiu depinde de natura și concentrația colorantului și a surfactantului.

2.3.1. Influența etilenglicolului asupra proceselor de coagulare a sistemelor model ce au în compoziția lor coloranți și surfactanți

În continuare, a fost studiat procesul de diminuare a concentrației amestecului de coloranți direcți, reactivi și surfactanți în prezența polialcoolilor (etilenglicolului) la tratarea soluțiilor model cu coagulant de aluminiu și la adsorbția ulterioară a compușilor organici remanenți de către cărbunii activi. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 2.15.

Tabelul 2.15

Diminuarea concentrației compușilor organici prin metoda de coagulare urmată de adsorbția pe cărbuni activi; [Col.]₀=200,0 mg/L, [Surf.]₀=60,0 mg/L, [EGl]₀=60,0 mg/L, pH coag. = 6,0-6,5

[Al ³⁺], mg/L	Coagulare chimică		Ads. CA		Coagulare chimică		Ads. CA	
	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
	PA – CTAB – EGI				RA – CTAB – EGI			
32,4	45,6	86,4	18,1	94,6	21,9	94,3	18,1	94,6
54,0	43,2	87,1	16,9	94,9	20,0	94,8	17,5	94,8
81,0	48,8	85,5	18,1	94,6	26,3	93,2	22,5	93,3
108,0	50,0	85,1	18,1	94,6	28,8	92,5	22,5	93,3
PA – CAPB – EGI				RA – CAPB – EGI				
67,5	37,5	81,2	22,8	88,1	21,9	90,9	18,8	92,2
81,0	30,2	83,1	21,9	90,3	21,9	90,9	18,8	92,2
94,5	25,0	88,9	20,6	90,8	21,3	91,2	20,0	91,7
108,0	25,6	88,6	21,9	90,3	21,9	90,9	20,6	91,4
121,5	24,4	89,2	20,6	90,8	21,9	90,9	20,6	91,4
PA – cocomid DEA-EGI				RA – cocomid DEA – EGI				
67,5	37,5	86,6	33,8	87,9	42,5	85,3	41,3	85,8
108,0	35,0	87,5	50,0	82,1	39,4	86,4	47,5	83,6
121,5	32,5	88,4	31,3	88,8	40,0	86,2	33,8	88,4
135,0	35,6	87,3	53,1	81,0	36,9	87,3	37,5	87,0

PA – LSS – EGI					RA – LSS – EGI			
94,5	78,1	73,9	50,0	83,3	120,6	67,8	53,8	85,7
108,0	50,0	83,3	37,5	87,5	52,5	86,0	18,8	95,0
121,5	38,1	87,3	15,0	95,0	51,3	86,3	10,0	97,3
135,0	33,8	88,8	10,0	96,7	33,8	91,0	5,0	98,7
162,0	34,4	88,5	8,8	97,1	34,4	90,8	4,4	98,8

Amestecurile de coloranți reactivi și surfactanți în prezența etilenglicolului se înlătură din soluțiile model mai greu, efectul de înlăturare este mai mic decât în lipsa etilenglicolului. Concentrația remanentă sumară a compușilor organici, după coagulare, este mai mare și deja nu se mai adsorbe în întregime de către cărbunii activi și soluțiile nu se epurează până la concentrațiile maxime admisibile, prevăzute pentru apele epurate. S-a observat că în unele cazuri concentrația remanentă a compușilor organici după coagulare poate fi cam aceeași ca și în cazul amestecurilor de coloranți și surfactanți în lipsa etilenglicolului, însă adsorbția lor de către cărbunii activi este cu mult mai mică decât în lipsa etilenglicolului și concentrația remanentă, după adsorbție, este mai mare decât cea admisibilă și soluțiile nu se epurează. Aceasta se explică prin faptul că în prezența etilenglicolului particulele asociate de coloranți și stabilizate de surfactanți își modifică atât dimensiunile, cât și sarcina electrică și deja sunt adsorbite mai greu de către cărbunii activi.

Astfel, s-a obținut că prin combinarea metodei de coagulare cu coagulant de aluminiu și adsorbția pe cărbuni activi pot fi epurate soluțiile care conțin amestec de coloranți și surfactanți, iar cele care mai conțin în compoziția lor și etilenglicol nu pot fi epurate prin aceste metode.

CAPITOLUL III. OXIDAREA CATALITICĂ A POLUANȚILOR DIN APELE REZIDUALE TEXTILE

3.1. Mineralizarea coloranților direcți și reactivi din sistemele model prin aplicarea metodei de oxidare catalitică cu reagentul Fenton

În literatura științifică sunt descrise pe larg metodele de oxidare catalitică cu peroxid de hidrogen a coloranților și surfactanților, însă sunt mai puține cercetări ce țin de oxidarea amestecului de compuși care conțin aceste clase și care au o stabilitate diferită față de oxidanți. De aceea, în continuare a fost studiat procesul de diminuare a concentrației coloranților reactivi și direcți, în lipsa și în prezența surfactanților, la oxidarea lor catalitică cu peroxid de hidrogen în funcție de timpul oxidării, concentrația ionilor de Fe (II), H_2O_2 , timpul de iradiere și lungimea de undă.

Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 3.1 și în Figura 3.1.

Tabelul 3.1
Degradarea coloranților reactivi (CCOrem., mgO/L) în rezultatul oxidării cu reagentul Fenton la variația ionilor de Fe (II);
[Col.]₀=50,0 mg/L, [H₂O₂]₀=3x10⁻³ mol/L, pH= 2,0-2,5

t.oxid., min	AA	RA	GAA	PA
[Fe²⁺]= 1x10⁻⁴ mol/L				
5	18,1	10,6	18,3	13,1
10	16,9	9,4	17,5	12,8
20	15,0	8,8	15,6	11,8
40	13,3	7,5	13,1	11,3
[Fe²⁺]= 3x10⁻⁴ mol/L				
5	13,1	18,9	16,9	12,5
10	12,5	17,5	12,5	11,3
20	11,3	16,9	11,3	10,0
40	10,6	14,9	10,6	8,8
[Fe²⁺]= 5x10⁻⁴ mol/L				
5	16,9	5,0	12,5	15,0
10	15,6	5,0	11,3	12,5
20	14,4	4,4	9,4	11,3
40	12,5	3,7	8,1	9,4
[Fe²⁺]= 7x10⁻⁴ mol/L				
5	20,6	5,0	13,1	16,9
10	16,9	4,4	11,3	15,6
20	13,8	3,8	10,6	13,8
40	11,9	3,8	8,1	12,5

Comparând rezultatele oxidării catalitice a coloranților reactivi, s-a observat că toți acești coloranți (PA, RA, GAA și AA) se oxidează cu ajutorul apei oxigenate la o concentrație optimă a ionilor de fier (II). Rezultatele oxidării depind de natura colorantului, și anume: cel mai mare grad de oxidare și de mineralizare se obține pentru coloranții RA și GAA la concentrația ionilor de fier (II) de $(5-7) \times 10^{-4}$ mol/L (Fig.3.1), iar pentru coloranții AA și PA la concentrația ionilor de fier (II) de $(3-5) \times 10^{-4}$ mol/L. Cu mărirea timpului de oxidare procesul de oxidare se intensifică și gradul de oxidare și de mineralizare se mărește pentru toți coloranții indicați.

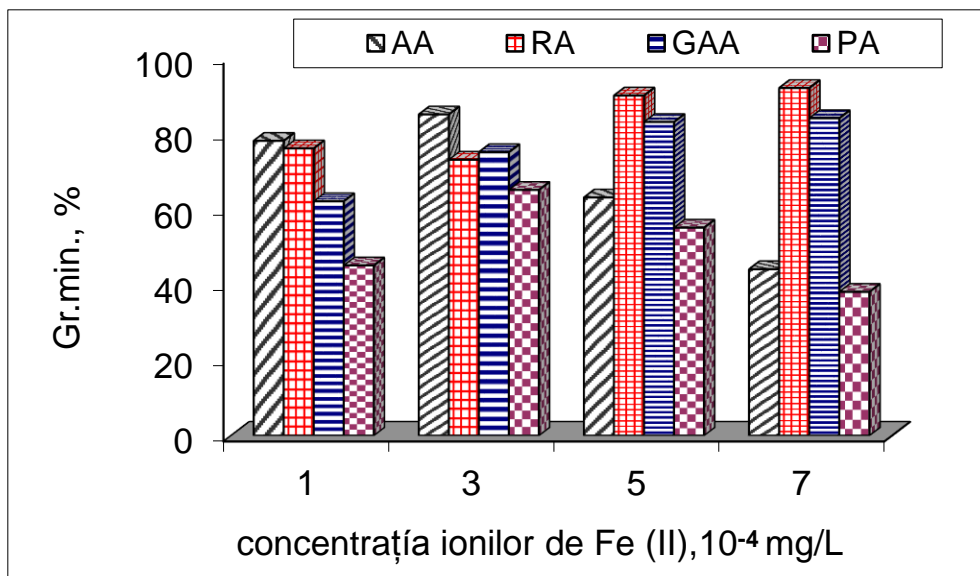


Fig.3.1. Dependența gradului de oxidare și de mineralizare (Gr.min., %) a coloranților reactivi în funcție de concentrația ionilor de fier (II); $[H_2O_2]_0 = 3 \times 10^{-3} M$, $pH = 2,0-2,5$, $t. oxid. = 40 min.$, $[Col.]_0 = 50,0 mg/L$.

Gradul de oxidare și de mineralizare a coloranților indicați depinde și de concentrația apei oxigenate, de natura colorantului. Cu mărirea concentrației peroxidului de hidrogen de la 1×10^{-3} mol/L până la 3×10^{-3} mol/L, gradul de oxidare și de mineralizare se mărește numai pentru colorantul RA, apoi, cu mărirea în continuare a concentrației apei oxigenate, gradul de oxidare și de mineralizare se micșorează, iar pentru coloranții GAA și PA gradul de oxidare este cel mai mare la $[H_2O_2] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L; apoi, cu mărirea în continuare a concentrației apei oxigenate, gradul de oxidare și de mineralizare a coloranților GAA și PA la fel se micșorează (Fig.3.2). Pentru colorantul AA cel mai mare grad de oxidare și de mineralizare are loc la concentrația peroxidului de hidrogen $[H_2O_2] = 2 \times 10^{-3}$ mol/L.

Tabelul 3.2

Influența peroxidului de hidrogen asupra oxidării și mineralizării coloranților reactivi cu reagentul Fenton;
 $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2,0-2,5$, $[\text{Col.}]_0 = 50,0 \text{ mg/L}$

t.oxid., min	AA		RA		GAA		PA	
	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.min., %
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$								
5	9,35	84,4	7,5	76,0	8,8	79,4	5,6	71,9
10	8,75	84,4	6,9	78,0	7,5	82,4	4,2	78,1
20	8,12	86,5	5,6	82,0	6,9	83,8	3,1	84,4
40	7,50	87,5	5,0	84,0	6,3	85,3	1,3	93,3
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$								
5	10,6	81,3	5,0	84,0	10,6	75,0	10,0	50,0
10	9,4	84,4	5,0	84,0	10,0	76,5	8,1	59,4
20	8,1	86,5	5,0	84,0	8,8	79,4	5,6	71,9
40	6,7	88,9	5,0	84,0	7,5	82,4	4,4	78,2
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$								
5	13,1	78,1	6,9	78,0	11,9	72,1	12,5	37,5
10	12,5	79,2	5,6	82,0	10,6	75,0	11,3	43,7
20	11,3	81,3	4,4	86,0	9,4	78,0	10,0	50,0
40	10,6	82,3	3,1	90,0	8,1	80,9	8,8	56,3
$[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$								
5	18,1	69,8	8,1	74,0	19,4	54,4	13,1	34,4
10	16,1	71,9	7,5	76,0	18,8	55,9	11,9	40,6
20	15,9	77,0	6,9	78,0	17,5	58,8	10,6	46,9
40	14,4	76,0	6,3	80,0	16,3	61,8	9,4	53,1

Din datele prezentate în Tabelele 3.1 și 3.2 rezultă că coloranții reactivi AA, RA, GAA și PA se oxidează/ mineralizează până la CO₂ și H₂O și compuși organici mai simpli, cu mase moleculare mici ca aldehide, cetone, acizi, a căror cantitate este determinată prin valoarea CCO rem, mgO/L. Gradul de oxidare și de mineralizare indică cât de eficient au fost oxidate și mineralizate moleculele de coloranți organici. În condiții optime de oxidare ($[Fe^{2+}] = 3 \times 10^{-4}$ mol/L și $[H_2O_2] = (1-3) \times 10^{-3}$ mol/L) valoarea CCO se încadrează în normele sanitare de evacuare a apelor epurate (CCOrem. = 5,0–8,5 mgO/L).

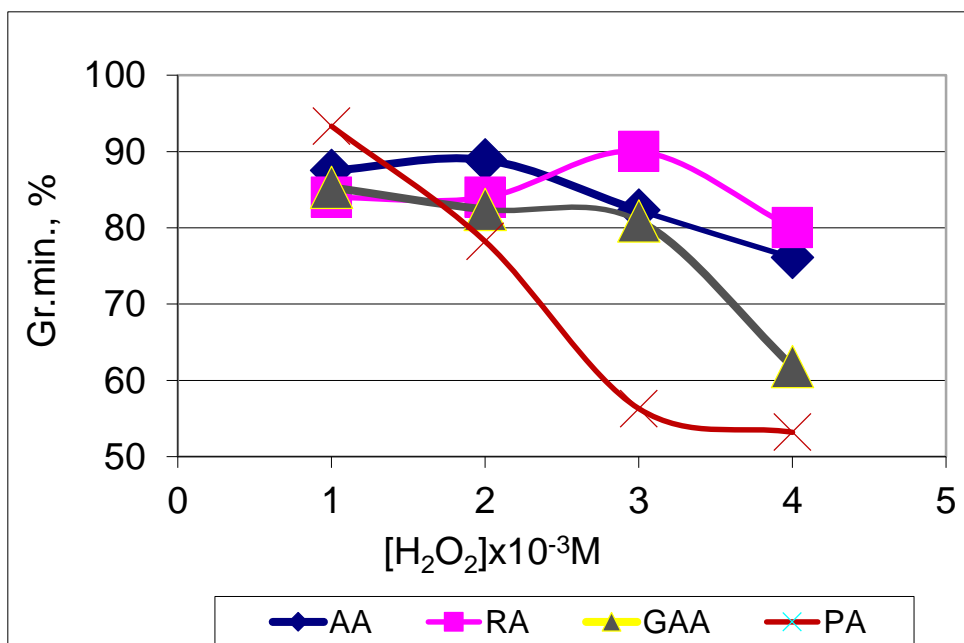


Fig.3.2. Dependența gradului de oxidare și de mineralizare (Gr.min., %) a coloranților reactivi în funcție de concentrația peroxidului de hidrogen; $[Fe^{2+}]_0 = 3 \times 10^{-4} M$, $pH = 2,0-2,5$, $t. oxid. = 40 min$, $[Col.]_0 = 50,0 mg/L$.

Cel mai eficient se oxidează colorantul portocaliu activ, care are cel mai mic grad de asociere, apoi urmează colorantul roșu activ (RA), albastru activ (AA) și cel mai greu se oxidează colorantul galben-auriu activ (GAA) (Fig.3.2). Aceasta se explică prin faptul că colorantul albastru activ are la baza structurii sale scheletul antrachinonei, care este destul de stabil față de oxidanți. A fost studiat și procesul de oxidare/ mineralizare a coloranților reactivi cu peroxid de hidrogen în prezența razelor UV la diferite timpuri de oxidare și la iradierea cu raze UV la diferite lungimi de undă în prezența ionilor de fier (II) (reagentul fotoFenton). Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 3.3.

Tabelul 3.3

Influența peroxidului de hidrogen asupra degradării coloranților reactivi cu reagentul fotoFenton; $[Fe^{2+}]_0 = 3 \times 10^{-4}$ mol/L, pH= 2,0-2,5, $[Col.]_0 = 50,0$ mg/L

t.oxid., min	AA		RA		GAA		PA	
	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/l	Gr.min., %
$[H_2O_2] = 0,00$ mol/L								
20	6,1	89,8	7,3	87,3	1,9	95,6	1,8	91,1
40	5,6	90,6	6,3	89,0	1,9	95,6	1,8	91,1
60	5,6	90,6	6,3	89,0	2,5	94,1	1,3	93,7
$[H_2O_2] = 1 \times 10^{-3}$ mol/L								
20	12,1	79,8	6,3	89,0	4,4	89,7	4,4	78,2
40	11,8	80,2	6,3	89,0	1,3	93,7	1,9	90,7
60	6,9	88,5	1,8	96,7	1,3	93,7	1,3	93,8
$[H_2O_2] = 2 \times 10^{-3}$ mol/L								
20	13,7	77,1	4,4	92,3	5,6	86,8	5,3	73,1
40	11,9	80,2	3,8	93,4	4,4	89,7	3,7	81,4
60	7,2	87,9	2,5	95,6	6,9	83,8	3,1	84,4
$[H_2O_2] = 3 \times 10^{-3}$ mol/L								
20	16,3	72,9	10,0	82,3	15,6	63,3	15,6	63,3
40	11,9	80,2	5,6	90,0	14,4	66,2	14,4	66,2
60	8,9	85,4	3,8	93,4	10,0	76,5	10,0	76,5
$[H_2O_2] = 4 \times 10^{-3}$ mol/L								
20	20,0	66,7	12,5	77,9	15,6	62,3	15,6	62,3
40	14,4	76,0	7,5	86,7	15,0	64,7	15,0	64,7
60	8,8	85,4	6,3	89,0	12,5	70,6	12,5	70,6

Comparând rezultatele obținute la oxidarea și mineralizarea coloranților reactivi cu apa oxigenată, catalizată de ionii de fier (II) sau de razele UV, s-a observat că gradul de mineralizare a coloranților reactivi este mai mare în prezența razelor UV și acest grad se obține la concentrația apei oxigenate de $(2-3) \times 10^{-3}$ 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 de minute). Prin urmare, gradul de oxidare și de mineralizare a coloranților reactivi AA și RA este destul de mare (88,5-90,0%) la oxidarea catalitică în prezența razelor UV, iar valoarea remanentă a CCO corespunde normelor sanitare la o oxidare timp de 60 de minute, iar în prezența ionilor de fier (II) timpul de oxidare este de 20 de minute (pentru colorantul AA) și de 5-10 minute (pentru colorantul RA). Pentru coloranții GAA și PA gradul de oxidare și de mineralizare este destul de mare (de 94,1-93,7%) la concentrația peroxidului de $(1-3) \times 10^{-3}$ mol/L, iar cu mărirea concentrației peroxidului gradul de oxidare și de mineralizare se micșorează cu mult și concentrația remanentă a compușilor organici din soluțiile tratate este cu mult mai mare decât cea admisibilă.

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 loc în procesul de oxidare și de mineralizare a coloranților. Exemplu de oxidare în prezența razelor UV a coloranților poate fi unul dintre exemplele prezentate în Figura 3.3. Componenta compușilor obținuți depinde de numărul de inele benzenice separate și condensate și, ca rezultat, se obțin fenoli, acizi bibazici și compuși condensati a căror concentrație la fel trebuie diminuată, în continuare, cu ajutorul cărbunilor activi. În afară de aceasta, componenta compușilor degradați și concentrația lor remanentă depinde de natura colorantului (Tab.3.3).

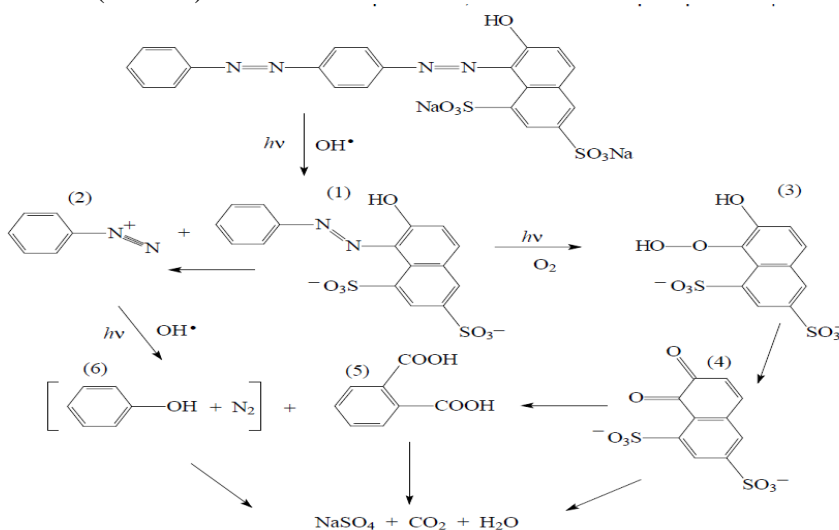


Fig.3.3. Procesele de fotooxidare a colorantului roșu acid 2j.

Gradul de oxidare și de mineralizare a coloranților reactivi se mărește în procesul de descompunere catalitică a apei oxigenate cu ajutorul razelor UV și în prezența ionilor de fier (II).

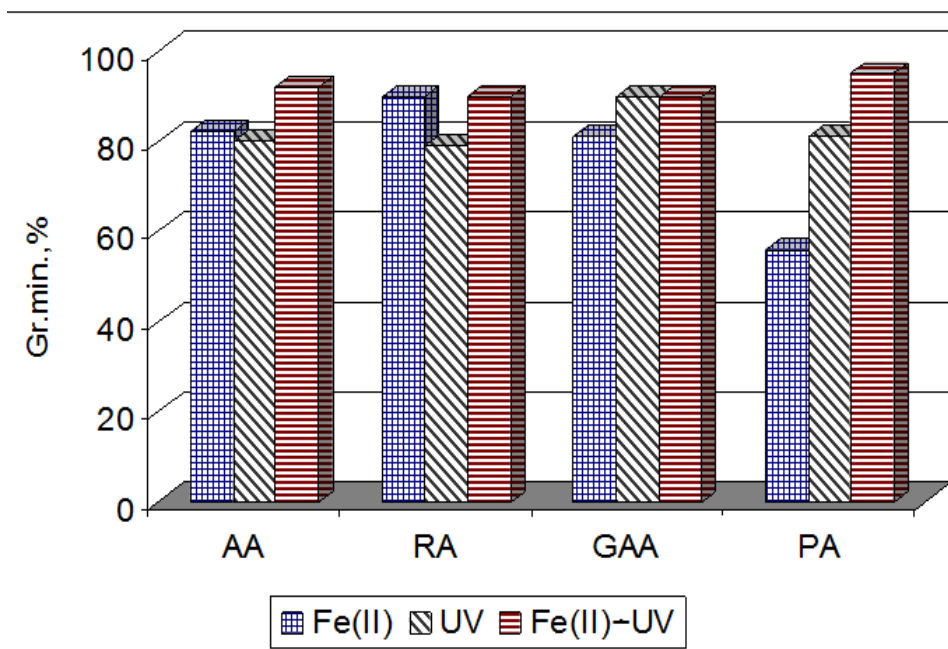


Fig.3.4. Gradul de oxidare și de mineralizare (Gr.min., %) a coloranților reactivi în prezența diferiților catalizatori; pH =2,0-2,5, $[H_2O_2] = 3 \times 10^{-3}$ mol/L, $[Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ mol/L, $[Col.]_0 = 50,0$ mg/L, t. oxid. /irad. = 60 min.

Mărirea gradului de oxidare și de mineralizare are loc pentru toți coloranții indicați, dacă procesul de oxidare are loc la iradierea cu raze UV și în prezența ionilor de fier (II) (Fig.3.4). În aceste condiții optime: concentrația inițială a peroxidului de hidrogen $[H_2O_2] = 3 \times 10^{-3}$ mol/L, a ionilor de $[Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ mol/L și la mărirea timpului de iradiere până la 90 de minute se pot oxida coloranții PA și GAA din soluțiile cu concentrația inițială a coloranților de 70,0-75,0 mg/L (Tab.3.4).

Tabelul 3.4

Oxidarea fotocatalitică a coloranților reactivi timp de 2 ore;
 $[H_2O_2] = 3 \times 10^{-3}$ mol/L, pH = 2,0-2,5, $[Col.]_0 = 75,0$ mg/L

t.irad., min	PA		GAA	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min.,%	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min.,%
H₂O₂ – UV				
20	20,0	33,3	11,3	73,5
40	17,5	41,7	8,1	80,6
60	12,5	58,3	7,5	79,4
90	10,0	66,7	6,9	83,8
120	9,5	68,3	5,0	88,2
H₂O₂ – Fe²⁺ – UV, [Fe²⁺] = 5x10⁻⁴ mol/L				
20	17,5	41,7	10,0	76,5
40	12,5	58,3	5,6	86,8
60	10,0	66,7	4,4	89,7
90	5,0	83,3	3,8	91,2
120	2,5	91,7	2,5	94,1
H₂O₂ – Fe²⁺ – UV, [Fe²⁺] = 7x10⁻⁴ mol/L				
20	15,0	50,0	5,75	86,5
40	12,5	58,3	4,37	89,7
60	10,0	66,7	3,75	91,2
90	7,5	75,0	2,50	94,1
120	2,5	91,7	1,87	95,6

A fost studiat și procesul de oxidare catalitică cu peroxid de hidrogen a soluțiilor care conțin coloranți direcți AAD, RAD, AD și CD, fiind determinată dependența

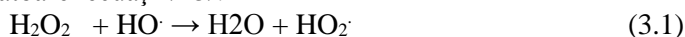
gradului de oxidare și de mineralizare a coloranților direcți în funcție de concentrația apei oxigenate a cărei descompunere poate fi catalizată la iradierea cu raze UV (Tab.3.5).

Tabelul 3.5

**Oxidarea catalitică și mineralizarea coloranților direcți
în funcție de concentrația peroxidului de hidrogen și timpul de iradiere
cu raze UV; pH =2,0-2,5, [Col.]₀=50,0 mg/L**

t.irad., min	Colorantul AAD		Colorantul RAD		Colorantul CD		Colorantul AD	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
	H₂O₂ – UV, [H₂O₂]= 1x10⁻³ mol/L							
20	15,3	62,7	40,6	28,7	27,0	22,8	26,7	40,7
40	13,3	67,9	40,0	29,8	26,6	24,0	24,8	44,9
60	9,69	71,3	34,3	39,6	25,0	28,6	23,7	47,2
H₂O₂ – UV, [H₂O₂]= 2x10⁻³ mol/L								
20	4,7	88,5	15,3	73,0	16,4	53,1	12,5	72,2
40	4,3	89,3	13,8	75,6	15,1	56,8	11,7	73,9
60	3,8	90,5	7,8	86,1	12,5	64,2	8,9	80,2
H₂O₂ – UV, [H₂O₂]= 3x10⁻³ mol/L								
20	5,3	87,0	18,1	68,2	21,8	37,5	7,6	83,0
40	4,6	88,5	15,6	72,6	21,2	39,3	6,4	85,6
60	4,0	90,1	9,3	83,6	18,4	47,3	4,8	89,1
H₂O₂ – UV, [H₂O₂]= 5x10⁻³ mol/L								
20	4,6	88,3	16,2	71,5	25,0	28,6	12,5	72,2
40	3,7	90,6	20,6	63,8	22,5	35,7	11,2	75,0
60	2,8	93,1	8,1	85,7	19,4	47,4	9,9	77,8
H₂O₂ – UV, [H₂O₂]=7x10⁻³ mol/L								
20	3,7	90,2	33,1	41,8	28,0	20,0	16,8	62,5
40	3,7	90,9	45,0	21,0	26,6	24,0	13,1	70,8
60	2,8	93,1	30,9	45,7	25,6	28,0	11,4	74,5

Numai iradierea coloranților cu raze ultraviolete duce la o oxidare și descompunere parțială a moleculelor de coloranți, iar în prezența oxidantului de H₂O₂ gradul de mineralizare se mărește și cel mai mare este de la concentrația peroxidului de hidrogen de la 2 x10⁻³ mol/L până la 3x10⁻³ mol/L (pentru coloranții AD și CD) și la concentrația acestuia de 5x10⁻³ mol/L (pentru coloranții AAD și RAD). Cu mărirea în continuare a concentrației apei oxigenate gradul de mineralizare a coloranților studiați se micșorează (pentru coloranții CD și AD) și procesul de oxidare devine mai puțin eficient și se schimbă neesențial (pentru coloranții AAD și RAD). Această micșorare poate fi cauzată de faptul că în soluția model apare un exces de apă oxigenată și, ca rezultat, o parte din radicalii hidroxil se consumă conform următoarei ecuații /25/.



Prin urmare, mărirea în continuare a concentrației peroxidului de hidrogen nu duce la mărirea esențială a gradului de oxidare și de mineralizare (pentru coloranții AAD și RAD) sau duce chiar și la micșorarea lui (pentru coloranții CD și AD) (Fig.3.5).

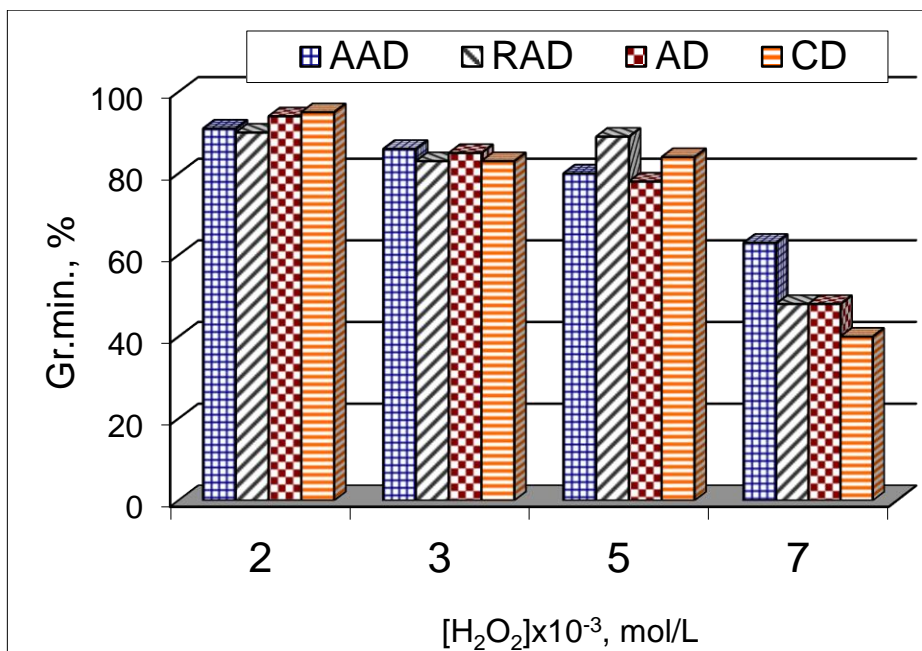


Fig.3.5. Gradul de oxidare și de mineralizare (Gr.min., %) a coloranților direcți în funcție de concentrația peroxidului de hidrogen la iradierea cu raze UV; pH=2,0-2,5, [Col.]₀=50,0 mg/L, t. oxid. =60 min.

Oxidarea catalitică la iradiere cu raze UV depinde de compoziția chimică și stabilitatea moleculelor de colorant. Cel mai mare grad de oxidare și de mineralizare

il are colorantul AAD, apoi urmează coloranții RAD și AD și cel mai mic grad de mineralizare are colorantul CD (Fig.3.5). La oxidarea catalitică în prezența razelor UV are loc procesul de oxidare și de mineralizare a coloranților direcți în timp de 20 de minute de iradiere pentru colorantul AAD, 60 de minute pentru colorantul RAD și 40 de minute pentru colorantul AD, iar colorantul CD nu se oxidează total și are cel mai mic grad de mineralizare. Însă, în cazul oxidării coloranților AAD, RAD și AD valoarea remanentă a indicelui CCO pentru soluțiile epurate corespunde normelor sanitare, iar în cazul colorantului CD aceste valori sunt mai mari.

Dacă comparăm gradul de oxidare și de mineralizare a coloranților direcți oxidați cu peroxid de hidrogen, catalizat cu raze UV și ioni de fier (II), se observă următoarele legități: pentru coloranții direcți AAD și RAD gradul de oxidare și de mineralizare la iradierea cu raze UV este mai mare decât în cazul descompunerii catalitice a peroxidului de hidrogen cu ionii de fier (II) (Fig.3.6 și 3.7) și practic nu se schimbă esențial pentru colorantul AD (Fig.3.9), iar pentru colorantul CD gradul de oxidare și de mineralizare la iradierea cu raze UV este mai mic decât la oxidarea lui în prezența ionilor de fier (II) (Fig.3.8).

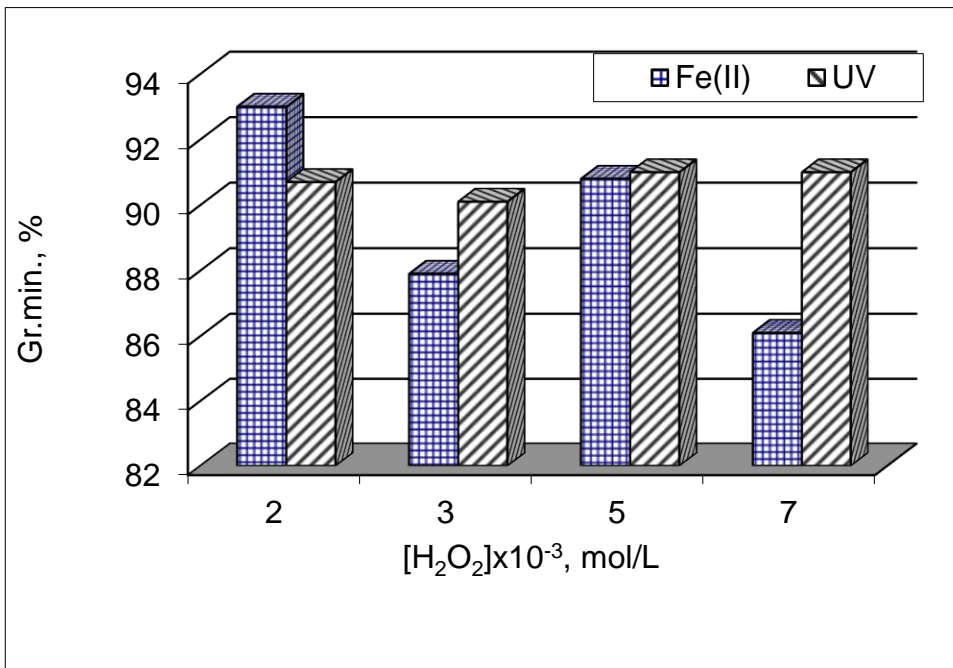


Fig.3.6. Gradul de oxidare și de mineralizare (Gr.min., %) a colorantului direct AAD la iradierea cu raze UV ori la tratarea cu reagentul Fenton; pH=2,0-2,5, [Fe²⁺] = 3x10⁻⁴ mol/L, [Col.]₀=50,0 mg/L, t. irad. =60 min.

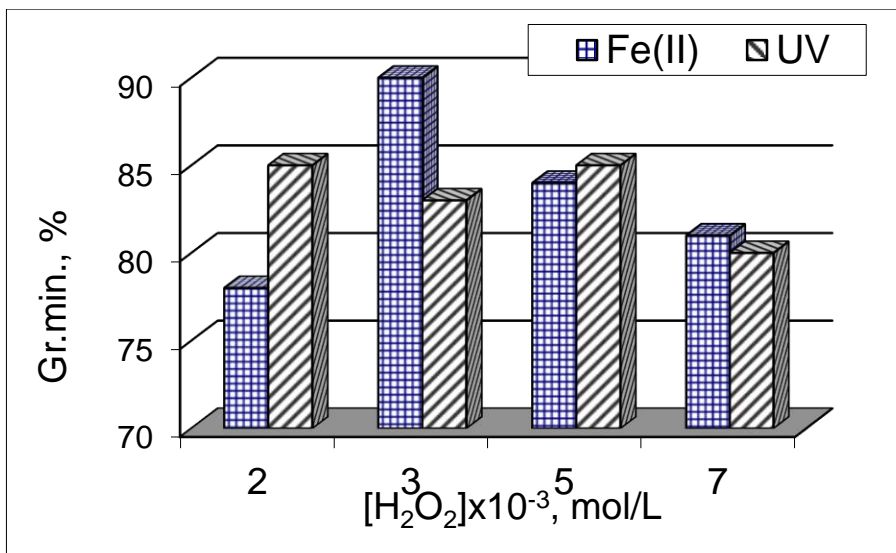


Fig.3.7. Gradul de oxidare și de mineralizare (Gr.min., %) a colorantului direct RAD la iradierea cu raze UV ori la tratarea cu reagentul Fenton; pH=2,0-2,5, $[Fe^{2+}]_0 = 3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[Col.]_0 = 50,0$ mg/L, t. irad. =60 min.

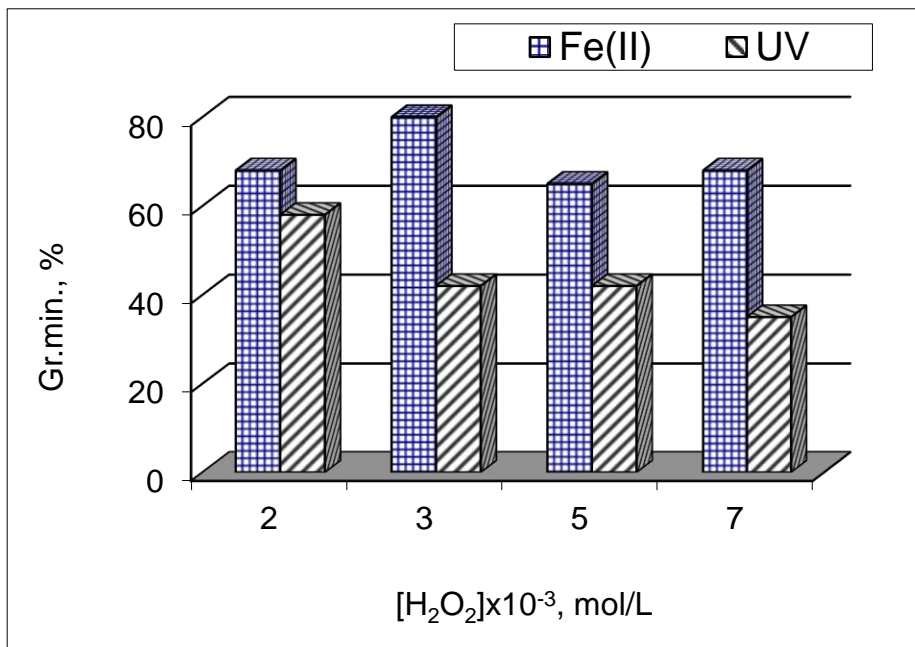


Fig.3.8. Gradul de oxidare și de mineralizare (Gr.min., %) a colorantului direct CD la iradierea cu raze UV ori la tratarea cu reagentul Fenton; pH=2,0-2,5, $[Fe^{2+}]_0 = 3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[Col.]_0 = 50,0$ mg/L, t. irad. =60 min.

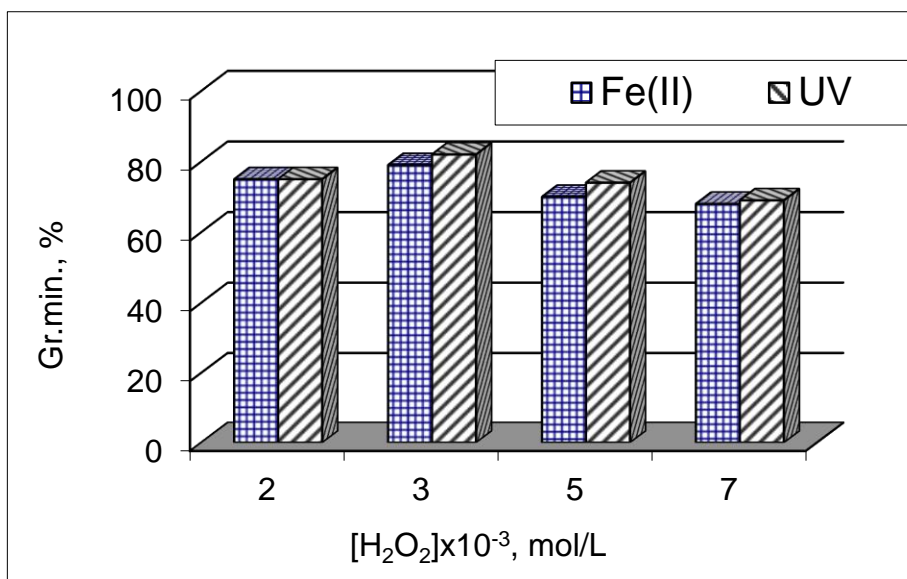


Fig.3.9. Gradul de oxidare și de mineralizare (Gr.min., %) a colorantului direct AD la iradierea cu raze UV ori la tratarea cu reagentul Fenton; pH=2,0-2,5, [Fe²⁺]₀= 3x10⁻⁴ mol/L, [Col.]₀=50,0 mg/L, t. irad. =60 min.

Ca și în cazul oxidării cu reagentul Fenton (oxidarea cu peroxid de hidrogen în prezența ionilor de fier (II)), oxidarea moleculelor de coloranți direcți cu peroxid de hidrogen la iradierea cu raze UV depinde de compoziția chimică și de stabilitatea moleculelor de colorant față de oxidanți.

Astfel, s-a stabilit că la oxidarea catalitică cu ajutorul peroxidului de hidrogen la iradierea cu raze UV coloranții direcți studiați se pot mineraliza până la valoarea indicelui CCO, care corespunde normelor sanitare din soluțiile model cu concentrația inițială a coloranților direcți de 50,0 mg/L.

În continuare, a fost studiat procesul de oxidare și de mineralizare a amestecului de coloranți activi în funcție de concentrația ionilor de fier (II) și a peroxidului de hidrogen și s-a stabilit că la concentrația ionilor de fier (II) de 3x10⁻⁴ mol/L și a peroxidului de hidrogen de 2x10³ mol/L gradul de oxidare și de mineralizare este optim la timpul de oxidare de 20 de minute, iar concentrația remanentă a compușilor, după valoarea CCO, se încadrează în normele sanitare prevăzute pentru apele purtate, care pot fi deversate în bazinele acvatice.

Tabelul 3.6

Diminuarea concentrației sistemului ce conține coloranți reactivi (PA, RA, GAA și AA) în raport de 1:1:1:1; pH =2,0–2,5, [Amest. col.]₀=50,0 mg/L

t. oxid., min	[H ₂ O ₂] = 1x10 ⁻³ mol/L		[H ₂ O ₂] = 2x10 ⁻³ mol/L		[H ₂ O ₂] = 3x10 ⁻³ mol/L		[H ₂ O ₂] = 4x10 ⁻³ mol/L	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
[Fe²⁺]= 1x10⁻⁴ mol/L								
5	19,4	33,2	16,9	41,8	8,7	69,8	10,0	65,5
10	18,1	37,5	15,6	46,1	8,1	72,0	7,5	74,1
20	14,4	50,4	12,5	56,9	8,1	72,0	5,0	82,7
40	9,4	67,7	9,4	67,7	6,9	76,2	4,4	84,9
60	8,7	69,8	8,7	69,8	8,7	78,4	4,4	84,9
[Fe²⁺]= 3x10⁻⁴ mol/L								
5	12,5	56,9	10,6	63,4	7,5	74,1	9,7	69,8
10	10,6	63,4	8,7	69,8	6,9	76,3	6,9	76,3
20	8,7	69,8	6,9	76,3	6,2	78,4	4,4	84,9
40	8,2	78,4	5,6	80,6	5,6	80,6	3,7	87,0
60	5,6	80,6	5,0	82,7	5,6	80,6	3,1	89,2
[Fe²⁺]= 5x10⁻⁴ mol/L								
5	10,6	63,4	8,7	69,8	6,2	78,4	8,7	69,8
10	8,7	69,8	7,5	74,1	6,2	78,4	4,4	84,9
20	6,9	76,3	5,0	82,7	5,6	80,6	3,7	87,0
40	5,6	80,6	3,7	87,0	5,0	82,7	2,5	91,4
60	5,0	82,7	3,7	87,0	4,4	84,9	0,6	98,0
[Fe²⁺]= 7x10⁻⁴ mol/L								
5	8,7	69,8	7,5	74,1	7,5	74,1	8,1	72,0
10	7,5	74,1	6,7	78,4	6,9	76,3	5,6	80,6
20	5,6	80,6	4,4	84,9	6,2	78,4	4,4	84,9
40	5,0	82,7	3,7	87,0	5,6	80,6	3,7	87,0
60	5,0	82,7	3,7	87,0	5,0	82,7	3,1	89,2

Dacă se mărește concentrația peroxidului de hidrogen până la 4×10^{-3} mol/L, la aceleași concentrații ale ionilor de fier (II), gradul de oxidare și de mineralizare a amestecului de coloranți activi rămâne același la o oxidare timp de 10 minute. Prin urmare, mărirea concentrației peroxidului de hidrogen duce la mărirea vitezei de oxidare și la micșorarea timpului de oxidare catalitică cu peroxid de hidrogen în prezența ionilor de fier (II) a amestecului de coloranți activi din soluțiile model cu concentrația inițială a amestecului de 50,0 mg/L (Tab.3.6).

Mărirea în continuare a concentrației ionilor de fier (II) de la 3×10^{-4} mol/L până la 7×10^{-4} mol/L nu duce la o mărire considerabilă a gradului de oxidare și de mineralizare a amestecului de coloranți reactivi (cu 4,3%) la un timp de oxidare de 10 minute. În aceste cazuri nu este necesar de a mări fără limită concentrația ionilor de fier (II), dacă gradul de mineralizare nu se mărește esențial, iar după valoarea CCO soluțiile se încadrează în normele sanitare. Astfel, se poate constata că amestecul de coloranți activi, studiați în lucrarea dată, se poate oxida cu peroxidul de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II), până la CO_2 , H_2O și compuși mai simpli, a căror concentrație este determinată de valoarea CCO, care, după epurarea soluțiilor, se încadrează în normele sanitare de evacuare a apelor epurate.

Procesul de activare și de catalizare a descompunerii peroxidului de hidrogen are loc și la iradierea cu raze UV, cu formarea radicalilor hidroxilici /13-21/.



De aceea, a fost studiat procesul de oxidare catalitică a amestecului de coloranți reactivi RA, PA, GAA și AA în raport de 1:1:1:1 din soluțiile model cu concentrația inițială a amestecului de 50,0 mg/L, în funcție de concentrația peroxidului de hidrogen la iradierea cu raze UV la diferite timpuri de iradiere (Tab.3.7). S-a obținut că la iradierea cu raze UV gradul de oxidare și de mineralizare se mărește cu mărirea concentrației peroxidului de hidrogen (optimal la $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 3 \times 10^{-3} - 4 \times 10^{-3}$ mol/L) și a timpului de oxidare. Însă, gradul de oxidare a amestecului de coloranți reactivi la oxidarea cu peroxid de hidrogen, la iradierea cu raze UV și în prezența ionilor de fier (II) este aproximativ același și valoarea optimă remanentă a CCO pentru soluțiile tratate se obține la o oxidare timp de 20 de minute.

Tabelul 3.7

Oxidarea fotocatalitică a sistemului model ce conține amestec de coloranți reactivi RA:PA: GAA: AA=1:1:1:1 la iradierea cu raze UV în prezența și în lipsa ionilor de fier (II); pH =2,0-2,5, [Amest. col.]₀=50,0 mg/L

t.irad., min	H ₂ O ₂ – UV		H ₂ O ₂ – Fe(II) – UV	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min.,%	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min.,%
	[H ₂ O ₂]= 1x10 ⁻³ mol/L		H ₂ O ₂]=1x10 ⁻³ mol/L, [Fe ²⁺]=5x10 ⁻⁴ mol/L	
20	7,5	74,1	6,8	76,3
40	5,6	80,6	5,6	80,6
60	5,0	82,7	5,0	82,7
	[H ₂ O ₂]= 2x10 ⁻³ mol/L		H ₂ O ₂]=2x10 ⁻³ mol/L, [Fe ²⁺]=5x10 ⁻⁴ mol/L	
20	6,2	78,4	5,0	82,7
40	5,6	80,6	3,7	87,0
60	4,3	84,9	3,7	87,0
	[H ₂ O ₂]= 3x10 ⁻³ mol/L		H ₂ O ₂]=3x10 ⁻³ mol/L, [Fe ²⁺]=5x10 ⁻⁴ mol/L	
20	6,2	78,4	5,0	82,7
40	5,6	80,6	3,7	87,0
60	4,3	84,9	3,7	87,0
	[H ₂ O ₂]= 4x10 ⁻³ mol/L		H ₂ O ₂]=4x10 ⁻³ mol/L, [Fe ²⁺]=5x10 ⁻⁴ mol/L	
20	3,7	87,0	3,7	87,0
40	2,5	91,4	2,5	91,4
60	1,2	95,7	0,6	98,0

Pentru amestecul de coloranți reactivi se observă aceleași legități la oxidarea și mineralizarea catalitică a amestecului cu peroxid de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II) și iradierea cu raze UV (Fig.3.10). La iradierea cu raze UV a amestecului de

coloranți reactivi ($[Amest. col.]_0=50,0$ mg/L) se oxidează și se mineralizează până la 96,0%, iar la iradierea cu raze UV în prezența ionilor de fier (II) gradul de oxidare și de mineralizare se mărește până la 98,0%, ceea ce corespunde normelor sanitare în vigoare.

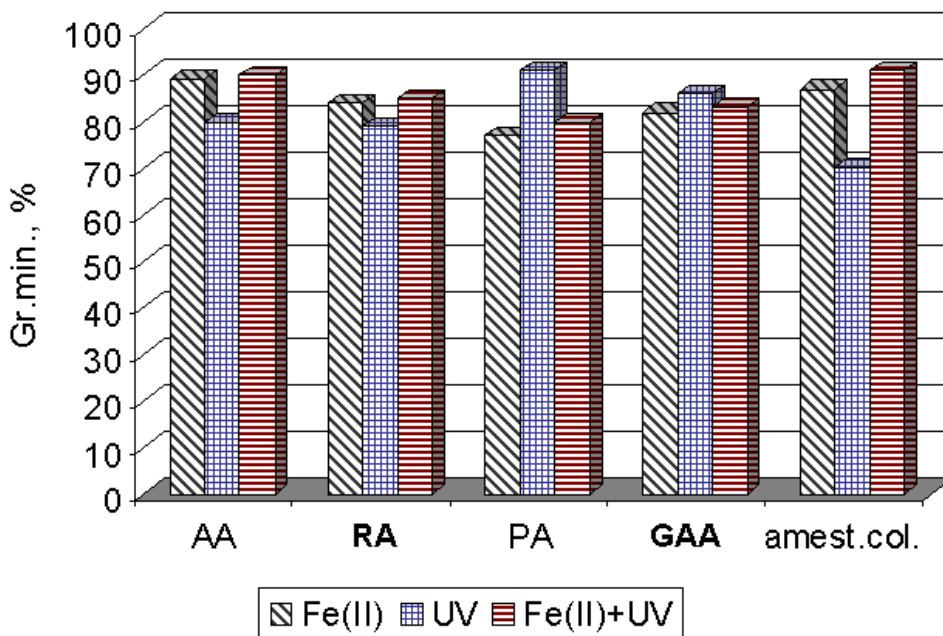


Fig.3.10. Gradul de oxidare și de mineralizare (Gr.min., %) a coloranților reactivi și a amestecului de coloranți în funcție de diferiți catalizatori; $pH = 2,0-2,5$, $[Col.]_0=200,0$ mg/L, $[Amest.col.]_0=200,0$ mg/L.

Oxidarea amestecului de coloranți activi cu peroxid de hidrogen la tratarea concomitentă cu raze UV și în prezența ionilor de fier (II) duce la mărirea gradului de oxidare și de mineralizare cu 20,0%, în comparație cu oxidarea numai la iradierea cu raze UV sau la oxidarea cu peroxi de hidrogen în prezența ionilor de fier (II) (Fig.3.10).

Pentru comparație, a fost studiat procesul de oxidare catalitică a amestecului de coloranți direcți AAD, RAD, AD și CD în raport de 1:1:1:1 din soluțiile model cu concentrația inițială a amestecului de 50,0 mg/L în funcție de concentrația peroxidului de hidrogen și concentrația ionilor de fier (II) (Tab.3.8).

Tabelul 3.8

Diminuarea concentrației sistemului ce conține coloranți direcți
AD, CD, RAD și AAD în raport de 1:1:1:1 în funcție de timpul oxidării
catalitice; pH =2,0-2,5, [Amest.de col.]₀=50,0 mg/L

t.oxid., min	[H ₂ O ₂] = 1x10 ⁻³ mol/L		[H ₂ O ₂] = 2x10 ⁻³ mol/L		[H ₂ O ₂] = 3x10 ⁻³ mol/L		[H ₂ O ₂] = 4x10 ⁻³ mol/L	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
[Fe²⁺]= 1x10⁻⁴ mol/L								
5	6,9	78,9	5,6	82,7	5,6	82,7	2,5	92,3
10	6,2	80,8	4,4	86,5	4,4	86,5	2,5	92,3
20	3,7	88,5	3,1	90,4	3,7	88,5	2,5	92,3
40	3,7	88,5	2,6	92,3	1,9	94,2	1,9	94,2
60	3,1	90,4	2,5	92,3	1,2	96,1	1,9	94,2
[Fe²⁺]= 3x10⁻⁴ mol/L								
5	6,0	81,5	4,4	86,5	2,5	92,3	3,7	88,5
10	5,6	82,7	3,7	88,5	1,9	94,2	1,9	94,2
20	4,4	86,5	3,1	90,4	1,2	96,1	1,2	96,1
40	3,7	88,5	2,5	92,3	0,6	98,1	0,6	98,1
60	3,1	90,4	1,9	94,2	0,6	98,1	0,6	98,1
[Fe²⁺]= 5x10⁻⁴ mol/L								
5	3,7	88,5	4,4	86,5	3,1	90,4	2,5	92,3
10	3,1	90,4	3,8	88,5	2,5	92,3	1,9	94,2
20	2,5	92,3	3,1	90,4	1,9	94,2	1,2	96,1
40	2,5	92,3	1,9	94,2	1,9	94,2	0,6	98,1
60	2,5	92,3	1,9	94,2	1,2	96,1	0,6	98,1
[Fe²⁺]= 7x10⁻⁴ mol/L								
5	3,1	90,4	3,1	90,4	2,5	92,3	3,1	90,4
10	2,5	02.3	1,9	94,2	1,2	96,1	2,5	92,3
20	2,5	92,3	1,9	94,2	1,2	96,1	2,5	92,3
40	2,5	92,3	1,2	06,1	0,6	98,1	1,9	94,2
60	2,5	92,3	1,2	96,1	0,6	98,1	0,6	98,1

S-a constatat că gradul de oxidare și de mineralizare se mărește odată cu mărirea concentrației peroxidului de hidrogen (optimum la $[H_2O_2] = (3-4) \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) și a timpului de oxidare. La o oxidare a amestecului de coloranți direcți timp de 20 de minute gradul de mineralizare și de oxidare ajunge până la valoarea de 96,0%. În aceleași condiții de oxidare catalitică cu peroxid de hidrogen, pentru amestecul de coloranți activi se obține un grad de oxidare și de mineralizare mai mic (85,0-87,0%). Aceasta se explică prin natura lor chimică diferită și stabilitatea diferită la acțiunea oxidanților.

A fost studiat și procesul de oxidare catalitică a amestecului de coloranți direcți AAD, RAD, AD și CD în raport de 1:1:1:1 din soluțiile model cu concentrația inițială a amestecului de 50,0 mg/L în funcție de concentrația peroxidului de hidrogen și iradierea cu raze UV (Tab.3.9). Rezultă că odată cu mărirea gradului de oxidare se mărește și gradul de mineralizare.

Tabelul 3.9

**Oxidarea fotocatalitică a amestecului de coloranți direcți
RAD:AD: AAD:CD=1:1:1:1 la iradiere cu raze UV în lipsa și prezența ionilor
de fier (II); pH =2,0-2,5, [Amest.col.]₀=50,0 mg/L, UV**

t.irad., min	H ₂ O ₂ – UV		H ₂ O ₂ – Fe(II) – UV	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
	[H ₂ O ₂]= 1x10 ⁻³ mol/L		[H ₂ O ₂] =1x10 ⁻³ mol/L, [Fe ²⁺]=1x10 ⁻⁴ mol/L	
20	9,3	71,1	5,6	88,7
40	7,5	76,9	4,3	86,5
60	6,8	79,4	2,5	92,3
90	4,3	86,5	2,5	92,3
	[H ₂ O ₂]= 2x10 ⁻³ mol/L		[H ₂ O ₂] = 2x10 ⁻³ mol/L, [Fe ²⁺]=3x10 ⁻⁴ mol/L	
20	5,6	88,7	5,0	84,6
40	4,3	86,5	5,0	84,6
60	4,3	86,5	4,3	86,5
90	3,7	88,5	3,1	90,4

	$[\text{H}_2\text{O}_2]= 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L},$ $[\text{Fe}^{2+}]=5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$	
20	13,7	57,7	6,8	79,4
40	10,6	67,3	4,3	86,5
60	4,3	86,5	4,3	86,5
90	4,3	86,5	3,7	88,5
	$[\text{H}_2\text{O}_2]= 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2] = 4 \times 10^{-3} \text{ mol/L},$ $[\text{Fe}^{2+}]=7 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$	
20	14,3	55,8	6,2	80,8
40	10,0	69,2	6,2	80,8
60	8,1	75,0	5,6	88,7
90	4,3	86,5	5,6	88,7

S-a stabilit că gradul de oxidare și de mineralizare a amestecului de coloranți direcți este mai mic la iradierea amestecului cu raze ultraviolete (UV) în prezența peroxidului de hidrogen la concentrația lui de $2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ și ajunge până la 86,5%, în comparație cu oxidarea amestecului, la aceeași concentrație a peroxidului de hidrogen, în prezența ionilor de fier (II). Gradul de oxidare și de mineralizare ajunge în acest caz până la 94,0-96,0%. La oxidarea amestecului cu peroxid de hidrogen și iradierea cu raze UV și, concomitent, catalizarea lui cu ionii de fier (II) gradul de oxidare și de mineralizare se poate mări până la 92,0% (Fig.3.11).

Prin compararea rezultatelor obținute la oxidarea amestecului de coloranți direcți cu amestecul de coloranți reactivi (Fig.3.12) se observă că gradul de oxidare și de mineralizare a amestecului de coloranți direcți este mai mare decât în cazul amestecului de coloranți reactivi. Aceasta se explică prin stabilitatea diferită a moleculelor de coloranți față de oxidanți.

Metoda de oxidare cu reagentul Fenton sau fotoFenton permite de a micșora concentrația amestecului de coloranți direcți și reactivi din soluțiile model cu concentrația inițială maximum de 50,0 mg/L. Iar mărirea gradului de oxidare și de mineralizare permite micșorarea valorii CCOrem. în soluțiile epurate până la normele în vigoare.

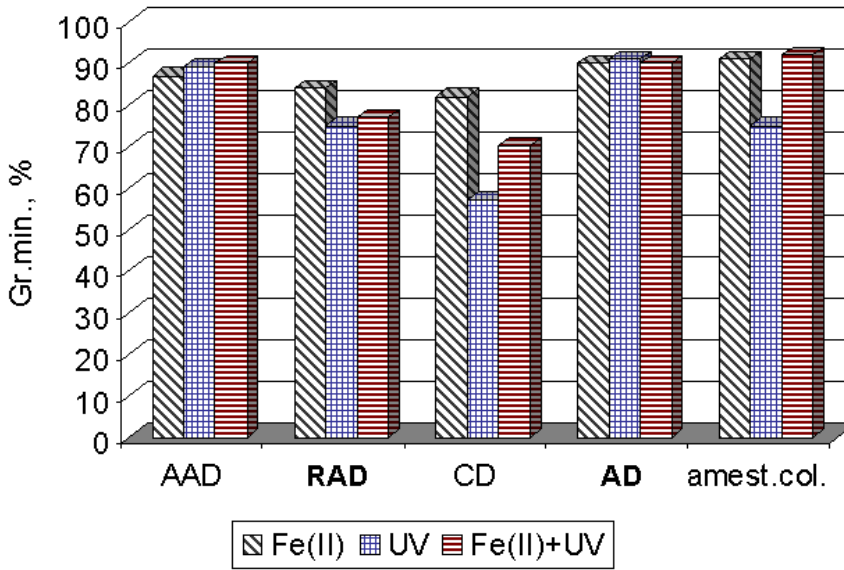


Fig.3.11. Gradul de oxidare și de mineralizare (Gr.min., %) a coloranților direcți și a amestecului de coloranți în funcție de diferiți catalizatori; $pH = 2,0-2,5$, $[Col.]_0 = 50,0 \text{ mg/L}$, $[Amest.col.]_0 = 200,0 \text{ mg/L}$.

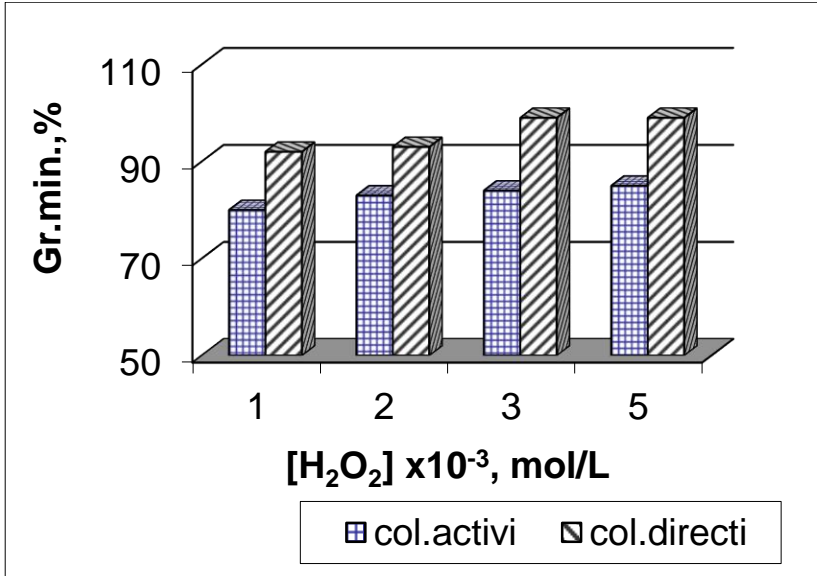


Fig.3.12. Gradul de oxidare și de mineralizare (Gr.min., %) a amestecului de coloranți direcți (1:1:1) și coloranți reactivi (1:1:1) în prezența ionilor de Fe (II); $pH = 2,0 - 2,5$, $[Amest.col.]_0 = 200,0 \text{ mg/L}$.

3.2. Oxidarea/ mineralizarea coloranților direcți și reactivi în prezența surfactantului anionic

A fost studiat procesul de diminuare a concentrației compușilor organici din amestecul de surfactant anionic cu colorant direct RAD și amestecul de colorant PA activ și surfactant anionic din soluțiile model. Aceste sisteme model au fost supuse procesului de oxidare catalitică cu peroxid de hidrogen în prezența ionilor de fier (II) sau la iradierea lor cu raze UV. Rezultatele experimentale obținute la oxidarea catalitică a surfactantului anionic (LSS) sunt prezentate în Tabelul 3.10.

Tabelul 3.10

Oxidarea catalitică și mineralizarea surfactantului anionic, LSS;
 $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $\text{pH} = 2,0-2,5$

t. oxid., min	$[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$		$[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	20,0	73,3	20,0	73,3
20	18,8	75,0	18,8	75,0
40	18,8	75,0	18,8	75,0
60	18,8	75,0	18,8	75,0

Din datele prezentate în Tabelul 3.10 rezultă că oxidarea catalitică a surfactantului are loc în primele 10 minute, iar gradul de oxidare și de mineralizare se mărește până la 73,3%. Cu mărirea, în continuare, a timpului de oxidare până la 20-60 de minute, gradul de oxidare se schimbă neesențial (se mărește până la 75,0%). Prin urmare, surfactantul anionic se oxidează prin tratare cu peroxid de hidrogen, în prezența Fe^{2+} sub acțiunea radicalilor hidroxil. Valoarea CCO rem. scade de la 75,0 mgO/L până la 18,8 mgO/L și este cu mult mai mare decât limita admisibilă prevăzută pentru apele epurate deversate în bazinele acvatice.

În continuare, a fost studiat procesul de oxidare catalitică a colorantului direct (roșu-aprins direct RAD) și a celui reactiv (portocaliu activ PA) în funcție de concentrația coloranților variind în intervalul de la 50,0 mg/L până la 200,0 mg/L, în prezența surfactantului anionic (lauril sulfat de sodiu), de concentrația inițială a surfactantului anionic, de timpul oxidării catalitice în prezența ionilor de fier (II). Rezultatele obținute sunt prezente în Tabelele 3.11, 3.12 și în Figurile 3.13-3.16.

Tabelul 3.11

Oxidarea catalitică cu reagentul Fenton a amestecului de colorant direct (RAD) și surfactant anionic urmată de adsorbție pe cărbuni activi; $[\text{Fe}^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, pH=2,0–2,5

[RAD] ₀ , mg/L	[LSS] ₀ , mg/L	Oxidare catalitică				Ads.CA după 60 min de oxidare	
		10 min		60 min		CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
		CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %		
50,0	20,0	25,0	37,5	30,6	23,4	1,9	95,3
	40,0	22,5	72,7	26,3	68,2	1,3	98,5
	60,0	32,5	68,3	33,1	67,7	3,8	96,3
100,0	20,0	25,0	68,7	26,6	66,7	1,9	97,6
	40,0	27,5	70,1	25,6	72,1	3,7	97,9
	60,0	26,9	82,1	36,2	75,8	3,7	97,5
200,0	20,0	34,4	79,8	33,1	80,5	8,7	95,2
	40,0	26,9	86,6	26,3	86,8	6,9	96,6
	60,0	31,9	86,7	31,3	86,9	6,9	97,1

Tabelul 3.12

Oxidarea catalitică cu reagentul Fenton a amestecului de colorant reactiv (PA) și surfactant anionic urmată de adsorbția pe cărbuni activi; $[\text{Fe}^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, pH=2,0-2,5

[PA] ₀ , mg/L	[LSS] ₀ , mg/L	Oxidare catalitică				Ads. CA după 60 min de oxidare	
		10 min		60 min		CCO rem., mgO/L	E., %
		CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %		
50,0	20,0	23,7	75,0	21,2	77,6	8,7	90,7
	40,0	21,2	84,2	22,5	83,3	6,2	95,3
	60,0	23,1	84,5	23,7	84,1	8,1	94,5
100,0	20,0	23,1	85,9	23,7	85,6	5,6	96,5
	40,0	23,75	87,8	24,4	87,5	5,6	97,1
	60,0	23,7	89,2	25,6	88,3	5,6	97,4
200,0	20,0	31,2	89,5	34,3	88,5	6,8	97,7
	40,0	34,3	89,4	38,7	88,0	6,8	97,8
	60,0	38,7	89,0	33,1	90,6	6,8	98,0

În baza cercetărilor efectuate a fost calculat gradul de oxidare și de mineralizare a coloranților și a surfactantului anionic care se mărește odată cu mărirea concentrației colorantului și a surfactantului. La fel ca pentru sistemul model ce conținea numai LSS, în acest caz gradul de oxidare se mărește în primele 10 minute, iar cu mărirea timpului până la 60 de minute se schimbă neesențial. De aceea, se poate recomanda ca oxidarea amestecului de coloranți și surfactant anionic să fie realizată timp de 10-12 minute. În procesul oxidării catalitice a amestecului de *surfactant anionic – coloranți direcți* și *surfactant anionic – coloranți reactivi*, consumul chimic de oxigen, CCO_{rem.} nu se micșorează până la limita admisibilă. Dar, în rezultatul oxidării catalitice cu peroxid de hidrogen moleculele coloranților direcți și reactivi și ale surfactantului anionic se oxidează până la compuși organici mai simpli, care apoi pot fi înlăturați din soluțiile tratate până la normele sanitare prin adsorbția lor pe cărbuni activi. Oxidarea coloranților direcți și activi decurge

direct. S-a stabilit că efectul diminuării concentrației compușilor organici din soluțiile, care conțin amestec de colorant direct (RAD) și surfactant anionic, este mai mic decât în cazul amestecului de colorant reactiv (PA) și același surfactant anionic. Aceasta se explică prin stabilitatea diferită a moleculelor de coloranți față de oxidanți (Fig.3.13).

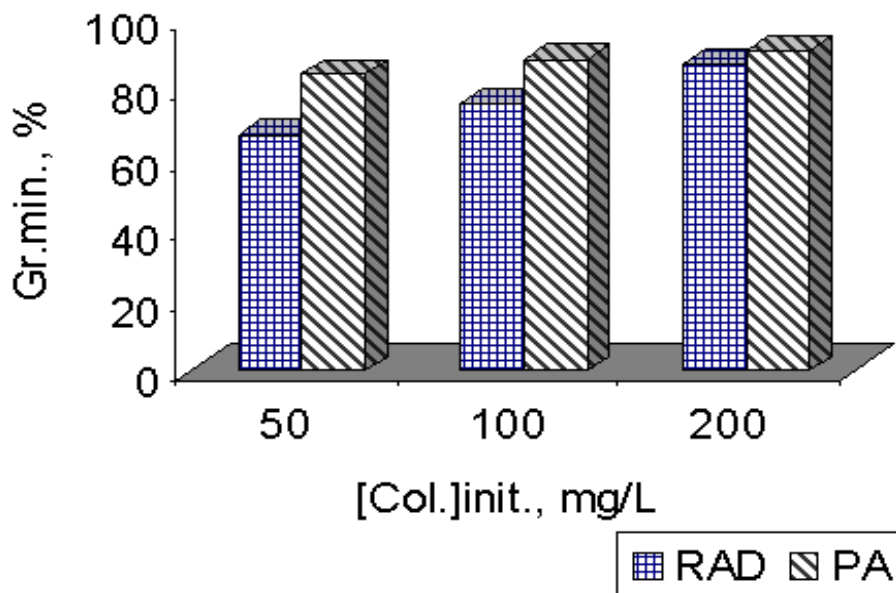


Fig.3.13. Efectul mineralizării (Gr.min., %) în funcție de concentrația inițială a coloranților; $pH=2,0-2,5$, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[LSS]_0=60,0 \text{ mg/L}$, $t. \text{oxid.} = 60 \text{ min.}$

Pentru a intensifica mineralizarea compușilor organici a fost studiat procesul de oxidare fotocatalitică prin iradierea cu raze UV la lungimea de undă 365 nm.

Prin comparație, a fost studiat procesul de oxidare și de mineralizare a amestecului de colorant RAD și surfactant anionic (concentrația colorantului fiind de 100,0 mg/L și a surfactantului de 20,0-40,0 mg/L) la tratarea lor cu peroxid de hidrogen și iradierea cu raze UV (Tab.3.13).

Tabelul 3.13

Oxidarea fotocatalitică a amestecului de colorant direct RAD și surfactant anionic urmată de adsorbția pe cărbuni activi; $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $[RAD]_0=100,0$ mg/L, $[LSS]_0=20,0$ mg/L, $\lambda=365$ nm, pH=2,0-2,5

t.irad., min	Oxidare fotocatalitică		Ads.CA	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem.,mgO/L	E., %
10	33,1	58,6	15,6	80,5
20	27,5	65,6	14,3	82,0
40	16,2	79,7	14,1	82,3
60	13,7	82,8	13,7	82,8

Din datele obținute s-a stabilit că la aceeași concentrație a peroxidului de hidrogen (de 3×10^{-3} mol/L) gradul de oxidare și de mineralizare este mai mare și are valoarea de 82,8% (Tab. 3.13) în comparație cu reagentul Fenton –66,7% (Tab 3.14) la un timp de oxidare de 60 de minute și este același ca și în prezența ionilor de fier (II) și la iradierea cu raze UV (reagentul fotoFenton–82,8%). Însă, concentrația remanentă a compușilor organici formați este mai mare decât cea admisibilă și poate fi micșorată prin adsorbția pe cărbuni activi până la normele sanitare numai la oxidarea compușilor organici cu reagentul Fenton și fotoFenton.

Tabelul 3.14

Oxidarea fotocatalitică (CCO rem., mgO/L) a amestecului de colorant direct și surfactant anionic urmată de adsorbția pe cărbuni activi; $[RAD]_0=100,0$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $\lambda=365$ nm, pH=2,0-2,5

t.irad., min	Fenton		Fenton – UV	
	Oxidarea	Ads. CA	Oxidarea	Ads. CA
	RAD – LSS, $[LSS]_0=20,0$ mg/L			
10	25,0	15,3	30,1	15,1
20	26,8	14,8	25,6	14,3
40	26,7	8,1	15,0	10,0
60	26,6	1,8	13,7	4,3
	RAD – LSS, $[LSS]_0=40,0$ mg/L			
10	27,5	15,8	49,1	14,8
20	28,8	11,8	46,8	11,2
40	26,6	3,7	44,3	7,5
60	25,6	3,7	25,0	4,3

Au fost comparate rezultatele obținute la oxidarea a două sisteme cu același conținut, dar care diferă prin natura catalizatorului. În primul sistem, în calitate de catalizator au fost utilizați ionii de fier (II) (metoda Fenton), iar al doilea sistem a fost oxidat prin metoda fotoFenton. Din rezultatele obținute (Tab.3.6.) constatăm că în primele 20 de minute de oxidare gradul de oxidare și mineralizare în cazul metodei Fenton este mai mic (66,4%) decât prin metoda fotoFenton (68,0%). Cu mărirea timpului de oxidare, în cazul metodei Fenton gradul de oxidare practic nu se schimbă, iar în cazul metodei fotoFenton se mărește de la 68,0% până la 82,8%. Viteza de oxidare pentru sistemul Fenton este mai mică comparativ cu sistemul fotoFenton. Concentrația mai mică a radicalilor OH, obținuți la descompunerea peroxidului de hidrogen în lipsa razelor UV, este mai mică; consumul chimic de oxigen nu atinge CMA nici în primul și nici în al doilea sistem. Concentrația compușilor remanenți poate fi micșorată până la cea admisibilă numai prin adsorbția compușilor remanenți de către cărbunii activi.

Prin urmare, amestecul ce conține colorant direc RAD și colorant activ PA cu concentrația inițială care variază în limitele 50,0-200,0 mg/L și surfactant anionic cu concentrația inițială în sistem de 20,0-60,0 mg/L se poate epura până la normele sanitare (CCO=8,5 mgO/L) prin oxidarea sistemelor în prezența reagentului Fenton sau fotoFenton la iradierea soluțiilor timp de 60 de minute urmată de procesul de adsorbție a compușilor remanenți de către cărbunii activi.

Din rezultatele experimentale constatăm că concentrația maximă admisibilă a CCOrem. se atinge după oxidarea catalitică Fenton sau fotoFenton timp de 40 de minute urmată de adsorbție; CCOrem. se micșorează până la 8,1 mgO/L și 10,0 mgO/L, corespunzător.

3.3. Diminuarea concentrației coloranților direcți și reactivi prin oxidare catalitică în prezența surfactantului cationic

În calitate de surfactant cationic a fost studiat bromura hexadeciltrimetilamonium. Procesul de diminuare a concentrației surfactantului cationic s-a realizat cu peroxid de hidrogen în prezența ionilor de fier (II) în funcție de concentrația de peroxid de hidrogen (Tab.3.15).

Tabelul 3.15

Oxidarea catalitică a surfactantului cationic urmată de adsorbția pe cărbuni activi; [CTAB]₀=60,0 mg/L, pH=2,0-2,5

t. oxid., min	[H ₂ O ₂] =1x10 ⁻³ M, [Fe ²⁺]=1x10 ⁻⁴ M		[H ₂ O ₂] =3x10 ⁻³ M, [Fe ²⁺]=3x10 ⁻⁴ M	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min.,%	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min.,%
5	11,2	68,0	13,1	62,5
10	12,5	64,3	16,3	53,6
20	13,1	62,5	16,2	53,6
40	12,5	64,3	15,0	57,1
60	12,1	65,4	16,3	53,6
Ads.CA	0,6	98,2	1,25	96,4

Din datele prezentate în Tabelul 3.15 rezultă că surfactantul cationic (bromura de hexadeciltrimetilamoniu) se oxidează rapid în primele 5 minute și gradul de oxidare și de mineralizare se mărește până la 68,0% pentru H₂O₂=3x10⁻³ mol/L. Cu mărirea timpului de oxidare procesul de mineralizare se stopează și gradul de mineralizare în continuare practic nu se schimbă. Concentrația remanentă a compușilor organici este mai mare decât cea admisibilă și poate fi micșorată numai prin adsorbția acestor compuși de către cărbunii activi. Mărirea concentrației peroxidului de hidrogen nu duce la mărirea gradului de mineralizare.

Probabil, acesta se lămurește prin faptul că se oxidează mai ușor grupele metil, iar catena liniară de hidrocarbură se oxidează mai greu și se obțin compuși organici intermediari, care practic nu se mai mineralizează până la compuși anorganici, însă sunt adsorbiți mai bine de către cărbunii activi.

Dacă comparăm rezultatele obținute în procesul de oxidare a surfactanților anionici cu cei cationici, constatăm că gradul de mineralizare este mai înalt pentru cei anionici. După 10 minute de oxidare în aceleași condiții, pentru surfactanții anionici rata de oxidare/mineralizare este de 75,0%, iar pentru surfactanții cationici gradul de mineralizare– 64,3%.

Procesul de oxidare catalitică și fotocatalitică depinde și de natura coloranților. În studiile experimentale au fost utilizați diferiți coloranți: AAD, RAD, RA în amestec cu surfactantul cationic. Procesul de oxidare s-a studiat în funcție de concentrația inițială a coloranților. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 3.16.

Tabelul 3.16

Oxidarea/ mineralizarea sistemelor model ce conțin colorant direct (AAD) și surfactant cationic (CTAB); $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $[CTAB]_0=60,0$ mg/L, $\lambda=365$ nm, pH=2,0-2,5

t. oxid., min/ Natura catalizatorului		[AAD]=50,0 mg/L		[AAD]=100,0 mg/L		[AAD]=200,0 mg/L	
		CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	Fenton	25,0	54,5	16,5	70,1	37,0	81,5
	Fenton-UV	27,1	52,1	18,0	68,7	38,0	81,0
20	Fenton	26,2	52,3	16,1	71,0	36,2	82,0
	Fenton-UV	28,3	50,8	16,5	70,1	37,5	81,2
60	Fenton	26,2	52,3	16,0	70,8	30,2	85,0
	Fenton-UV	28,3	50,8	16,5	70,1	31,2	85,7
Ads. CA	Fenton	4,4	92,0	3,7	93,0	7,5	91,2
	Fenton-UV	4,4	92,0	3,7	93,0	7,5	91,2

La oxidarea catalitică cu peroxid de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II), a amestecului de colorant AAD și surfactant cationic, gradul de oxidare și de mineralizare se mărește până la 54,5% pentru [AAD]=50,0 mg/L și practic nu depinde de timpul de oxidare. Însă, concentrația remanentă a compușilor organici formați poate fi micșorată până la normele sanitare numai prin aplicarea metodei de adsorbție a lor de către cărbunii activi. Prin aplicarea metodei fotoFenton gradul de oxidare și de mineralizare a amestecului de colorant AAD și surfactant cationic se mărește până la 85,7%. Însă, și în acest caz concentrația remanentă a compușilor organici este mai mare ca în primul caz și CCOrem. constituie 31,2 mgO/L (Tab.3.16).

Pentru a micșora valorarea CCOrem. este necesar la fel de a utiliza procesul de adsorbție pe cărbuni activi. Consumul chimic de oxigen după adsorbție se micșorează de la 26,3 mgO/L până la 4,4 mgO/L în cazul când [AAD]=50,0 mg/L,

sistemul a fost oxidat cu peoxid de hidrogen H_2O_2 și catalizat ionii de Fe (II) proveniți din sarea Mohr. La utilizarea metodei fotoFenton, pentru $[AAD]=200,0$ mg/L procesul de mineralizare se schimbă neesențial și soluțiile se epurează până la normele sanitare tot prin combinarea metodei de oxidare și adsorbție.

Tabelul 3.17

Oxidarea/ mineralizarea sistemelor model ce conțin colorant direct (RAD) și surfactant cationic (CTAB); $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $[CTAB]_0=60,0$ mg/L, $\lambda=365$ nm, pH=2,0-2,5

t.oxid., min/ Natura catalizatorului		[RAD]=50,0 mg/L		[RAD]=100,0 mg/L		[RAD]=200,0 mg/L	
		CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	Fenton	31,9	46,9	33,7	70,6	35,6	83,8
	Fenton-UV	36,2	39,6	40,0	65,2	39,4	82,1
20	Fenton	26,2	56,2	30,0	73,9	42,5	80,7
	Fenton-UV	37,5	37,5	37,5	67,4	30,0	81,8
60	Fenton	27,1	54,8	33,8	70,6	37,5	82,9
	Fenton-UV	35,6	40,6	38,1	66,9	37,5	82,9
Ads. CA	Fenton	2,5	95,8	5,6	95,1	3,7	98,3
	Fenton-UV	2,5	95,8	5,6	95,1	3,7	98,3

La fel, concentrația amestecului de colorant RAD și surfactant cationic se micșorează până la normele sanitare în rezultatul oxidării catalitice cu peroxidul de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II) la combinarea metodei de oxidare și a celei de adsorbție. Spre deosebire de amestecul de colorant AAD și surfactant, amestecul dat se oxidează mai bine (Fig.3.14) și gradul de oxidare și de mineralizare se mărește până la 82,7%. În acest caz, timpul de oxidare catalitică este mai mare și atinge 40 de minute, spre deosebire de timpul de oxidare a amestecului de colorant AAD și surfactant cationic, care este de 10 minute, în cazul oxidării amestecurilor date prin metoda fotoFenton.

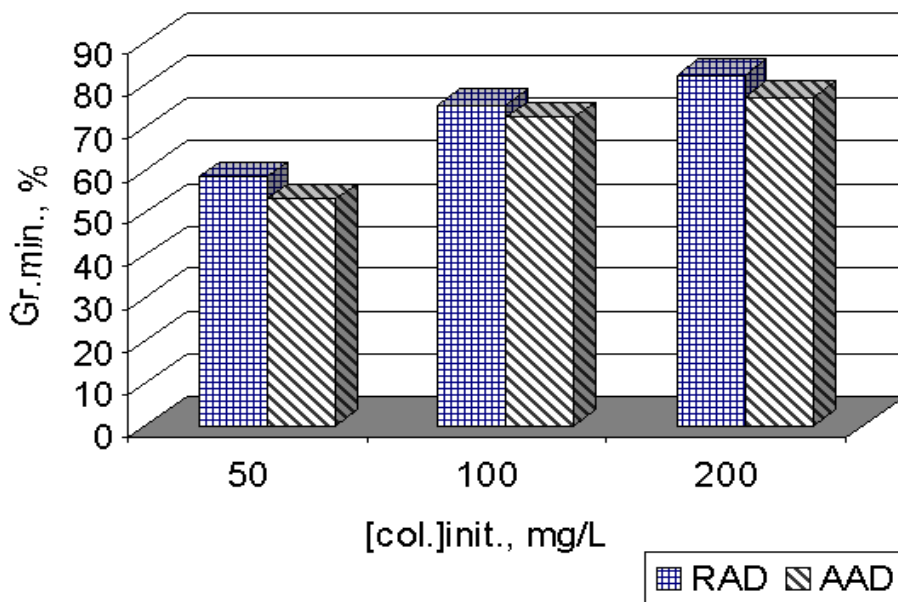


Fig.3.14. Oxidarea catalitică (Gr.min., %) a sistemelor ce conțin coloranți direcți și surfactant cationic; $pH=2,0-2,5$, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[CTAB]_0=60.0 \text{ mg/L}$.

În continuare, a fost studiat și procesul diminuării concentrației amestecului de colorant RA și surfactant cationic din soluțiile model la oxidarea lor cu peroxid de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II) Tab.3.18.

La oxidarea amestecului de colorant reactiv RA și surfactant cationic cu reagentul fotoFenton s-a constatat că concentrația compușilor organici remanenți se micșorează în timpul oxidării, însă CMA nu se atinge nici în rezultatul adsorbției ulterioare pe cărbuni activi. Prin urmare, amestecul de colorant activ RA și surfactant cationic se oxidează mai neeficient în comparație cu coloranții direcți.

Tabelul 3.18

Diminuarea concentrației colorantului reactiv (RA) și a surfactantului cationic (CTAB) din sisteme model; $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $[CTAB]_0=60,0$ mg/L, $\lambda=365$ nm

t. oxid., min/ Natura catalizatorului		[RA]=50,0 mg/L		[RA]=100,0 mg/L		[RA]=200,0 mg/L	
		CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	Fenton	30,0	25,0	30,6	69,4	30,6	80,2
	Fenton-UV	34,4	14,1	35,6	64,4	38,1	75,4
20	Fenton	30,0	25,0	30,0	70,0	30,0	80,6
	Fenton-UV	33,7	15,6	34,4	65,6	34,4	77,8
60	Fenton	30,6	23,4	30,0	70,0	31,2	79,8
	Fenton-UV	33,1	15,6	33,7	66,3	32,5	79,0
Ads. CA	Fenton	10,0	75,0	11,9	88,1	12,5	91,9
	Fenton-UV	10,0	75,0	11,9	88,1	12,5	91,9

În rezultatul cercetărilor de laborator s-a constatat că oxidarea amestecului de coloranți direcți și surfactant cationic (concentrația maximă a coloranților este de 200,0 mg/L, iar a surfactantului de 60,0 mg/L) cu peroxid de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II) și raze UV, se realizează timp de 20 de minute. Soluțiile model se pot epura până la normele sanitare prin combinarea metodei de oxidare și de adsorbție pe cărbuni activi. În rezultatul oxidării amestecului de coloranți direcți cu surfactantul cationic mineralizarea este de 79,0-80,0%, mai mică decât pentru coloranții direcți și aceasta duce la mărirea concentrației remanente a acestor compuși în soluțiile epurate, în comparație cu cea admisibilă și ele nu se epurează prin combinarea metodei de oxidare și adsorbție

Prin urmare, coloranții direcți în prezența surfactantului cationic, CTAB, sunt oxidați până la compuși organici cu mase moleculare mai mici și sunt mai ușor adsorbiți de către cărbunii activi, iar aceasta duce la mărirea efectului de epurare a soluțiilor model de compuși organici.

3.4. Oxidarea catalitică și fotocatalitică a coloranților direcți și reactivi din sisteme model în prezența surfactantului amfoter

În calitate de surfactant amfoter a fost studiat surfactantul amfoter, cocomidopropil betaine (CAPB).

Pentru început, a fost studiat procesul de oxidare și de mineralizare a surfactantului amfoter cu peroxid de hidrogen la diferite concentrații inițiale de oxidant, în funcție de timpul oxidării, în intervalul de timp 5-60 minute.

După cum rezultă din datele prezentate în Tabelul 3.19, oxidarea și degradarea moleculelor de surfactant se realizează în primele 5 minute, însă neesențial și practic nu depinde de timpul de oxidare. Mărirea concentrației peroxidului de hidrogen și a ionilor de Fe^{2+} duce la mărirea efectului de oxidare și aceasta duce, respectiv, la micșorarea valorii CCOrem. până la 8,8-9,4 mgO/L, care este mai mare decât cea admisibilă. Aceasta indică la faptul că surfactantul amfoter indicat este destul de stabil față de radicalii OH, care se formează la descompunerea moleculelor de peroxid de hidrogen.

Tabelul 3.19

Oxidarea și mineralizarea surfactantului amfoter în funcție de concentrația peroxidului de hidrogen; $[CAPB]_0=40,0$ mg/L, pH=2,0-2,5

t. oxid., min	$[H_2O_2] = 1 \times 10^{-3} M,$ $[Fe^{2+}] = 1 \times 10^{-4} M$		$[H_2O_2] = 3 \times 10^{-3} M,$ $[Fe^{2+}] = 3 \times 10^{-4} M$	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min.,%	CCOrem., mgO/L	Gr.min.,%
5	13,8	8,3	8,8	41,7
10	12,5	16,6	9,4	37,5
20	12,5	16,6	9,4	37,5
40	12,5	16,6	9,4	37,5
60	13,8	8,3	9,4	37,5

În continuare, a fost studiat procesul de oxidare catalitică a amestecului de colorant direct RAD și de surfactant amfoter în funcție de timpul oxidării, concentrația colorantului și de adsorbția compușilor remanenți de către cărbunii activi. Rezultatele experimentale sunt prezentate în Tabelul 3.20.

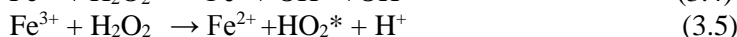
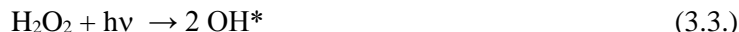
Tabelul 3.20

Diminuarea concentrației sistemelor model ce conțin colorant direct (RAD) și surfactant amfoter (CAPB); $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $[CAPB]_0=60,0$ mg/L, $\lambda=365$ nm

t. oxid., min/ Natura catalizatorului		[RAD]=50,0 mg/L		[RAD]=100,0 mg/L		[RAD]=200,0 mg/L	
		CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	Fenton	32,5	18,8	31,2	58,3	36,5	81,8
	Fenton – UV	10,0	75,0	26,8	73,1	36,2	74,4
20	Fenton	32,5	18,8	28,1	62,3	36,5	81,8
	Fenton – UV	3,7	90,7	13,7	86,3	36,2	74,4
60	Fenton	32,5	18,8	25,0	66,6	37,3	81,3
	Fenton – UV	0,6	85,9	5,6	94,37	4,3	95,9
Ads.	Fenton	6,8	82,8	8,1	89,2	16,2	89,2
CA	Fenton – UV	5,6	85,9	5,6	94,4	8,1	95,9

Potrivit rezultatelor obținute, în primele 10 minute se oxidează moleculele colorantului RAD și CAPB, iar valoarea CCO se micșorează până la 32,5 mgO/L (pentru CCO=40,0 mgO/L și concentrația colorantului de 50,0 mg/L). O micșorare până la 36,5 mgO/L are loc pentru CCO₀=150,0 mgO/L și concentrația colorantului de 200,0 mg/L. Odată cu mărirea timpului de oxidare până la 60 de minute, valoarea CCO_{Cr} în ambele cazuri practic nu se micșorează. Aceasta indică faptul că în primele minute oxidarea are loc sub acțiunea radicalilor OH (ecuațiile (3.3) -(3.7)), care se formează la descompunerea peroxidului de hidrogen cu ionii de fier (II). Moleculele surfactantului sunt destul de stabile, nu se pot oxida și degrada și pot fi înlăturate până la valoarea admisibilă numai prin adsorbția lor de către cărbunii activi. În rezultatul adsorbției pe cărbuni activi valoarea CCO a soluțiilor epurate se micșorează până la valoarea admisibilă numai pentru soluțiile cu concentrația de 50,0-100,0 mg/L de colorant și a surfactantului de 60,0 mg/L. Cu mărirea concentrației colorantului până la 200,0 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 pot fi epurate soluțiile cu concentrația colorantului până la 100,0 mg/L. Soluțiile cu concentrația coloranților mai mare de 100,0 mg/L nu se pot epura până la normele sanitare și, respectiv, nu pot fi evacuate în bazinele acvatice. Pentru mărirea efectului de oxidare catalitică s-a aplicat metoda fotoFenton

de oxidare a amestecului cu peroxid de hidrogen, care este concomitent catalizat de ionii de fier (II) și de raze ultraviolete, conform mecanismului:



În acest caz, concentrația radicalilor OH se mărește și, respectiv, se mărește atât viteza de oxidare catalitică a amestecului de colorant RAD și surfactant, cât și efectul de oxidare și degradare a acestui amestec, iar, ca rezultat, valoarea CCO rem. pentru toate cele trei concentrații inițiale de colorant studiate se micșorează până la limita admisibilă, fără a mai fi aplicate metode de adsorbție pe cărbuni activi. Însă, timpul de oxidare fotocatalitică este diferit și se mărește odată cu mărirea concentrației inițiale a colorantului.

A fost studiat procesul de oxidare catalitică cu peroxid de hidrogen a amestecului de surfactant amfoter și colorant albastru-aprins direct (AAD) din soluțiile model, în funcție de timpul oxidării catalitice.

Oxidarea catalitică a amestecului de colorant AAD și surfactant amfoter (Tab.3.21) depinde de timpul tratării și de concentrația remanentă a moleculelor de colorant și de surfactant amfoter din soluțiile model și se micșorează încet cu mărirea timpului de oxidare. Gradul de oxidare și de mineralizare depinde de concentrația inițială a colorantului și de timpul de oxidare.

Tabelul 3.21

Diminuarea concentrației sistemelor model ce conțin colorant direct (AAD) și surfactant amfoter (CAPB); $[\text{Fe}^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $[\text{CAPB}]_0=60,0$ mg/L, $\lambda=365$ nm

t. oxid., min/ Natura catalizatorului		[AAD]=50,0 mg/L		[AAD]=100,0 mg/L		[AAD]=200,0 mg/L	
		CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	Fenton	16,9	57,8	31,9	46,9	42,5	63,0
	Fenton – UV	16,9	59,4	24,4	59,4	40,0	65,2
20	Fenton	10,0	75,0	24,4	59,4	26,2	77,2
	Fenton – UV	9,4	76,6	10,0	83,3	13,7	88,0
60	Fenton	6,2	57,8	13,1	78,1	16,9	85,5
	Fenton – UV	4,4	59,4	5,6	90,6	6,2	94,5
Ads. CA	Fenton	5,0	87,5	8,6	89,3	15,6	86,4
	Fenton – UV	4,4	76,5	5,6	95,9	6,2	95,1

Cu mărirea concentrației colorantului de la 50,0-200,0 mg/L, gradul de oxidare și de mineralizare se mărește de la 79,17% până la 85,5%, însă concentrația compușilor organici remanenți după valoarea CCO rem. este în normele admisibile numai pentru soluțiile model cu concentrația colorantului AAD de 50,0 mg/L și a surfactantului amfoter de 60,0 mg/L. Cu mărirea concentrației colorantului până la 200,0 mg/L, concentrația remanentă a impurificatorilor se mărește și este mai mare decât cea admisibilă, chiar și după aplicarea proceselor de adsorbție pe cărbuni activi.

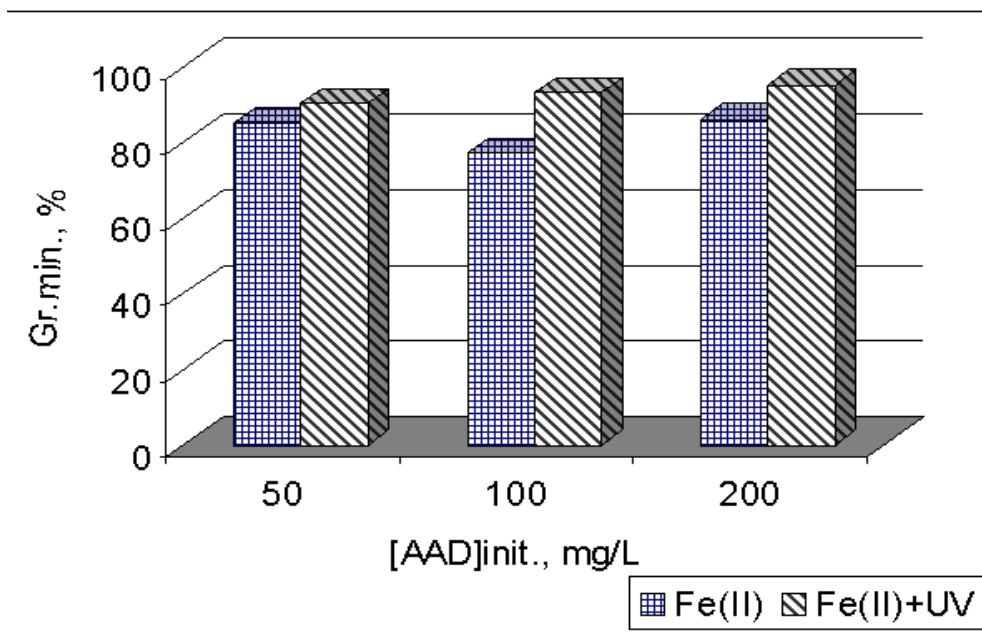


Fig.3.15. Rata de oxidare (Gr.min., %) a sistemului AAD – CAPB în funcție de natura catalizatorului; $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[CAPB]_0= 60,0 \text{ mg/L}$, $t. \text{ oxid. } =60 \text{ min}$.

Prin urmare, cu ajutorul metodei de oxidare catalitică pot fi epurate soluțiile model cu concentrația inițială a colorantului de până la 100,0 mg/L și a surfactantului amfoter de 60,0 mg/L. Soluțiile mai concentrate nu pot fi epurate până la limita admisibilă prin aplicarea metodei de oxidare catalitică și adsorbție pe cărbuni activi. Cu mult mai eficient se oxidează moleculele de colorant în amestec cu cele de surfactant la oxidarea lor catalitică cu peroxid de hidrogen și iradierea cu raze UV. Micșorarea concentrației compușilor remanenți până la normele admisibile permite deversarea apelor epurate în bazinele acvatice.

A fost studiat procesul de diminuare a concentrației amestecului de coloranți reactivi, roșu activ (RA)–surfactant amfoter, portocaliu activ (PA)–surfactant amfoter din soluțiile model la oxidarea amestecului cu peroxid de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II) și iradierea cu raze UV (Tab.3.22).

Tabelul 3.22

Diminuarea concentrației sistemelor model ce conțin colorant reactiv (RA) și surfactant amfoter (CAPB); $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $[CAPB]_0=60,0$ mg/L, $\lambda=365$ nm

t. oxid., min/ Natura catalizatorului		[RA]=50,0 mg/L		[RA]=100,0 mg/L		[RA]=200,0 mg/L	
		CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	Fenton	16,8	66,2	24,3	69,5	28,7	79,5
	Fenton – UV	13,7	72,5	16,8	78,9	18,7	86,6
20	Fenton	15,0	70,0	18,7	76,8	29,3	79,0
	Fenton – UV	10,6	78,7	8,7	89,1	12,5	91,1
60	Fenton	11,2	77,5	16,2	79,7	20,0	85,7
	Fenton – UV	8,1	83,7	4,3	94,5	5,0	96,4
Ads.	Fenton	5,6	88,7	11,2	85,9	11,5	91,7
CA	Fenton – UV	8,1	83,7	4,4	94,5	5,0	96,4

După cum rezultă din datele prezentate în Tabelul 3.22, la oxidarea catalitică cu peroxid de hidrogen a soluțiilor model, care conțin colorant RA și surfactant amfoter, diminuarea concentrației compușilor organici crește la mărirea timpului de oxidare de la 10 minute până la 60 de minute, însă concentrațiile remanente sunt mai mari decât cele admisibile. Adsorbția pe cărbuni activi duce la micșorarea concentrației remanente până la cea admisibilă numai pentru soluțiile model cu concentrația colorantului RA de 50,0 mg/L. Concentrațiile inițiale mărite de colorant din sistemele studiate (100,0-200,0 mg/L) pot fi micșorate până la normele admisibile numai la tratarea soluțiilor prin metoda fotoFenton (Fig.3.16). Pentru diminuarea concentrației colorantului și a surfactantului până la normele admisibile este necesar de a oxida soluțiile timp de 40 de minute.

Soluția model ce conține amestec de colorant RA și surfactant amfoter a fost oxidată cu peroxid de hidrogen, în prezența ionilor de fier (II) și iradiată cu raze UV. Rezultatele sunt prezentate în Figura 3.16 și în Tabelul 3.23.

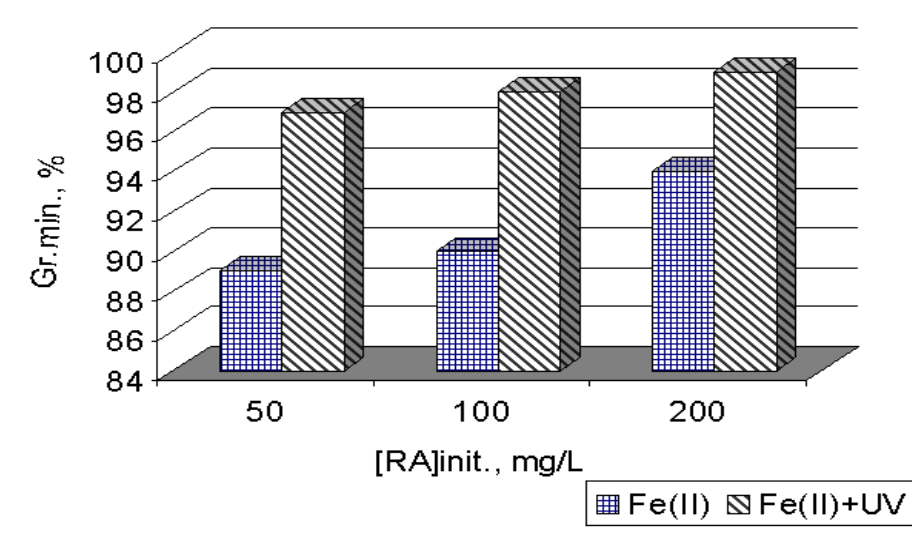


Fig.3.16. Rata de oxidare (Gr.min., %) a sistemului RA – CAPB în funcție de natura catalizatorului; $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[CAPB]_0=60,0$ mg/L, t. oxid. /irad. =60 min.

A fost studiat colorantul portocaliu activ în amestec cu surfactantul amfoter la diferite concentrații inițiale ale colorantului. Aceste sisteme au fost supuse oxidării catalitice și fotocatalitice. Rezultatele experimentale sunt prezentate în Tabelul 3.23.

Tabelul 3.23

Diminuarea concentrației sistemelor model ce conțin colorant reactiv (PA) și surfactant amfoter (CAPB); $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $[CAPB]_0=60,0$ mg/L, $\lambda=365$ nm

t. oxid., min/ Natura catalizatorului		[PA]=50,0 mg/L		[PA]=100,0 mg/L		[PA]=200,0 mg/L	
		CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	Fenton	13,2	66,8	16,8	75,9	29,3	80,4
	Fenton – UV	2,5	93,7	13,7	80,3	17,4	90,3
20	Fenton	11,2	71,9	15,0	78,6	28,7	80,8
	Fenton – UV	1,7	95,3	4,3	93,8	13,7	90,8
60	Fenton	6,2	84,4	11,2	83,9	20,0	86,7
	Fenton – UV	0,6	98,4	12,5	96,4	3,7	97,5
Ads. CA	Fenton	6,2	84,4	5,6	91,9	11,5	92,3
	Fenton – UV	0,6	98,4	1,2	98,2	3,7	97,5

Din datele prezentate rezultă că amestecul de colorant PA și surfactant amfoter se oxidează și degradează prin oxidarea catalitică cu peroxid de hidrogen numai în soluțiile model cu concentrația inițială a colorantului de 50,0 mg/L și a surfactantului de 60,0 mg/L. Cu mărirea concentrației colorantului până la 100,0-200,0 mg/L soluțiile nu se epurează până la normele sanitare admisibile. La aplicarea metodei de oxidare fotocatalitică amestecul dat se oxidează mai eficient și concentrația compușilor remanenți se încadrează în limitele admisibile pentru toate concentrațiile de colorant PA studiate (de la 50,0 până la 200,0 mg/L).

Timpul de fotocataliză este de 10 minute pentru soluțiile cu concentrația de 50,0 mg/L și se mărește până la 40 de minute pentru concentrația colorantului de 200,0 mg/L în prezența a 60,0 mg/L de surfactant amfoter (Fig.3.17).

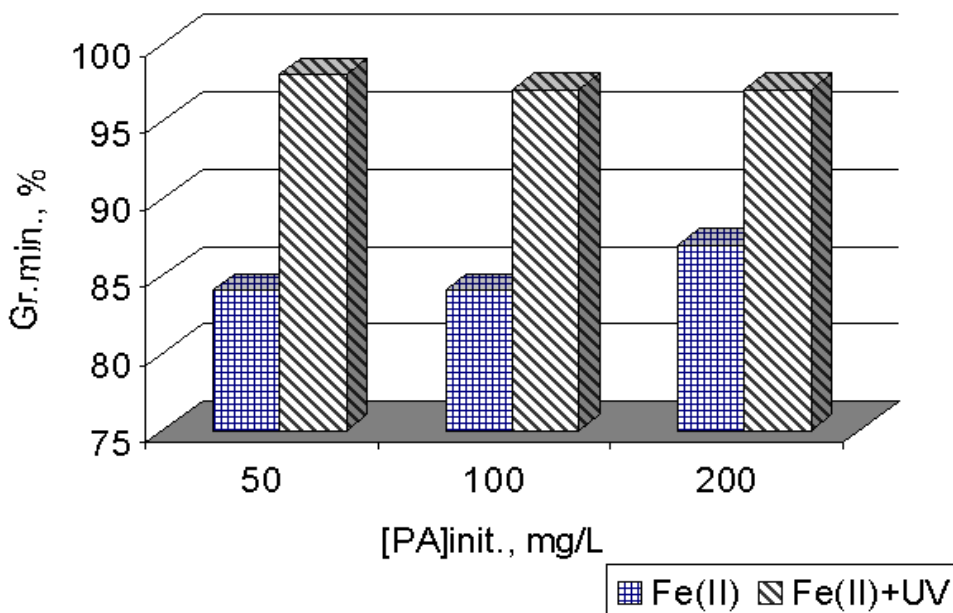


Fig.3.17. Rata de oxidare (Gr.min., %) a sistemului PA-CAPB în funcție de natura catalizatorului; $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[CAPB]_0= 60,0 \text{ mg/L}$, $t. \text{ oxid}=60 \text{ min}$.

În concluzie, constatăm că prin oxidarea fotocatalitică cu peroxid de hidrogen (metoda fotoFenton) amestecul de coloranți direcți (RAD și AAD) și reactivi (RA și PA) și de surfactant amfoter se oxidează eficient cu un efect de 93,0-96,0%, iar, ca rezultat, în toate soluțiile epurate concentrația remanentă a compușilor organici formați este mai mică ca cea admisibilă și are valori de 4,0-6,5 mgO/L (Fig.3.18).

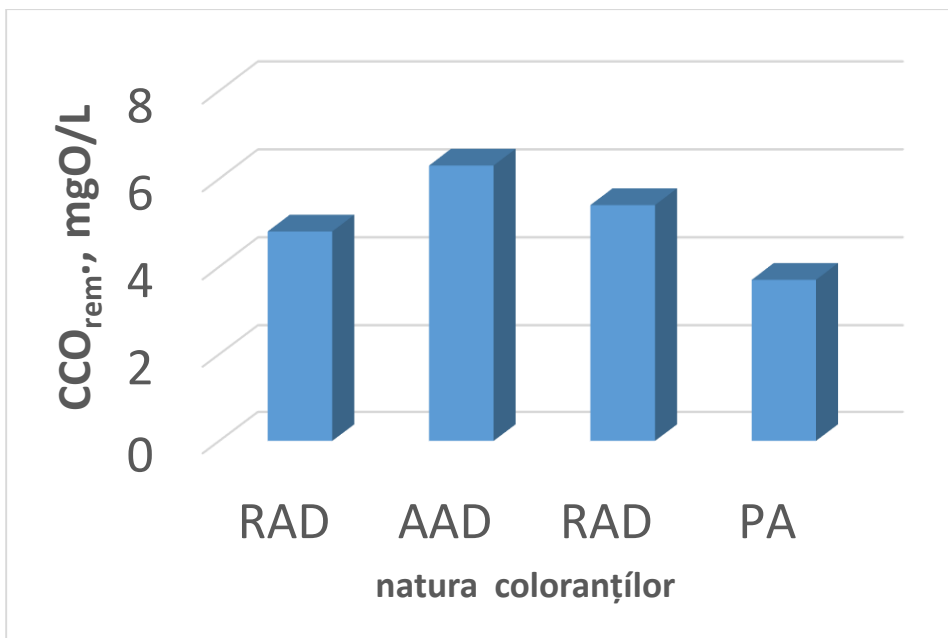


Fig.3.18. Diminuarea concentrației compușilor organici (CCO, mgO/L) din sistemele model colorant – CAPB în funcție de natura coloranților; $pH=2,0-2,5$, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $t. \text{ oxid. } =60 \text{ min}$, $[Col.]_0=200,0 \text{ mg/L}$, $[CAPB]_0=60,0 \text{ mg/L}$.

S-a constatat că prin metoda de oxidare catalitică cu peroxid de hidrogen catalizat de ionii de fier (II) în lipsa iradierii cu raze UV (metoda Fenton) se pot epura soluțiile model care conțin coloranții indicați până la concentrația de 100,0 mg/L și compușii remanenți după o oxidare mai îndelungată (timp de 60 de minute) trebuie să fie înlăturați prin adsorbția lor pe cărbuni activi.

Prin urmare, metoda fotoFenton este mai efektivă și amestecul de coloranți și surfactant amfoter se oxidează și se mineralizează mai eficient (93,0-96,5%) și într-un timp mai mic. Iar prin metoda Fenton efectul mineralizării este mai mic (67,0-84,0%), iar concentrația compușilor remanenți este mai mare decât cea admisibilă și poate fi micșorată până la cea admisibilă numai prin tratarea soluțiilor cu cărbuni activi.

3.5. Diminuarea concentrației coloranților reactivi, direcți și a surfactantului neionogen din sisteme model prin oxidare catalitică

În soluții apoase, surfactantul neionogen (cocomid dietanolamid) nu disociază, însă formează particule asociate cu moleculele de coloranți textili. În calitate de surfactant neionogen a fost studiat cocomid dietanolamidă (cocomid DEA) în amestec cu coloranți direcți RAD, AAD și coloranți reactivi RA, PA. Rezultatele obținute la oxidarea lor catalitică și fotocatalitică cu peroxid de hidrogen, în funcție de timp de oxidare și concentrația coloranților, sunt prezentate în Tabelele 3.24-3.27.

Tabelul 3.24

Diminuarea concentrației sistemelor model ce conțin colorant direct (RAD) și surfactant neionogen (cocomid DEA); $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, [cocomid DEA] $_0=60,0$ mg/L, $\lambda=365$ nm

t. oxid., min/ Natura catalizatorului		[RAD]=50,0 mg/L		[RAD]=100,0 mg/L		[RAD]=200,0 mg/L	
		CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	Fenton	28,1	82,90	31,9	81,8	30,9	86,8
	Fenton – UV	23,1	85,1	25,0	85,7	28,1	89,8
20	Fenton	25,6	83,5	26,9	84,6	30,0	88,0
	Fenton – UV	22,6	85,4	25,0	85,7	26,9	90,6
60	Fenton	23,1	85,1	18,7	89,3	29,1	89,0
	Fenton – UV	5,6	96,4	25,0	85,7	23,1	93,2
Ads. CA	Fenton	8,8	94,3	8,7	95,0	10,7	92,9
	Fenton – UV	4,4	97,2	9,4	94,6	9,4	96,5

Tabelul 3.25

Diminuarea concentrației sistemelor model ce conțin colorant direct (AAD) și surfactant neionogen (cocomid DEA); $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $[cocomid\ DEA]_0=60,0$ mg/L, $\lambda=365$ nm

t. oxid., min/ Natura catalizatorului		[AAD]=50,0 mg/L		[AAD]=100,0 mg/L		[AAD]=200,0 mg/L	
		CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	Fenton	32,5	82,9	42,0	81,7	42,5	84,0
	Fenton –UV	32,5	82,9	32,8	85,7	46,9	82,3
20	Fenton	11,9	93,7	38,9	84,6	20,0	92,4
	Fenton –UV	10,6	94,4	32,8	85,7	46,9	82,3
60	Fenton	11,9	93,7	23,4	89,2	20,6	92,2
	Fenton –UV	10,6	94,4	32,8	85,7	44,4	83,2
Ads. CA	Fenton	10,6	94,3	11,5	95,0	13,7	94,8
	Fenton –UV	10,6	94,4	11,5	95,0	20,6	92,2

Tabelul 3.26

Diminuarea concentrației sistemelor model ce conțin colorant reactiv (RA) și surfactant neionogen (cocomid DEA); $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4}$ mol/L, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, $[cocomid\ DEA]_0=60,0$ mg/L, $\lambda=365$ nm

t. oxid., min/ Natura catalizatorului		[RA]=50,0 mg/L		[RA]=100,0 mg/L		[RA]=200,0 mg/L	
		CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	Fenton	31,5	81,4	45,0	79,0	60,0	77,3
	Fenton – UV	29,4	82,7	31,2	85,4	35,2	86,7
20	Fenton	25,6	84,9	35,6	83,4	37,5	85,8
	Fenton – UV	21,9	87,1	28,1	86,9	32,5	87,7
60	Fenton	24,4	85,6	24,4	88,6	28,1	89,3
	Fenton – UV	7,5	95,5	9,4	95,6	12,5	95,2
Ads. CA	Fenton	8,7	94,8	18,7	91,2	12,5	95,2
	Fenton – UV	7,5	95,5	8,7	96,4	9,4	96,4

Tabelul 3.27

Gradul de oxidare catalitică a sistemelor model ce conțin colorant reactiv (PA) și surfactant neionogen (cocomid DEA);
 $[Fe^{2+}] = 3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $[H_2O_2] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,
 $[cocomid\ DEA]_0 = 60,0 \text{ mg/L}$, $\lambda = 365 \text{ nm}$

t. oxid., min/ Natura catalizatorului		[PA]=50,0 mg/L		[PA]=100,0 mg/L		[PA]=200,0 mg/L	
		CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	Fenton	17,5	90,2	23,7	87,5	31,2	87,2
	Fenton – UV	17,5	90,2	21,8	88,4	45,0	81,6
20	Fenton	16,2	90,9	22,5	88,1	27,5	88,7
	Fenton – UV	16,2	90,9	22,5	88,1	44,4	81,8
60	Fenton	16,2	90,9	22,5	88,1	27,5	88,8
	Fenton – UV	16,2	90,9	21,9	88,3	44,4	81,8
Ads.	Fenton	6,9	96,1	8,1	95,7	11,4	95,1
CA	Fenton – UV	6,9	96,1	8,1	95,7	12,5	94,8

Din rezultatele obținute (Tab.3.24-3.27) s-a stabilit că la oxidarea amestecului de coloranți direcți și reactivi cu surfactantul neionogen gradul de oxidare și de mineralizare este mai mare pentru coloranții RAD și RA, iar concentrația remanentă a compușilor formați este mai mică. Prin urmare, cel mai bine se oxidează și se mineralizează coloranții RAD și RA cu surfactantul neionogen, iar coloranții PA și AAD se mineralizează mai neeficient. Însă, pentru toți coloranții indicați concentrația compușilor remanenți este mai mare decât cea admisibilă și micșorarea ei prin adsorbție de către cărbunii activi se efectuează mai eficient tot pentru coloranții RAD și RA (Fig.3.19), care au un grad de oxidare mai ridicat. Dar, toate sistemele model studiate, care conțin coloranții indicați și surfactantul neionogen, se pot epura până la normele sanitare ce conțin amestec de colorant RAD, RA, PA și surfactant neionogen până la concentrația colorantului de 100,0 mg/L și a surfactantului de 60,0 mg/L prin combinarea metodei de oxidare catalitică cu peroxid de hidrogen și a celei de adsorbție pe cărbuni activi. Soluțiile mai concentrate nu se pot epura prin aceste metode. Soluțiile care conțin amestec de colorant AAD și surfactant neionogen nu se pot epura până la normele sanitare nici la combinarea metodei de oxidare cu cea de adsorbție pe cărbuni activi.

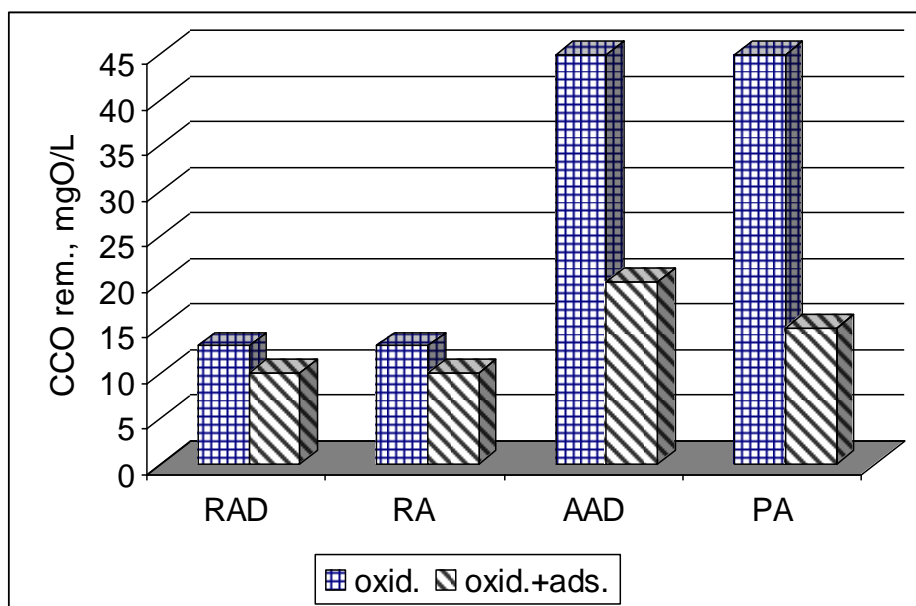


Fig.3.19. Concentrația compușilor remanenți (CCOrem., mgO/L) în rezultatul epurării amestecurilor de coloranți textili și surfactant neionogen; $pH=2,0-2,5$, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $t.\text{oxid.}=60 \text{ min}$, $[Col.]_0=200,0 \text{ mg/L}$, $[CAPB]_0=60,0 \text{ mg/L}$.

Rezultatele cercetărilor efectuate cu privire la oxidarea catalitică și fotocatalitică cu peroxid de hidrogen a amestecului de coloranți direcți și reactivi în prezența surfactanților din diferite clase (anionici, cationici, amfoteri și neionogeni) (Fig.3.20) denotă că procesul de oxidare fotocatalitică depinde de natura colorantului și de natura surfactantului, care se folosește pentru dispersarea colorantului.

S-a constatat că gradul de oxidare și de mineralizare este cel mai mare pentru toți coloranții indicați în prezența surfactantului amfoter, iar aceste sisteme pot fi epurate prin oxidarea fotocatalitică cu peroxid de hidrogen.

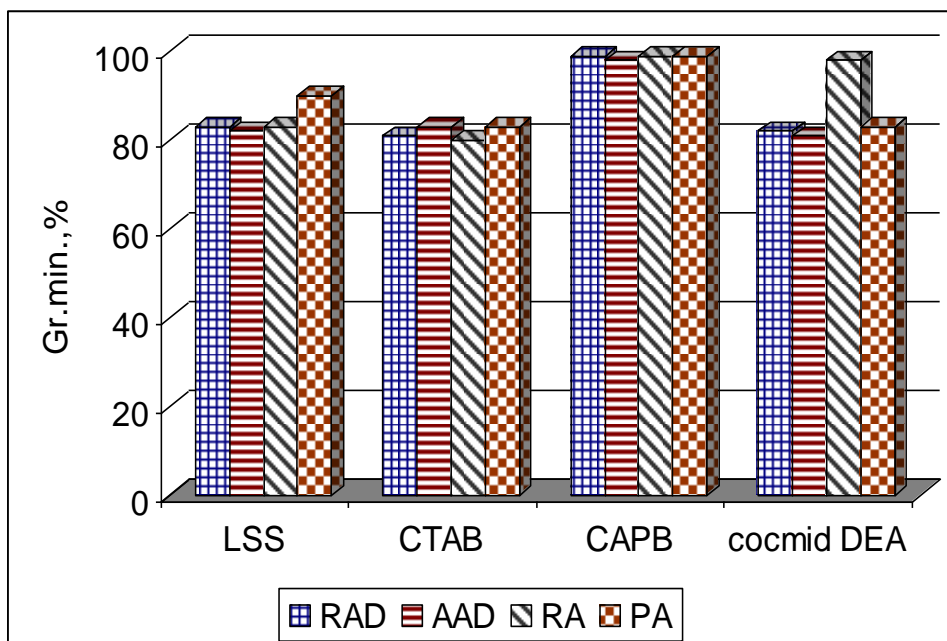


Fig.3.20. Gradul de mineralizare (Gr.min., %) a compușilor organici în funcție de natura surfactanților; $pH=2,0-2,5$, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $[Fe^{2+}]_0=3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, $t. \text{ oxid. } =60 \text{ min}$, UV, $[Col.]_0=200,0 \text{ mg/L}$, $[Surf.]_0= 60,0 \text{ mg/L}$.

După amestecul de coloranți ce conțin surfactant amfoter urmează amestecul ce are în compoziția sa surfactant anionic, în prezența căruia gradul de oxidare este deja mai mic comparativ cu cel amfoter și epurarea se poate realiza prin combinarea metodei de oxidare cu cea de adsorbție. Surfactantul cationic se mineralizează și mai greu, iar în prezența lui se pot epura numai soluțiile care conțin coloranții RAD și AAD, la fel prin combinarea metodei de oxidare ce cea de adsorbție. Cel mai greu se oxidează surfactanții neionogeni împreună cu coloranții indicați și epurarea soluțiilor are loc numai pentru amestecul de colorant RAD, RA, PA (cu concentrația maximă a colorantului de 100,0 mg/L) prin combinarea metodei de oxidare catalitică și a metodei de adsorbție.

CAPITOLUL IV. OXIDAREA FOTOCATALITICĂ A POLUANȚILOR TEXTILI CU TiO₂

4.1. Optimizarea procesului de oxidare fotocatalitică a coloranților textili și a compușilor auxiliari cu oxid de titan pulbere

A fost studiat procesul de diminuare a concentrației componentelor organici (prin variația valorii CCO) din soluțiile model, care conțin amestec de coloranți textili direcți și reactivi, împreună cu surfactanții (cationici, anionici, amfoteri și neionogeni) și etilenglicol, aceștia fiind principalii componenți ai apelor reziduale textile. Concentrația componentelor organici se micșorează în rezultatul oxidării lor cu peroxid de hidrogen, catalizat de oxidul de titan la iradierea cu raze ultraviolete (UV) de diferite lungimi de undă. Procesul a fost studiat în funcție de concentrația și natura coloranților și a surfactanților, concentrația de peroxid de hidrogen, de dioxid de titan și timpul de oxidare fotocatalitică.

În rezultatul cercetărilor s-a stabilit că gradul de oxidare și de mineralizare depinde, pe de o parte, de concentrația radicalilor OH, care este determinată de concentrația peroxidului de hidrogen, a dioxidului de titan și de lungimea de undă a razei UV, iar, pe de altă parte, de concentrația componentelor organici din amestec și de timpul de oxidare. Cu mărirea concentrației peroxidului de hidrogen și a dioxidului de titan, gradul de mineralizare se mărește până la o valoare optimă, care depinde de raportul dintre concentrația peroxidului și a componentelor organici.

S-a stabilit că în rezultatul oxidării fotocatalitice concentrația compușilor organici din soluțiile model se micșorează datorită oxidării moleculelor de coloranți, surfactanți și etilenglicol cu ajutorul radicalilor OH (care se obțin la descompunerea fotocatalitică a peroxidului de hidrogen în prezența catalizatorului de dioxid de titan). În rezultat, se obțin compuși organici mai simpli (alcooli, cetone, acizi organici), iar o parte din ei se oxidează până la dioxid de carbon și apă. Respectiv, are loc mineralizarea lor, care duce la micșorarea concentrației totale a compușilor organici și în felul acesta soluțiile se epurează. Diminuarea concentrației amestecului de compuși organici (adică, diminuarea valorii CCO) depinde de lungimea de undă și de natura colorantului (Fig.4.1). Din rezultatele experimentale rezultă că odată cu mărirea lungimii de undă valoarea CCO se micșorează. Această scădere a valorii CCO depinde și de natura și structura colorantului.

Formarea radicalilor OH are loc și la fotocataliza moleculelor de peroxid de hidrogen în prezența catalizatorului de dioxid de titan la iradierea cu raze UV. De aceea, a fost studiat și procesul de oxidare catalitică a coloranților cu peroxid de hidrogen, catalizat de dioxidul de titan la iradierea cu razele UV în funcție de timpul de oxidare, concentrația coloranților și a radicalilor OH, dar și de intensitatea razelor UV.

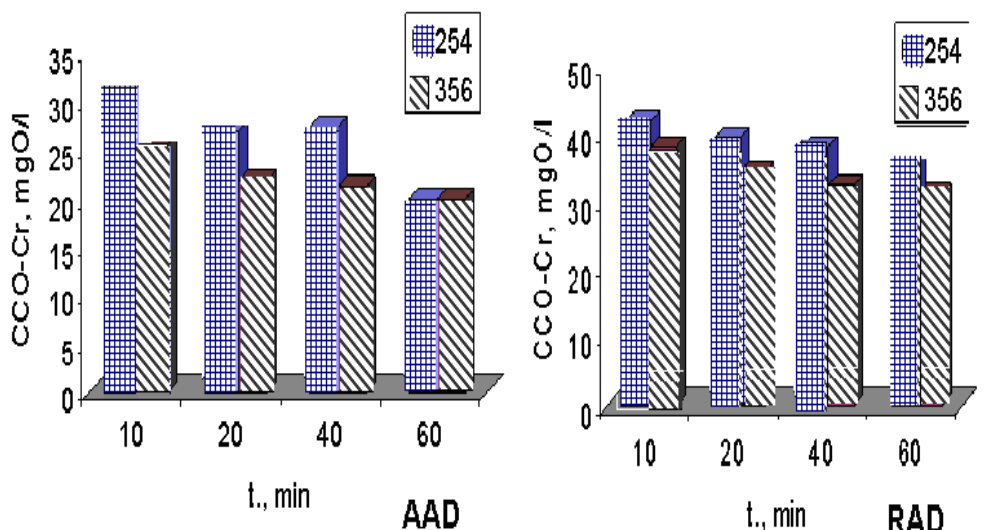
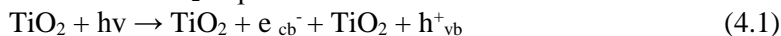


Fig.4.1. Fotooxidarea eterogenă (CCO, mgO/L) a coloranților direcți în funcție de timpul de oxidare la diferite lungimi de undă (254 și 365 nm); $[Col.]_0=100,0$ mg/L, $[TiO_2]_0=500,0$ mg/L, $[H_2O_2]_0=3 \times 10^{-3}$ mol/L, pH=4,0.

Colorantul RAD se mineralizează mai eficient (Gr.min. fiind de 71,5%, iar CCO rem.=15,6 mgO/L) în comparație cu colorantul AAD (Gr.min. =43,2% și CCO rem.=31,2 mgO/L). Valoarea optimă a lungimii de undă este de 365 nm. Valoarea CCOrem. mai mare în cazul oxidării colorantului AAD indică faptul că moleculele colorantului AAD se mineralizează mai greu, fiindcă ele conțin în inele benzenice mai mulți substituenți de diferită natură și cu diferită influență asupra densității electronice din inelele benzenice, cea ce se răsfrânge asupra procesului de oxidare cu radicalii OH (Tab.4.1-4.4), care se obțin la fotocataliza peroxidului de hidrogen în prezența catalizatorului de TiO_2 după următorul mecanism:



Mai eficient se mineralizează colorantul portocaliu activ (PA), care are în compoziția sa mai puține inele benzenice, comparativ cu coloranții direcți RAD și AAD.

Tabelul 4.1

Gradul de oxidare fotocatalitică (Gr.min., %) cu TiO₂ în funcție de timpul de oxidare; pH=3,5 -4,0, [TiO₂]₀=500,0 mg/L

[H ₂ O ₂] ₀ , mol/L	λ, nm	10 min	20 min	40 min	60 min
[RAD]₀=100,0 mg/L					
1 x 10⁻³	365	53,0	56,8	68,1	69,3
2 x 10⁻³	365	53,0	60,5	61,3	63,6
3 x 10⁻³	254	42,0	50,0	50,0	63,6
	365	59,0	67,0	67,0	71,5
4 x 10⁻³	365	63,6	65,9	65,9	68,1
[PA]₀=100,0 mg/L					
2 x 10⁻³	365	78,1	79,7	81,2	82,0
4 x 10⁻³	365	80,5	82,0	83,6	84,4
5 x 10⁻³	365	71,9	74,2	75,8	78,1
[AAD]₀=100,0 mg/L					
3 x 10⁻³	254	23,8	28,4	30,6	35,2
	365	30,6	37,5	40,9	43,1

După cum rezultă din datele prezentate în Tabelul 4.1, concentrația optimă a peroxidului de hidrogen, necesară pentru oxidarea și mineralizarea soluțiilor model, care conțin numai coloranții direcți RAD și AAD și colorantul activ PA cu concentrația inițială de 100,0 mg/L fiecare, este de (3-4) x10⁻³ mol/L.

Dacă în sistemul apos se mărește concentrația componentelor organici (se mărește concentrația unuia dintre componente sau se mărește numărul componentelor), atunci concentrația remanentă a compușilor organici din soluția model se micșorează mai eficient la concentrație mai mare a peroxidului de hidrogen (Tab.4.2, 4.3).

Tabelul 4.2

Oxidarea fotocatalitică a sistemelor model ce conțin colorant reactiv (PA) și surfactant cationic (CTAB); [PA]₀=100,0 mg/L, [TiO₂]₀=500,0 mg/L, [H₂O₂]₀, 10⁻³ M, [CTAB]₀= 60,0 mg/L, pH=4,0, λ=365 nm

t.irad., min	[H ₂ O ₂] =4 [H ₂ O ₂]:[PA-CTAB] = 12,1		[H ₂ O ₂] =5 [H ₂ O ₂]:[PA-CTAB] = 15,1		[H ₂ O ₂] =6 [H ₂ O ₂]:[PA-CTAB]= 18,1	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	45,6	63,5	23,1	81,5	20,0	84,0
20	41,3	67,0	20,0	84,0	18,1	85,5
40	33,2	73,5	18,1	85,5	18,1	85,5
60	29,4	76,6	18,8	85,5	17,5	86,0
90	29,4	76,6	18,1	85,5	16,9	86,5
Ads.CA	11,3	91,0	8,1	93,5	5,6	95,5

Tabelul 4.3

Oxidarea fotocatalitică a sistemelor model ce conțin colorant reactiv (PA) și surfactant cationic (CTAB); [PA]₀=200,0 mg/L, [TiO₂]₀=500,0 mg/L, [H₂O₂]₀, 10⁻³ M, [CTAB]₀= 60,0 mg/L, pH=4,0, λ=365 nm

t.irad., min	[H ₂ O ₂] =6 [H ₂ O ₂]:[PA-CTAB] = 12,1		[H ₂ O ₂] =8 [H ₂ O ₂]:[PA-CTAB] = 16,2		[H ₂ O ₂] =10 [H ₂ O ₂]:[PA-CTAB] = 20,2	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	29,4	83,6	31,9	82,3	45,3	74,3
20	28,8	84,4	28,8	84,0	44,3	75,4
40	28,1	84,4	26,3	85,4	32,8	81,4
60	27,5	84,7	25,6	85,7	31,4	82,2
90	27,5	84,7	26,3	85,4	32,8	81,4
Ads.CA	6,9	96,2	8,1	95,5	9,8	92,5

După cum rezultă din datele prezentate în Tabelele 4.2 și 4.3, concentrația minimă de compuși organici degradați depinde de concentrația inițială a colorantului și de concentrația peroxidului de hidrogen (adică, de raportul dintre aceste concentrații). Dacă la amestecul dat de colorant PA și surfactant cationic se mai adaugă și etilenglicol, atunci concentrația remanentă a compușilor organici se mărește (Tab.4.4).

Tabelul 4.4

Oxidarea fotocatalitică a sistemelor model ce conțin colorant reactiv (PA), surfactant cationic (CTAB) și polialcool (EGl); [PA]₀=200,0 mg/L; [CTAB]₀= 60,0 mg/L, [EGl]₀=60,0 mg/L, [TiO₂]₀=500,0 mg/L, pH=4,0, λ=365 nm

t.irad., min	[H ₂ O ₂]=6 [H ₂ O ₂]:[PA – CTAB]= 3,12		[H ₂ O ₂]=8 [H ₂ O ₂]:[PA – CTAB]= 4,16		[H ₂ O ₂]=10 [H ₂ O ₂]: [PA – CTAB] = 5,2	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	28,7	89,7	28,7	89,7	36,2	87,0
20	28,1	89,9	27,5	90,1	33,1	88,1
40	27,5	90,1	26,2	90,6	32,5	88,4
60	26,8	90,4	26,2	90,6	31,2	88,8
90	28,1	89,9	26,8	90,4	28,1	89,9
Ads.CA	13,7	95,1	16,2	94,2	23,12	91,7

Astfel, s-a constatat că raportul molar dintre concentrația peroxidului de hidrogen și concentrația compușilor organici din amestec este de 20-28:1 (pentru coloranți), de 12-20:1 (pentru amestecul de coloranți și surfactant) și de 3,0-5,0 (pentru amestecul de coloranți, surfactanți și etilenglicol). Aceasta se explică, probabil, prin conținutul diferit al carbonului organic din molecula compusului organic, pe de o parte, iar, pe de altă parte, prin stabilitatea chimică diferită a compușilor față de oxidanți. S-a observat că cu mărirea, în continuare, a concentrației peroxidului de hidrogen se mărește valoarea CCO a compușilor remanenți în soluția tratată. Aceasta are loc datorită excesului de peroxid care se oxidează și duce la mărirea valorii CCO.

Prin urmare, la utilizarea unui raport optim de peroxid, față de componenții organici din amestec, efectul de oxidare și de mineralizare se mărește până la 89,0-90,0%, iar valoarea concentrației remanente a compușilor organici degradați, exprimată în CCO, este în jur de 26,0-27,0 mgO/L, deci o valoare mai mare decât cea admisibilă. Compușii organici remanenți, care rămân în soluție după procesul de

oxidare, sunt de diferită natură chimică și compoziția lor depinde de natura colorantului, a surfactantului și a polialcoolului, care se aplică în procesul de vopsire. Compoziția amestecului rezidual depinde de numărul de inele benzenice separate și condensate ce se conțin în structura compușilor utilizați, iar în rezultat se obțin compuși cu greutatea moleculară mai mică, cum ar fi fenoli și acizi bibazici, compuși condensați, a căror concentrație la fel trebuie diminuată, în continuare, cu ajutorul cărbunilor activi. În afară de aceasta, componența compușilor degradați și gradul lor de oxidare și de mineralizare depinde de natura colorantului (Tab.4.5).

Tabelul 4.5

Fotooxidarea catalitică a coloranților direcți (RAD, AAD și CD) și a colorantului reactiv (PA); [Col.]₀= 200,0 mg/L, [TiO₂]₀=500,0 mg/L, [H₂O₂]₀=3x10⁻³ M, pH=3,5-4,0, λ=365 nm

t.irad., min	RAD		AAD		CD		PA	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	35,0	80,0	54,3	64,9	59,3	73,0	22,5	85,9
20	30,0	82,8	45,6	70,5	56,2	74,4	20,0	97,5
40	30,0	82,8	40,6	73,7	56,2	74,4	17,5	89,1
60	29,3	83,2	40,6	73,7	53,7	75,5	15,1	90,2
90	28,7	83,5	34,3	77,8	49,7	77,4	13,6	92,3

După cum rezultă din datele prezentate în Tabelul 4.5, cel mai eficient se degradează colorantul reactiv PA, apoi urmează colorantul direct RAD și mai puțin eficient se degradează coloranții direcți AAD și CD. Structura chimică a acestor molecule de coloranți se deosebesc între ele atât prin numărul de inele benzenice din compoziția lor, cât și prin numărul și natura substituenților din aceste inele, ceea ce duce la o stabilitate diferită a lor și la un grad diferit de degradare sub acțiunea oxidanților.

Dacă însă în amestecul de colorant și surfactant se mai conține și polialcool (etilenglicolul), atunci compoziția compușilor remanenti este mai complicată și oxidarea se efectuează mai greu în funcție de compoziția surfactantului și a colorantului (Tab.4.6-4.8 și Fig.4.2).

Tabelul 4.6

Oxidarea fotocatalitică a sistemelor model
colorant reactiv–surfactant–poliacool; [PA]₀=200,0 mg/L, [Surf.]₀= 60,0 mg/L,
[EGI]₀=60,0 mg/L, [H₂O₂]₀=6x10⁻³ mol/L, [TiO₂]₀=500,0 mg/L,
pH=3,5-4,0, λ=365 nm

t.irad., min	PA–CTAB – EGI		PA – LSS – EGI		PA – CAPB – EGI		PA – cocomid DEA – EGI	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	28,7	89,7	30,0	91,2	25,0	90,0	27,5	91,7
20	28,1	89,9	30,0	91,2	26,2	89,5	28,7	91,3
40	27,5	90,1	29,4	91,4	26,2	89,5	29,4	91,1
60	26,8	90,4	29,4	91,4	26,2	89,5	28,1	91,48

Tabelul 4.7

Oxidarea fotocatalitică a sistemelor model
colorant direct – surfactant – poliacool; [RAD]₀=200,0 mg/L,
[Surf.]₀= 60,0 mg/L, [EGI]₀=60,0 mg/L, [H₂O₂]₀=8x10⁻³ mol/L, [TiO₂]₀=500,0
mg/L, pH=3,5-4,0, λ=365 nm

t.irad., min	RAD – CTAB – EGI		RAD – LSS – EGI		RAD – CAPB – EGI		RAD – cocomid DEA – EGI	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	40,0	89,3	55,6	87,7	60,6	79,1	55,6	86,5
20	35,0	90,7	45,6	89,9	45,6	84,3	52,5	87,3
40	62,5	83,4	47,5	89,5	71,9	75,2	70,6	82,9
60	61,25	83,7	56,8	87,4	51,9	82,1	65,6	84,1

După cum rezultă din datele experimentale prezentate în Tabelele 4.6-4.8, gradul de oxidare și de mineralizare depinde de natura surfactantului și a colorantului. Cel mai mare grad de mineralizare are loc în cazul coloranților PA și RAD și al surfactanților neionogeni și anionici, apoi urmează colorantul CD în amestec cu surfactanții neionogeni și cationici.

Tabelul 4.8

**Oxidarea fotocatalitică a sistemelor model
colorant direct – surfactant – poliacool; [RAD]₀=200,0 mg/L,
[Surf.]₀= 60,0 mg/L, [EGI]₀=60,0 mg/L, [H₂O₂]₀=8x10⁻³ mol/L,
[TiO₂]₀=500,0 mg/L, pH=3,5 -4,0, λ=365 nm**

t.irad., min	CD – CTAB – EGI		CD – LSS – EGI		CD – CAPB – EGI		CD - cocomid DEA – EGI	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	71,2	74,3	115,0	63,5	76,2	64,0	90,6	70,9
20	74,4	73,1	107,0	66,0	62,5	70,5	87,5	71,9
40	75,6	72,7	98,0	68,9	37,5	82,3	87,5	71,9
60	76,9	72,2	95,0	69,8	75,	64,3	86,9	72,2

De exemplu, gradul de oxidare și de mineralizare a coloranților PA și RAD în prezența surfactanților este mai mare decât al coloranților puri, iar al amestecului de colorant CD cu surfactanții studiați este mai mic decât al colorantului pur CD.

Asupra efectului de oxidare și de mineralizare influențează și concentrația dioxidului de titan, care este sub formă de pulbere.

Tabelul 4.9

**Fotooxidarea sistemului model ce conține colorant RAD în funcție de
concentrația inițială de dioxid de titan (IV);
[RAD]₀=100,0 mg/L, [H₂O₂]₀=3x10⁻³ mol/L, pH=3,5-4,0, λ=365 nm**

t.irad., min	[TiO ₂] ₀ = 125,0 mg/L		[TiO ₂] ₀ = 250,0 mg/L		[TiO ₂] ₀ = 500,0 mg/L		[TiO ₂] ₀ = 1000,0 mg/L	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	53,1	3,4	35,6	35,2	31,8	42,0	34,3	37,5
20	50,6	7,9	33,7	38,6	27,5	50,0	33,1	39,7
40	50,0	9,0	30,6	44,3	27,5	50,0	31,8	42,0
60	48,7	11,3	30,6	44,3	20,0	63,6	30,0	45,4
Ads.CA	16,2	70,4	12,5	77,2	8,7	84,1	21,2	61,3

Optimă s-a dovedit a fi concentrația dioxidului de titan de 500,0 mg/L (Tab.4.9). Aceasta se poate explica prin faptul că odată cu mărirea concentrației dioxidului de titan (mai mare de 500,0 mg/L) efectul oxidării și mineralizării moleculelor de colorant se micșorează, iar masele moleculare ale compușilor remanenți sunt mai mari, efectul de adsorbție a lor de către cărbunii activi este mai mic, iar în sistemele epurate se mărește valoarea CCO după adsorbție. Explicația este prin faptul că cu

mărirea concentrației dioxidului de titan se micșorează concentrația radicalilor OH (Tab.4.5, 4.6), care oxidează activ moleculele colorantului. Procesul are loc în felul următor: electronii de pe banda de valență, care trec pe banda de conductibilitate, sunt adsorbiți atât de moleculele de peroxid, care duc la formarea radicalilor OH (efectul pozitiv al procesului), cât și la adsorbția lor de către radicalii OH cu formarea ionilor de OH⁻ (efectul negativ al procesului), iar aceasta, la rândul său, duce la micșorarea concentrației radicalilor OH liberi și la micșorarea efectului de oxidare și de mineralizare.



În afară de concentrația radicalilor OH (care depinde de lungimea de undă, concentrația peroxidului și a dioxidului de titan), asupra efectului de mineralizare influențează și natura compusului organic din sistemul model (a colorantului, surfactantului și a compușilor hidroxilici). Din rezultatele prezentate în Tabelul 4.10 rezultă că la oxidarea fotocatalitică a fiecărui component separat ce intră în compoziția soluției model (a colorantului RAD, a surfactantului cationic (CTAB), valoarea CCO se micșorează diferit în funcție de timpul oxidării, însă la timpul de 60 de minute valorile practic devin egale, însă compoziția compușilor remanenți formați este diferită, fiindcă efectul de adsorbție a lor de către cărbunii activi este diferit. Dacă concentrația compușilor remanenți după oxidarea moleculelor de colorant RAD și surfactant CTAB și după adsorbția lor de către cărbunii activi se micșorează până la normele admisibile, atunci concentrația compușilor remanenți după oxidarea moleculelor de etilenglicol și adsorbția lor de către cărbunii activi este mai mare decât cea admisibilă. Aceasta indică la natura diferită a compușilor remanenți care se obțin în rezultatul oxidării moleculelor indicate. Din literatura științifică /9/ se cunoaște că la oxidarea moleculelor de etilenglicol se obțin molecule de acid oxalic, care se adsorb mai greu de către cărbunii activi, ceea ce duce la mărirea concentrației remanente a amestecului de compuși organici degradați și la o epurare necompletă a soluțiilor studiate.

Tabelul 4.10

Diminuarea concentrației compușilor organici (CCO, mgO/L) din sisteme model la oxidarea fotocatalitică; [H₂O₂]₀=3x10⁻³ M, [TiO₂]₀=500,0 mg/L, pH=3,5-4,0, λ=365 nm

t.irad., min	[RAD] ₀ = 100,0 mg/L	[RAD] ₀ = 200,0 mg/L	[CTAB] ₀ = 40,0 mg/L	[CTAB] ₀ = 60,0 mg/L	[EGl] ₀ = 60,0 mg/L
10	31,8	35,0	20,6	26,8	20,6
20	27,5	30,0	21,8	24,3	20,0
40	27,5	30,0	21,2	26,2	19,3
60	20,0	29,3	18,7	26,2	18,7
Ads.CA	8,8	13,7	3,7	8,1	15,6

În continuare, pentru comparare, a fost studiat procesul de diminuare a concentrației colorantului activ PA, a amestecului de colorant activ PA cu surfactantul cationic și etilenglicolul din soluțiile model la oxidarea lor cu peroxid de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II) și TiO₂, și la iradierea cu raze UV.

Tabelul 4.11

**Influența catalizatorilor asupra procesului de oxidare
a colorantului reactiv PA; [PA]₀=100,0 mg/L, [TiO₂]₀=500,0 mg/L,
[Fe²⁺]₀=3x10⁻³ mol/L, λ=365 nm**

t.oxid., min	[H ₂ O ₂] ₀ =2x10 ⁻³ mol/L		[H ₂ O ₂] ₀ =4 x10 ⁻³ mol/L		[H ₂ O ₂] ₀ =5x10 ⁻³ mol/L	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
Oxidarea catalitică Fenton, pH=2,0-2,5						
10	6,3	92,2	3,8	95,3	6,3	92,2
20	4,4	94,5	2,5	96,9	3,1	96,1
40	3,9	95,2	1,3	98,4	2,5	96,9
60	2,5	96,9	0,6	99,2	2,5	96,9
Oxidarea fotocatalitică fotoFenton, pH=2,0-2,5						
10	6,3	92,2	1,9	97,7	6,3	92,2
20	4,4	94,5	0,6	99,2	4,4	94,5
40	3,2	96,1	0,6	99,2	3,1	96,1
60	1,9	97,7	0,6	99,2	1,9	97,6
Oxidarea fotocatalitică cu TiO₂, pH=3,5-4,0						
10	17,5	78,1	15,6	81,1	22,5	71,8
20	16,3	79,7	14,4	82,0	20,6	74,2
40	15,0	81,2	13,1	83,6	19,3	75,7
60	14,4	82,0	12,5	84,3	17,5	78,1

După cum rezultă din datele prezentate în Tabelul 4.11, procesul de oxidare și de mineralizare are loc atât la oxidarea cu peroxid de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II), cât și la iradierea cu raze UV în prezența ionilor de fier (II) sau a dioxidului de titan. Însă, cel mai eficient procesul de oxidare și de mineralizare se realizează cu reagentul fotoFenton, unde concentrația radicalilor OH este mai mare, datorită mecanismului indicat mai sus (ecuațiile (4.1) -(4.6)). Cu reagentul Fenton și fotoFenton, diminuarea concentrației colorantului PA are loc în primele 10 minute

și concentrația remanentă a compușilor degradați se încadrează în limitele admisibile. La oxidarea soluției model, care conține colorantul PA și peroxid de hidrogen, catalizat de dioxidul de titan la iradierea cu raze UV, efectul degradării și mineralizării la fel depinde de timpul oxidării fotocatalitice, însă și la o oxidare timp de 60 de minute concentrația remanentă a compușilor degradați este mai mare decât cea admisibilă. Concentrația optimă a peroxidului de hidrogen s-a dovedit a fi de 4×10^{-3} mol/L.

Prin urmare, soluțiile model, care conțin colorantul reactiv PA, pot fi epurate prin oxidarea lor fotocatalitică cu peroxid de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II) și la iradierea cu raze UV.

În continuare, a fost studiat procesul de diminuare a concentrației amestecului de colorant PA și surfactant cationic (CTAB) la oxidarea sistemelor în aceleași condiții. Rezultatele sunt prezentate în Tabelele 4.12, 4.13.

Tabelul 4.12

Influența catalizatorilor asupra procesului de oxidare fotocatalitică a colorantului reactiv PA și a surfactantului cationic; $[PA]_0=100,0$ mg/L, $[CTAB]_0=60,0$ mg/L, $[TiO_2]_0=500,0$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=4-6 \times 10^{-4}$ M, $\lambda=365$ nm

t.oxid., min	$[H_2O_2]_0=4 \times 10^{-3}M$		$[H_2O_2]_0=5 \times 10^{-3}M$		$[H_2O_2]_0=6 \times 10^{-3}M$	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
Oxidarea fotocatalitică fotoFenton, pH=2,0-2,5						
10	16,3	87,0	13,8	89,0	11,3	91,0
20	15,0	88,0	12,5	90,0	9,4	92,5
40	12,5	90,0	10,0	92,0	8,8	93,0
60	11,3	91,0	7,5	16,3	7,5	94,0
90	11,3	91,0	6,3	95,0	6,3	95,0
Ads.CA	7,5	94,0	4,4	96,5	4,4	96,5
Oxidarea fotocatalitică cu TiO₂, pH=3,5-4,0						
10	45,6	63,5	23,1	81,5	20,0	84,0
20	41,3	67,0	20,0	84,0	18,1	85,5
40	33,2	73,5	18,1	85,5	18,1	85,5
60	29,4	76,5	18,8	85,0	17,5	86,0
90	29,4	76,5	18,1	85,5	16,9	86,5
Ads.CA	11,2	91,0	8,1	93,5	5,6	95,5

Tabelul 4.13

Oxidarea fotocatalitică a sistemului model ce conține colorant reactiv PA și surfactant cationic CTAB; $[PA]_0=200,0$ mg/L, $[CTAB]_0=60,0$ mg/L, $[TiO_2]_0=500,0$ mg/L, $[Fe^{2+}]_0=4 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ M, $\lambda=365$ nm

t.oxid., min	$[H_2O_2]_0=6 \cdot 10^{-3}$ M		$[H_2O_2]_0=8 \cdot 10^{-3}$ M		$[H_2O_2]_0=1 \cdot 10^{-2}$ M	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
Oxidarea fotocatalitică fotoFenton, pH=2,0-2,5						
10	33,8	81,2	37,5	79,2	37,5	79,2
20	19,4	89,2	17,5	90,8	25,6	85,7
40	15,0	91,6	13,8	92,3	19,4	89,2
60	12,5	93,0	11,9	93,4	17,5	90,8
90	10,6	94,1	10,6	94,1	13,8	92,3
Ads.CA	3,8	97,9	6,9	96,2	8,1	95,5
Oxidarea fotocatalitică cu TiO₂, pH=3,5-4,0						
10	29,4	83,6	31,9	82,3	45,3	74,3
20	28,8	84,4	28,8	84,0	44,3	75,4
40	28,1	84,4	26,2	85,4	32,8	81,4
60	27,5	84,7	25,6	85,7	31,4	82,2
90	27,5	84,7	26,3	85,4	32,8	81,4
Ads.CA	6,9	96,2	8,1	95,5	9,8	92,5

După cum rezultă din datele prezentate în Tabelele 4.12 și 4.13, diminuarea concentrației amestecului de colorant PA și de surfactant cationic are loc mai eficient la oxidarea lor fotocatalitică cu peroxid de hidrogen $[H_2O_2] = 6 \cdot 10^{-3}$ mol/L catalizat de ionii de fier (II) timp de 40 de minute.

La oxidarea aceluiași amestec în prezența catalizatorului de dioxid de titan procesul de oxidare și de degradare se realizează mai greu. La oxidarea/mineralizarea timp de 60 de minute, concentrația remanentă a compușilor degradați este mai mare decât cea admisibilă și ea poate fi micșorată până la normele admisibile prin adsorbția acestor compuși de către cărbunii activi. Însă, spre deosebire de sistemele model care conțin numai colorant activ PA, soluțiile care mai conțin și surfactant cationic se oxidează și degradează cu mult mai greu și pot fi epurate numai prin combinarea metodelor de oxidare și de adsorbție a compușilor

oxidați pe suprafața cărbunilor activi. Dacă însă în compoziția sistemelor model se mai conțin și polialcooli (ca etilenglicolul), atunci oxidarea acestui amestec de compuși organici la fel depinde de concentrația colorantului, a surfactantului și a etilenglicolului. În acest caz, procesul de degradare și de mineralizare se realizează cu mult mai greu și concentrația compușilor degradați este cu mult mai mare decât în cazul amestecului ce conține colorant PA și surfactant cationic. Compușii remanenți se adsorb de către cărbunii activi mai puțin eficient (Tab.1 Anexă și Tab.4.14) și soluțiile nu se epurează.

Tabelul 4.14

Oxidarea fotocatalitică a sistemului model ce conține colorant reactiv- surfactant cationic - polialcool;
[PA]₀=200,0 mg/L, [CTAB]₀=60,0 mg/L, [EGl]₀=60,0 mg/L,
[Fe²⁺]₀=6x10⁻⁴ M, [TiO₂]₀= 500,0 mg/L, λ=365 nm

t.oxid., min	[H ₂ O ₂] ₀ =6x10 ⁻³ M		[H ₂ O ₂] ₀ =8 x10 ⁻³ M		[H ₂ O ₂] ₀ =1x10 ⁻² M	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %
Oxidarea fotocatalitică fotoFenton, pH=2,0-2,5						
10	41,9	85,0	41,2	85,2	45,0	83,9
20	42,5	84,8	38,1	86,3	43,1	84,6
40	43,1	84,6	30,6	89,0	41,2	85,2
60	40,0	85,4	28,7	89,7	40,6	85,4
90	37,5	86,6	18,1	93,5	38,1	86,3
Ads.CA	11,2	95,9	8,12	97,0	10,6	96,2
Oxidarea fotocatalitică cu TiO₂, pH=3,5-4,0						
10	28,8	89,7	28,8	89,7	36,2	87,0
20	28,1	89,9	27,5	90,1	33,1	88,1
40	27,5	90,1	26,3	90,6	32,5	88,4
60	26,9	90,4	26,3	90,6	31,2	88,8
90	28,1	89,9	26,9	90,4	28,1	89,9
Ads.CA	13,7	95,1	16,2	94,2	23,12	91,7

Soluțiile model, care conțin amestec de colorant PA (cu concentrația de 200,0 mg/L), surfactant cationic (cu concentrația de 60,0 mg/L) și etilenglicol (cu concentrația de 60,0 mg/L) și cu valoarea totală a CCOiniț. =280,0 mgO/L pot fi epurate prin combinarea metodei de oxidare fotocatalitică cu peroxid de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II) timp de 90 de minute în combinație cu adsorbția pe cărbune activ a compușilor degradați. Gradul de degradare și de mineralizare depinde și de natura surfactantului, care are structură chimică diferită, în funcție de clasa din care face parte (Tab.4.15).

Tabelul 4.15

Oxidarea fotocatalitică a sistemului model ce conține colorant – surfactant - polialcool; [PA]₀=200,0 mg/L, [Surf.]₀=60,0 mg/L, [EGI]₀=60,0 mg/L, [H₂O₂]₀=6x10⁻³ mol/L, [TiO₂]₀ = 500,0 mg/L, pH=3,5-4,0, λ=365 nm

t.irad., min	PA – CTAB – EGI		PA – LSS – EGI		PA – CAPB–EGI		PA – cocomid DEA – EGI	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %
2	28,8	89,7	26,4	90,8	31,3	88,7	29,4	91,1
5	28,8	89,7	39,1	91,0	27,4	89,2	29,4	91,4
10	28,8	89,7	30,0	91,2	25,0	90,0	27,5	91,7
20	28,1	89,9	30,0	91,2	26,3	89,5	28,8	91,3
40	27,5	90,2	29,4	91,4	26,3	89,5	29,4	91,1
60	26,9	90,4	29,4	91,4	26,3	89,5	28,1	91,4

Din datele prezentate în Tabelul 4.15 rezultă că la condiții optime se oxidează și se mineralizează cel mai eficient amestecul de compuși organici în prezența surfactantului anionic și neionogen, apoi urmează surfactantul cationic. Cel mai greu se oxidează sistemul care are în compoziția sa surfactant amfoter.

Pentru comparație a fost cercetat și procesul de oxidare a compușilor organici din soluția model la tratarea lor fotocatalitică cu dioxid de titan în prezența și în lipsa peroxidului de hidrogen.

Tabelul 4.16

Diminuarea concentrației compușilor organici prin fotooxidare cu $\text{TiO}_2\text{-UV}$;
 $[\text{Col.}]_0=200,0 \text{ mg/L}$, $[\text{CTAB}]_0=60,0 \text{ mg/L}$, $[\text{EGl}]_0=60,0 \text{ mg/L}$,
 $[\text{TiO}_2]_0 = 500,0 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=3,5\text{-}4,0$, $\lambda=365 \text{ nm}$

t.irad., min	$[\text{H}_2\text{O}_2]= 8 \times 10^{-3} \text{ M}$		$\text{H}_2\text{O}_2]=0 \text{ M}$		$[\text{H}_2\text{O}_2]= 8 \times 10^{-3} \text{ M}$		$[\text{H}_2\text{O}_2] =0 \text{ M}$	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %
	PA				CD			
10	22,5	76,3	20,0	78,9	68,7	68,7	39,4	82,1
20	20,0	78,9	18,7	80,3	53,1	75,8	36,2	83,6
40	17,5	81,6	18,1	80,9	50,0	77,3	31,2	85,8
60	15,6	83,5	18,1	80,9	46,2	79,0	31,9	85,5
Ads. CA	1,9	98,1	0,6	99,3	36,2	83,5	19,4	91,2
	PA – CTAB				CD – CTAB			
10	31,9	80,3	25,0	81,1	33,1	83,4	17,5	91,2
20	28,7	84,0	23,1	87,1	31,2	84,4	16,9	91,6
40	26,2	85,4	22,5	87,5	30,6	84,7	14,4	92,8
60	25,6	85,7	23,1	87,1	20,6	89,9	13,1	93,4
Ads. CA	8,1	95,5	5,6	96,9	13,1	93,4	9,6	95,2
	PA – CTAB – EGI				CD – CTAB – EGI			
10	33,7	87,9	28,7	89,7	71,8	74,0	46,2	85,3
20	31,2	88,9	23,7	91,5	71,8	74,0	36,7	88,7
40	28,7	89,7	23,7	91,5	66,9	75,0	33,1	89,4
60	28,1	90,0	22,5	92,0	62,5	77,4	30,6	90,3
Ads. CA	9,4	96,6	8,1	97,1	21,2	92,2	13,1	95,8

Tabelul 4.17

Oxidarea fotocatalitică a sistemului model ce conține colorant direct -surfactant - polialcool; $[CD]_0=200,0$ mg/L, $[Surf.]_0=60,0$ mg/L, $[EGl]_0=60,0$ mg/L, $[TiO_2]_0 = 500,0$ mg/L, $pH=3,5-4,0$, $\lambda=365$ nm

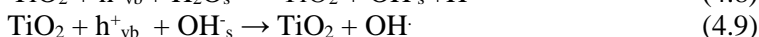
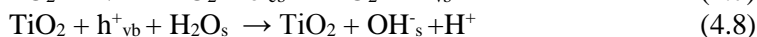
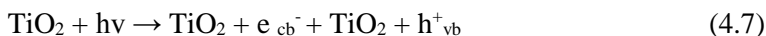
t. irad., min	$[H_2O_2]= 8 \times 10^{-3}$ M		$H_2O_2=0$ M		$[H_2O_2]= 8 \times 10^{-3}$ M		$[H_2O_2]=0$ M	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %
	CD				CD – cocomid DEA			
10	68,7	68,7	39,4	82,1	62,5	83,1	34,4	90,7
20	53,1	75,8	36,2	83,6	61,2	83,4	32,5	91,2
40	50,0	77,3	31,2	85,8	58,2	84,1	32,5	91,2
60	46,2	79,0	31,9	85,5	51,2	86,1	31,2	91,5
Ads.CA	36,2	83,5	19,4	91,2	41,0	88,7	29,3	93,4
	CD – CTAB				CD – LSS			
10	33,1	57,5	80,8	51,8	57,5	80,8	51,8	82,7
20	31,2	55,0	81,7	50,6	55,0	81,7	50,6	83,1
40	30,6	53,1	82,3	50,6	53,1	82,3	50,6	83,1
60	20,6	51,8	82,7	48,7	51,8	82,7	48,7	83,7
Ads. CA	13,1	5,6	98,1	23,7	5,6	98,1	23,7	92,1
	CD – CTAB – EGI				CD – LSS – EGI			
10	71,8	74,0	46,2	85,3	115,0	63,5	108,1	65,7
20	71,8	74,0	36,7	88,7	107,0	66,0	106,2	66,3
40	66,9	75,0	33,1	89,4	98,0	68,9	100,0	68,2
60	62,5	77,4	30,6	90,3	95,0	69,8	94,3	70,0
Ads. CA	21,2	92,2	13,1	95,8	28,1	91,1	31,2	90,0

După cum rezultă din datele prezentate în Tabelele 4.16 și 4.17, gradul de oxidare și de mineralizare a ambilor coloranți, precum și a amestecurilor acestor compuși cu surfactant și etilenglicol, se mărește odată cu mărirea timpului de oxidare, atât în prezența peroxidului de hidrogen, cât și în lipsa lui, la tratarea soluțiilor în prezența catalizatorului de dioxid de titan și la iradierea cu raze UV.

În lipsa peroxidului de hidrogen gradul de oxidare și de mineralizare este mai mare pentru toate sistemele studiate. Însă, după 60 de minute de oxidare gradul de

mineralizare a soluțiilor, care conțin colorantul PA, este mai mare decât în cazul colorantului CD, iar la adsorbția compușilor degradați de către cărbunii activi se atinge concentrația admisibilă, în cazul colorantului PA. În cazul colorantului CD, aceste concentrații ale compușilor degradați sunt mai mari decât cea a valorilor admisibile, chiar și după adsorbția lor de către cărbunii activi. Prin urmare, după cum a fost menționat și mai sus, concentrația compușilor degradați și structura lor depinde în mare măsură de structura chimică a coloranților și a compușilor auxiliari, aplicați la vopsirea țesăturilor.

Mărirea gradului de oxidare și de mineralizare se explică prin faptul că la iradierea cu raze UV a dioxidului de titan are loc formarea radicalilor OH din moleculele de apă după următorul mecanism:



Viteza procesului de formare a radicalilor depinde de intensitatea iradierii, lungimea de undă, concentrația dioxidului de titan, timpul de oxidare și de prezența în soluție a acceptorilor de electroni de pe banda de conducere a dioxidului de titan. În prezența peroxidului de hidrogen formarea radicalilor liberi are loc la descompunerea moleculelor de peroxid cu ajutorul catalizatorului de dioxid de titan (ecuația (4.10)), însă o parte din radicalii formați se transformă în ioni de OH⁻ și aceasta duce la micșorarea concentrației lor, iar, pe de altă parte, excesul de radicali OH duce la recombinarea lor cu formarea din nou a moleculelor de peroxid:



Rezultatele prezentate au demonstrat că timp de 60 de minute amestecul de compuși organici se oxidează și se mineralizează mai eficient la fotocataliza apei în prezența dioxidului de titan la lungimea de undă de 365 nm, în comparație cu oxidarea acestor compuși la fotocataliza cu peroxid de hidrogen în prezența dioxidului de titan sau a ionilor de fier (II), la aceeași lungime de undă.

Prin urmare, aplicarea dioxidului de titan în calitate de catalizator pentru descompunerea peroxidului de hidrogen are avantaje în comparație cu ionii de fier (II), și anume:

- nu se consumă peroxidul de hidrogen în calitate de oxidant, fiindcă radicalii OH se obțin din moleculele de apă;
- în soluțiile tratate nu se formează exces de radicali OH;
- nu se formează ioni de fier (III), care se cer înlăturați.

4.2. Procese de oxidare electrochimică a coloranților, surfactanților și a etilenglicolului prin utilizarea pulberii de dioxid de titan

A fost studiat procesul de oxidare fotocatalitică a coloranților în amestec cu surfactanții, în celula cu anodi insolubili, la trecerea curentului electric de 0,4 A. Drept catalizator a fost utilizat dioxidul de titan sub formă de pulbere. Scopul fotooxidării pe cale electrochimică este de a mări rata de oxidare (Gr.min., %). Aceasta se explică prin faptul că în timpul procesului de electroliză a apei are loc eliminarea oxigenului la anod. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 4.18 și în Tabelul 2 din Anexă.

Tabelul 4.18

Diminuarea concentrației compușilor organici din sisteme model colorant – surfactant cationic prin metode fotochimice și electrofotochimice;

[PA]₀=200,0 mg/L, [CTAB]₀=60,0 mg/L, I=0,4,

[Fe²⁺]₀=8x10⁻⁴ M, [H₂O₂]₀=8x10⁻³ M, [TiO₂ pulbere]₀=500,0 mg/L, λ=365 nm

t.irad., min	Oxidare chimică PA – CTAB				Oxidare electrochimică PA – CTAB			
	Fenton – UV		TiO ₂ –UV		Fenton – UV		TiO ₂ – UV	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %
10	37,5	79,2	31,9	82,3	40,6	77,4	15,0	91,7
20	17,5	90,3	28,8	84,0	33,8	81,2	12,5	93,0
40	13,8	92,4	26,3	85,4	21,9	87,8	11,3	93,0
60	11,9	93,4	25,6	85,7	16,3	90,9	10,0	94,4
Ads.CA	6,8	96,2	8,1	95,4	2,5	98,6	0,6	96,2

După cum rezultă din datele experimentale, Gr.min. în procesul de oxidare și de mineralizare a amestecului de colorant PA și de surfactant cationic este cu mult mai mare (94,4-98,0%) la tratarea soluțiilor în celula electrochimică decât în lipsa curentului electric (gradul fiind de 86,0%). Gradul de mineralizare fiind mai avansat, duce la o micșorare mai mare a valorii CCO, pe de o parte, iar, pe de altă parte, și la o micșorare mai mare a valorii CCO, după adsorbția compușilor degradați de către cărbunii activi.

Tabelul 4.19

Diminuarea concentrației compușilor organici din sisteme model
 prin metode fofochimice și electrofotochimice;
 $[PA]_0=200,0$ mg/L, $[CTAB]_0=60,0$ mg/L, $[EGI]_0=60,0$ mg/L,
 $[TiO_2 \text{ pulbere}]_0=500,0$ mg/L, $[H_2O_2]_0=8 \times 10^{-3}$ mol/L, $\lambda=365$ nm

t.irad., min/ prezența oxidantului	10		20		60		Ads.CA	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %
	PA							
- H ₂ O ₂	23,8	75,0	23,1	75,7	21,9	76,9	0,6	99,3
+ H ₂ O ₂	22,5	76,3	22,5	76,3	22,5	76,3	1,9	98,0
	PA – CTAB							
- H ₂ O ₂	16,9	90,6	14,4	92,0	12,5	93,1	2,5	98,6
+ H ₂ O ₂	15,0	91,6	12,5	93,0	10,0	94,4	0,6	99,6
	PA – CTAB – EGI							
- H ₂ O ₂	15,6	94,4	13,8	95,1	12,5	95,5	13,8	95,1
+ H ₂ O ₂	36,9	86,8	15,6	94,4	14,4	94,9	15,6	94,4
	<i>Notă: '- H₂O₂' sistemul este oxidat fără peroxid de hidrogen, '+ H₂O₂' sistemul este oxidat cu peroxid de hidrogen</i>							

În rezultatul cercetărilor științifice s-a stabilit (Tab.4.19) că cu mărirea concentrației compușilor organici din amestec (a colorantului, a surfactantului și a etilenglicolului) efectul diminuării concentrației acestor compuși se mărește și se mărește și concentrația remanentă a compușilor degradați, care deja sunt adsorbiți mai greu de către cărbunii activi și soluțiile nu se mai epurează până la normele sanitare.

Mărirea timpului de oxidare și tratare electrochimică duce la mărirea efectului de oxidare și de mineralizare a compușilor organici. Cel mai intens se oxidează moleculele compușilor organici în primele 20-60 de minute, iar în continuare procesul de oxidare decurge mai lent și efectul de degradare se schimbă neesențial, în schimb se obțin compuși remanenți cu mase moleculare mai mici, care sunt adsorbiți mai eficient de către cărbunii activi.

Din cercetările efectuate s-a obținut că în rezultatul oxidării fotocatalitice concentrația compușilor organici din soluțiile model se micșorează datorită oxidării moleculelor de coloranți, surfactanți și etilenglicol cu ajutorul radicalilor OH (care se obțin la descompunerea fotocatalitică a peroxidului de hidrogen în prezența

catalizatorului dioxid de titan) până la compuși organici mai simpli (alcooli, cetone, acizi organici), iar o parte din ei se oxidează până la dioxid de carbon și apă, adică se mineralizează. Astfel, valoarea CCO rem. se micșorează și, la rândul său, se micșorează și concentrația totală a compușilor organici, ceea ce duce la epurarea soluțiilor în rezultatul iradierii cu raze UV la lungimea de undă de 365 nm.

În rezultatul cercetărilor s-a stabilit că gradul de oxidare și de mineralizare depinde, pe de o parte, de concentrația radicalilor OH, care, la rândul său, depinde de concentrația de peroxid de hidrogen, dioxid de titan și de lungimea de undă, iar, pe de altă parte, de concentrația componentelor organici din amestec și timpul de oxidare. Cu mărirea concentrației peroxidului și a dioxidului de titan, gradul de mineralizare se mărește până la o valoare optimă, care depinde de raportul dintre concentrația peroxidului și a componentelor organici. Însă, concentrația radicalilor OH la aceeași concentrație a peroxidului poate fi diferită din motivul că electronii, care trec de pe banda de valență a dioxidului de titan pe banda de conducere a lui, sunt acceptați atât de moleculele de peroxid, care duc la formarea radicalilor OH (efectul pozitiv al procesului), cât și la adsorbția lor de către radicalii OH cu formarea ionilor de OH⁻ (efectul negativ al procesului) și aceasta duce la micșorarea concentrației radicalilor OH liberi și la micșorarea efectului de oxidare și de mineralizare.

În afară de concentrația radicalilor OH, asupra efectului de mineralizare influențează și natura compusului organic din soluția model (a colorantului, surfactantului și a compușilor hidroxilici). Cercetările efectuate atestă că la oxidarea fotocatalitică a fiecărui component aparte din compoziția soluției model (a colorantului reactiv PA, a surfactantului cationic CTAB) valoarea CCOrem. se micșorează diferit, în funcție de timpul oxidării. La oxidarea timp de 60 de minute ele practic devin egale, însă compoziția compușilor remanenti formați este diferită, fiindcă efectul de adsorbție a lor de către cărbunii activi este diferit.

Tabelul 4.20

Diminuarea concentrației (CCO, mgO/L) surfactanților din sisteme model prin metoda electrofotochimică; [Surf.]₀= 60,0 mg/L, [TiO₂]₀= 500,0 mg/L, pH=3,5-4,0, I=0,4 A, λ=365 nm

t.irad., min	CTAB	LSS	CAPB	cocomid DEA
10	18,7	26,8	9,4	26,9
20	16,8	25,0	8,8	26,9
40	12,5	21,2	6,9	25,0
60	7,5	13,1	6,3	23,8
Ads.CA	0,6	0,6	0,6	1,3

Dacă concentrația compușilor remanenți după oxidarea moleculelor de colorant PA și de surfactant CTAB urmată de adsorbția lor de către cărbunii activi se micșorează până la normele admisibile, atunci concentrația compușilor remanenți după oxidarea moleculelor de etilenglicol și adsorbția lor de către cărbunii activi este mai mare decât cea admisibilă. Aceasta indică la natura diferită a compușilor remanenți, care se obține în rezultatul oxidării moleculelor indicate (Tab.4.20). Din literatura științifică /3/ se cunoaște că la oxidarea moleculelor de etilenglicol se obțin molecule de acid oxalic, care se adsorb mai greu de către cărbunii activi.

4.3. Fotodegradarea coloranților, surfactanților și a etilenglicolului prin utilizarea filmelor de dioxid de titan modificate cu ioni metalici

În continuare, au fost studiate procesul de diminuare a concentrației componentelor organici din soluțiile model și optimizarea procesului de oxidare fotocatalitică a amestecului de coloranți direcți și reactivi, surfactanți și etilenglicol cu peroxidul de hidrogen. În calitate de catalizator a fost folosit dioxidul de titan, modificat cu oxizi de zirconiu la iradierea cu raze UV în funcție de concentrația și natura coloranților, surfactanților, de concentrația peroxidului de hidrogen și de timpul de iradiere (Tab.4.21-4.23).

Tabelul 4.21

Diminuarea concentrației colorantului PA din sisteme model în prezența dioxidului de titan și dioxidului de titan modificat; $[PA]_0 = 60,0 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $pH = 3,5-4,0$, $I = 0,4 \text{ A}$, $\lambda = 365 \text{ nm}$

t.irad., min/ prezența oxidantului	10		20		60		Ads.CA	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %
	$[TiO_2 \text{ pulbere}]_0 = 500,0 \text{ mg/L}$							
- H_2O_2	20,0	79,0	18,8	80,2	18,1	80,9	0,6	99,3
+ H_2O_2	22,5	76,3	20,0	78,9	15,6	83,5	1,9	98,0
	$[TiO_2 \text{ pulbere}]_0 = 500,0 \text{ mg/L} + [ZrO_2 \text{ pulbere}]_0 = 100,0 \text{ mg/L}$							
- H_2O_2	24,4	74,3	23,8	75,0	24,4	74,3	2,6	97,3
+ H_2O_2	27,5	71,0	26,9	71,7	24,4	74,3	3,1	96,7
	$[TiO_{2Mn} \text{ pulbere}]_0 = 500,0 \text{ mg/L}$							
- H_2O_2	16,3	82,9	15,6	83,5	15,6	83,5	4,4	95,3
+ H_2O_2	15,6	83,5	15,0	84,2	15,6	83,5	4,4	95,3
	<i>Notă: '- H_2O_2' sistemul este oxidat fără peroxid de hidrogen, '+' H_2O_2' sistemul este oxidat cu peroxid de hidrogen</i>							

Tabelul 4.22

**Diminuarea concentrației compușilor organici
colorant – surfactant din sisteme model în prezența dioxidului de titan și
dioxidului de titan modificat; [PA]₀= 200,0 mg/L, [CTAB]₀=60,0 mg/L,
[H₂O₂]₀=8x10⁻³ mol/L, pH=3,5-4,0, I=0,4 A, λ=365 nm**

t.irad., min/ prezența oxidantului	10		20		60		Ads.CA	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %
	[TiO₂ pulbere]₀=500,0 mg/L							
- H ₂ O ₂	25,0	86,2	23,1	87,1	23,1	87,1	5,6	96,8
+ H ₂ O ₂	31,9	82,2	28,8	84,0	25,6	85,7	8,1	95,4
	[TiO₂ pulbere]₀=500,0 mg/L+[ZrO₂ pulbere]₀=100,0 mg/L							
- H ₂ O ₂	40,0	77,7	36,3	79,8	29,4	83,6	5,0	97,2
+ H ₂ O ₂	36,3	79,8	35,6	80,2	34,4	80,9	5,0	97,2
	[TiO₂Mn pulbere]₀=500,0 mg/L							
- H ₂ O ₂	36,9	79,5	37,5	79,1	39,4	78,1	8,8	95,1
+ H ₂ O ₂	36,3	79,8	36,3	79,8	35,0	80,5	5,6	96,8
<i>Notă: '- H₂O₂' sistemul este oxidat fără peroxid de hidrogen, '+ H₂O₂' sistemul este oxidat cu peroxid de hidrogen</i>								

Tabelul 4.23

Diminuarea concentrației (compușilor organici colorant – surfactant – etilenglicol din sisteme model în prezența dioxidului de titan și dioxidului de titan modificat; $[PA]_0 = 200,0 \text{ mg/L}$, $[CTAB]_0 = 60,0 \text{ mg/L}$, $[EGl]_0 = 60,0 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]_0 = 8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, $pH = 3,5-4,0$, $I = 0,4 \text{ A}$, $\lambda = 365 \text{ nm}$

t.irad., min/ prezența oxidantului	10		20		60		Ads.CA	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %
	$[TiO_2 \text{ pulbere}]_0 = 500,0 \text{ mg/L}$							
- H_2O_2	28,8	89,7	23,8	91,5	22,5	91,9	8,1	97,1
+ H_2O_2	33,8	87,9	31,3	88,8	28,1	89,9	9,4	96,6
	$[TiO_2 \text{ pulbere}]_0 = 500,0 \text{ mg/L} + [ZrO_2 \text{ pulbere}]_0 = 100,0 \text{ mg/L}$							
- H_2O_2	38,8	86,1	37,5	86,6	35,6	87,2	20,0	92,8
+ H_2O_2	36,3	87,0	35,6	87,2	34,4	87,7	17,5	93,7
	$[TiO_2Mn \text{ pulbere}]_0 = 500,0 \text{ mg/L}$							
- H_2O_2	36,3	87,0	35,0	87,5	35,0	87,5	31,9	88,6
+ H_2O_2	41,9	85,0	41,3	85,2	38,8	86,1	31,9	88,6
	<i>Notă: '- H_2O_2' sistemul este oxidat fără peroxid de hidrogen, '+ H_2O_2' sistemul este oxidat cu peroxid de hidrogen</i>							

Rezultatele obținute în urma cercetărilor, prezentate în Tabelele 4.21-4.23, denotă că la aplicarea catalizatorului dioxid de titan în amestec cu dioxid de zirconiu și a dioxidului de titan dopat cu mangan, gradul de oxidare și de mineralizare se micșorează atât pentru colorantul portocaliu activ cât și pentru amestecul colorantului PA cu surfactantul cationic și etilenglicolul. Aceasta se explică prin faptul că manganul nu are orbitali liberi pentru deplasarea electronului de valență de pe banda de valență pe banda de conducere, iar în cazul zirconiului această trecere este destul de mică și nu duce la activarea și formarea radicalilor OH din moleculele de apă la iradierea cu raze UV în prezența acestui catalizator. Astfel, cel mai activ s-a prezentat catalizatorul dioxid de titan fără adaosuri de alți oxizi.

4.4. Procese de oxidare/ mineralizare electrochimică a coloranților prin utilizarea electrozilor acoperiți cu dioxid de titan

Au fost studiate procesul de diminuare a concentrației componentelor organici din soluțiile model și optimizarea procesului de oxidare electrochimică a amestecului de coloranți direcți și reactivi, surfactanți și etilenglicol cu peroxidul de hidrogen, prin utilizarea electrozilor acoperiți cu dioxid de titan la iradierea cu raze UV în funcție de concentrația și natura coloranților și a surfactanților, concentrația peroxidului de hidrogen, timpul de oxidare fotocatalitică și de intensitatea curentului electric (Tab.4.24-4.26).

Tabelul 4.24

Diminuarea concentrației compușilor organici din sisteme model prin fotooxidare electrochimică; [CD]₀= 200,0 mg/L, [LSS]₀=60,0 mg/L, [EGI]₀=60,0 mg/L, [H₂O₂]₀=8x10⁻³ mol/L, pH=3,5-4,0, I=0,4 A, λ=365 nm

t.irad., min/ prezența oxidantului	10		20		60		Ads.CA	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %
	CD							
- H ₂ O ₂	51,9	76,4	51,3	76,7	37,5	82,9	36,3	83,5
+ H ₂ O ₂	56,3	74,4	53,8	75,6	43,8	80,1	36,3	83,5
	CD – LSS							
- H ₂ O ₂	61,2	79,6	56,3	81,3	46,9	84,4	22,5	92,5
+ H ₂ O ₂	60,0	80,0	50,0	83,3	36,3	87,9	15,6	94,8
	CD – LSS – EGI							
- H ₂ O ₂	29,4	90,7	25,6	91,9	21,3	93,3	9,4	97,0
+ H ₂ O ₂	45,0	85,7	41,3	86,9	34,4	89,1	10,6	96,6
<i>Notă: '- H₂O₂' sistemul este oxidat fără peroxid de hidrogen, '+ H₂O₂' sistemul este oxidat cu peroxid de hidrogen</i>								

Tabelul 4.25

Diminuarea concentrației compușilor organici din sisteme model în prezența curentului electric; $[PA]_0=200,0$ mg/L, $[CTAB]_0=60,0$ mg/L, $[EGI]_0=60,0$ mg/L, $[H_2O_2]_0=8 \times 10^{-3}$ mol/L, pH=3,5-4,0, I=0,4 A, $\lambda=365$ nm

t.irad., min/ prezența oxidantului	10		20		60		Ads.CA	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %
	PA							
- H ₂ O ₂	38,8	59,2	37,5	60,5	36,3	61,8	3,1	96,7
+ H ₂ O ₂	35,0	63,1	37,5	60,5	31,3	67,1	1,3	98,4
	PA – CTAB							
- H ₂ O ₂	41,3	77,1	39,4	78,1	25,6	85,7	3,1	98,2
+ H ₂ O ₂	28,1	84,4	26,3	85,4	13,8	92,4	2,5	98,6
	PA – CTAB – EGI							
- H ₂ O ₂	45,0	83,9	43,8	84,4	40,0	85,7	20,0	92,8
+ H ₂ O ₂	41,3	85,3	40,6	85,5	37,5	86,6	15,6	94,4
	<i>Notă: ‘- H₂O₂’ sistemul este oxidat fără peroxid de hidrogen, ‘+ H₂O₂’ sistemul este oxidat cu peroxid de hidrogen</i>							

Din datele prezentate în Tabelul 4.25 rezultă că în primele 10 minute de oxidare gradul de degradare a compușilor organici se mărește până la 62,0%, apoi la oxidarea, în continuare, până la 60 de minute gradul de degradare se mărește până la 86,0-87,0%. Însă, concentrația compușilor degradați poate fi micșorată până la cea admisibilă prin adsorbția lor de către cărbunii activi pentru soluțiile care conțin coloranți și surfactanți. Sistemele care conțin etilenglicol nu pot fi epurate nici prin adsorbție. La tratarea electrochimică, invers: în prezența peroxidului de hidrogen, gradul de degradare este mai mare, iar la utilizarea metodei fotocatalitice gradul de degradare a compușilor organici este mai mare în lipsa peroxidului de hidrogen și concentrația remanentă a compușilor degradați poate fi micșorată până la normele sanitare prin adsorbția lor de către cărbunii activi.

Comparând datele obținute prin oxidarea compușilor organici la iradierea cu raze UV în prezența catalizatorului dioxid de titan pulbere (Tab.4.19) și a dioxidului de titan depus pe suprafața anodului (Tab.4.25), se observă că la aplicarea catalizatorului sub formă de pulbere gradul de degradare este mai mare (95,0 %) în comparație cu dioxidul de titan depus pe suprafața electrodului (87,0%).

Aceasta se explică prin faptul că suprafața de contact este mai mare în cazul catalizatorului sub formă de pulbere. În acest caz, acceptorul de electroni de pe banda dioxidului de titan este oxigenul, care se elimină la anod și vine în contact cu pulberea dioxidului de titan din soluția supusă tratării electrochimice, iar în cazul dioxidului de titan depus pe suprafața anodului acceptorul de electroni este însuși anodul, iar oxigenul eliminat la anod participă într-o măsură mai mică la procesul de activare a dioxidului de titan și suprafața de contact este mai mică.

A fost studiat și procesul de activare a dioxidului de titan cu ajutorul oxigenului eliminat prin schimbarea intensității curentului electric (Tab.4.26).

Tabelul 4.26

Diminuarea concentrației compușilor organici prin fotooxidare electrochimică; $[CD]_0=200,0$ mg/L, $[LSS]_0=60,0$ mg/L, $[Egl]_0=60,0$ mg/L, $[H_2O_2]=8 \times 10^{-3}$ mol/L, pH=3,5-4,0, $\lambda=365$ nm

t.irad., min	I=0,2 A		I=0,4 A		I=0,6 A	
	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %	CCOrem., mgO/L	Gr.min., %
10	98,1	68,8	45,0	85,7	79,3	74,8
20	87,5	72,2	41,2	86,9	62,5	80,1
40	78,1	75,2	37,5	88,1	42,5	86,5
60	63,7	79,7	34,3	89,0	39,3	87,5
Ads. CA	48,1	84,7	10,6	96,6	38,7	87,7

În urma cercetărilor efectuate s-a stabilit că efectul degradării și mineralizării depinde de natura acceptorului de electroni la aplicarea catalizatorului dioxid de titan. Cel mai eficient procesul de degradare și de mineralizare se realizează la aplicarea dioxidului de titan pulbere, tratat în celula electrochimică și la iradierea cu raze UV (Tab.3, Anexă).

Au fost studiate procesul de diminuare a concentrației componentelor organici din soluțiile model și optimizarea procesului de oxidare electrochimică a amestecului de coloranți direcți și activi, surfactanți și etilenglicol cu peroxid de hidrogen, prin utilizarea electrozilor acoperiți cu dioxid de titan la iradierea cu raze UV, în funcție de concentrația și natura coloranților și a surfactanților, concentrația peroxidului de hidrogen, timpul de oxidare fotocatalitică și de intensitatea curentului electric.

CAPITOLUL V. METODELE FIZICO-CHIMICE COMBINATE UTILIZATE LA EPURAREA POLUANȚILOR TEXTILI

5.1 Diminuarea concentrației coloranților, surfactanților și a etilenglicolului prin utilizarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică și fotocatalitică cu peroxid de hidrogen

A fost studiat procesul de diminuare a concentrației coloranților direcți, activi și a substanțelor surfactante în prezența etilenglicolului. La prima etapă de epurare a fost aplicat procesul de electroflotare (în celula cu anodi insolubili), la a doua etapă – oxidarea lor ulterioară (catalitică și fotocatalitică) cu peroxid de hidrogen, catalizat de raze UV și în prezența ionilor de fier (II) și a dioxidului de titan urmată de adsorbția compușilor degradați de către cărbunii activi. Procesul a fost studiat în funcție de concentrația inițială a compușilor organici, a peroxidului de hidrogen, de timpul tratării și de densitatea curentului electric.

În rezultatul cercetărilor s-a constatat că efectul diminuării concentrației compușilor organici din amestecul de colorant direct CD și surfactant anionic, de colorant activ PA și surfactant cationic depinde de timpul de electroflotare. Cu mărirea timpului de electroflotare de la 5 la 15 minute efectul înlăturării amestecului de colorant CD și de surfactant anionic se mărește de la 79,2% până la 94,4%, iar pentru amestecul de colorant activ PA și surfactant anionic efectul de înlăturare prin electroflotare se mărește de la 73,5% până la 80,28%, fiind mai mic în comparație cu efectul de înlăturare a amestecului de colorant CD și de surfactant anionic (Tab.5.1 și Fig.1, Anexă).

Efectul de înlăturare a amestecului de același colorant activ PA, dar cu surfactantul cationic, se schimbă neesențial în funcție de timpul de electroflotare (de la 74,6% până la 76,0%), iar dacă se schimbă natura colorantului activ (colorantul activ RA) în amestec cu același surfactant cationic, efectul de înlăturare a amestecului de compuși organici la fel nu se schimbă cu mărirea timpului de electroflotare (Fig.2, Anexă).

Aceasta se explică prin faptul că în soluțiile apoase coloranții direcți și activi formează particule asociate de diferite dimensiuni, care sunt dispersate și stabilizate de moleculele de surfactanți, formând particule cu diferite dimensiuni și diferită sarcină electrică, din care rezultă că sarcina electrică a particulei formate depinde în mare măsură de natura surfactantului și de natura colorantului.

Tabelul 5.1

Diminuarea concentrației compușilor organici din sisteme model ce conțin amestec de coloranți și surfactanți prin electroflotare și adsorbția ulterioară pe cărbuni activi; [Col.]₀=200,0mg/L, [Surf.]₀=60,0 mg/L, I=0,4 A

t., min	Electroflotare		Ads.CA	
	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
	CD – LSS			
5	62,5	79,2	21,3	92,9
10	28,8	89,6	21,3	92,9
15	16,9	94,4	21,3	92,9
	PA – CTAB			
5	45,6	74,6	7,5	95,8
10	44,4	75,3	6,9	96,2
15	43,1	76,0	6,3	96,5
	PA – LSS			
5	93,8	73,6	25,0	93,0
10	84,4	76,2	19,4	94,5
15	70,0	80,3	20,0	94,4
	RA – CTAB			
5	17,5	88,7	16,3	89,5
10	17,5	88,7	16,87	89,1
15	18,1	88,3	16,3	89,5

În rezultatul cercetărilor s-a stabilit că efectul de diminuare a concentrației amestecului de colorant și surfactant depinde de natura colorantului și de timpul de electroflotare. La adăugarea surfactanților în soluția ce conține colorant are loc dispersarea particulelor asociate de colorant. Efectul de dispersare este diferit și dimensiunile particulelor dispersate la fel se deosebesc datorită faptului că

particulele asociate de coloranți direcți au dimensiuni mai mari, iar particulele asociate de coloranți activi au dimensiuni mai mici, ceea ce duce la alipirea diferită a bulelor de gaze electrolitice. Gazele electrolitice care sunt eliminate în volumul de apă tratată duc la concentrarea diferită a particulelor de coloranți în stratul de spumă de la suprafața lichidului, de unde ele se înlătură. Astfel, se poate spune că particulele cu dimensiuni mai mari, care sunt stabilizate de moleculele de surfactant anionic, se electroflorează mai eficient. Prezența surfactantului anionic duce la mărirea efectului de înlăturare a compușilor organici, chiar și din amestecul de colorant activ PA și surfactant anionic, însă pentru același colorant PA în amestec cu surfactantul cationic efectul de înlăturare nu se schimbă odată cu creșterea timpului de electroflotare.

În continuare a fost studiat procesul de electroflotare a amestecului de coloranți și surfactanți în funcție de concentrația surfactantului (Tab.4, Anexă). Acest proces depinde atât de natura surfactantului, cât și de concentrația lui, fiindcă surfactantul se alipește de particulele de colorant cu partea hidrofilă, care depinde de structura ei, și de partea hidrofobă, care este îndreptată spre apă și duce la o alipire mai bună a bulelor de gaze electrolitice și, ca rezultat, la o îndepărtare mai bună a acestor particule asociate de colorant și de surfactant din soluția tratată în stratul de spumă. De aceea, efectul de electroflotare se mărește cu mărirea concentrației surfactantului, însă această mărire la fel depinde de natura colorantului și a surfactantului, și anume: pentru amestecul de colorant direct CD și surfactant anionic efectul de înlăturare se mărește cu 8,0% la mărirea concentrației surfactantului de la 20,0 mg/L până la 60,0 mg/L, iar pentru amestecul de colorant activ PA și surfactant cationic această mărire este de 5,0%.

Prin urmare, efectul înlăturării compușilor organici prin electroflotare din amestecurile de coloranți și surfactanți depinde de timpul de electroflotare, natura colorantului, a surfactantului și de concentrațiile inițiale ale acestora în sistemele studiate. S-a stabilit că efectul de înlăturare se mărește odată cu mărirea timpului de electroflotare, pentru amestecul de coloranți direcți și surfactanți anionici, iar pentru amestecul de coloranți activi și surfactanți cationici efectul de înlăturare practic nu se schimbă cu mărirea timpului de electroflotare. Efectul de înlăturare se mărește și cu mărirea concentrației surfactantului, însă această mărire la fel depinde de natura colorantului.

Efectul de electroflotare depinde și de prezența polialcoolilor. În prezența etilenglicolului efectul diminuării amestecului de colorant RA și PA și surfactant cationic practic nu se schimbă cu mărirea timpului de electroflotare de la 5 la 15 minute, însă concentrația compușilor organici este destul de mare și practic nu se schimbă (colorantul RA) sau se schimbă neesențial (PA) la adsorbția lor de către cărbunii activi, iar soluțiile nu se epurează până la normele sanitare (Tab.5.2).

Tabelul 5.2

Diminuarea concentrației compușilor organici din sistemul model care conține amestec de coloranți și surfactanți în prezența etilenglicolului prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție;
 $[\text{Col.}]_0=200,0 \text{ mg/L}$, $[\text{Surf.}]_0=60,0 \text{ mg/L}$, $[\text{EGL}]_0=60,0 \text{ mg/L}$, $I=0.4 \text{ A}$

t., min	Electroflotare		Ads.CA	
	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
	RA – CTAB – Egl			
5	18,8	94,4	21,3	93,7
10	18,8	94,4	21,3	93,7
15	18,1	94,6	21,9	93,5
	PA – CTAB– Egl			
5	30,6	89,1	27,5	90,2
10	29,4	89,5	26,3	90,6
15	28,1	90,0	25,0	91,1
	PA – LSS– Egl			
5	63,8	84,1	31,3	92,2
10	44,4	88,9	26,3	93,4
15	42,5	89,4	25,0	93,8

În acest caz, se constată că moleculele de etilenglicol au proprietăți hidrofile și, alipindu-se de suprafața particulelor asociate de coloranți și surfactanți, duc la micșorarea procesului de alipire a bulelor electrolitice de aceste particule asociate. Ca rezultat, efectul de ridicare și de înlăturare a particulelor asociate cu ajutorul bulelor de gaze electrolitice din timpul procesului de electroflotare se micșorează în cazul amestecului de coloranți direcți și surfactanți anionici și se mărește pentru amestecul de coloranți activi și surfactanți cationici. Prin urmare, se poate constata că în prezența surfactanților în amestecul de coloranți și surfactanți efectul de electroflotare și de înlăturare se mărește datorită proprietăților hidrofobe a surfactanților, iar în prezența polialcoolilor, care au proprietăți hidrofile, efectul de electroflotare se micșorează.

Însă, în rezultatul electroflotării amestecului de coloranți direcți și activi și de surfactanți în prezența etilenglicolului în soluția epurată nu se atinge concentrația limită admisibilă, prevăzută pentru deversarea compușilor organici (după valoarea CCO, aceasta este în jur de 5,0-8,0 mgO/L). De aceea, în continuare s-a efectuat procesul de oxidare catalitică a compușilor organici după procesul de electroflotare la a doua etapă de tratare.

Amestecurile de *colorant direct – surfactant anionic* și *colorant reactiv PA – surfactant cationic* în lipsa și în prezența etilenglicolului au fost supuse procesului de oxidare cu peroxid de hidrogen la iradierea și raze UV în prezența ionilor de fier (II) și a dioxidului de titan după procesul de electroflotare timp de 15 minute, iar componenții degradați au fost adsorbiți de către cărbunii activi.

Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul 5.3 și în Tabelul 5, Anexă.

Tabelul 5.3

**Diminuarea concentrației componentilor organici
prin combinarea metodelor fizico-chimice;
[PA]₀=200,0 mg/L, [CTAB]₀=60,0 mg/L, [EGL]₀=60,0 mg/L,
t. electrof. =15 min, I=0,4 A, [TiO₂]₀=500,0 mg/L, pH=3,5-4,0, λ=365 nm**

Epurare prin metode consecutive	PA – CTAB		PA – CTAB – EGL	
	CCOrem., mgO/L	E., %	CCOrem., mgO/L	E., %
Electroflotare	43,1	76,1	28,1	90,0
Oxidarea cu TiO₂	37,7	79,1	25,0	91,2
Ads.CA	5,6	96,9	15,6	94,4

În rezultatul cercetărilor s-a constatat că concentrația compușilor organici din amestecurile studiate nu se schimbă esențial în procesul de oxidare catalitică și nu depinde de natura catalizatorului.

În rezultatul oxidării fotocatalitice concentrația compușilor organici (coloranți, surfactanți și etilenglicol) din soluțiile model practic nu se micșorează. Adică, procesul de oxidare și, mai ales, acel de mineralizare este încetinit. Aceasta se poate explica prin stabilitatea mărită a particulelor asociate de coloranți cu surfactanții, iar cantitatea mare de bule de gaze electrolitice împiedică interacțiunea radicalilor OH cu compușii organici, astfel că în rezultatul procesului de oxidare fotocatalitică concentrația compușilor remanenti se micșorează cu câteva procente. Procedeele de oxidare nu scade eficiența de oxidare, însă are loc mărunțirea moleculelor, astfel încât aceste molecule cu mase moleculare mult mai mici se pot adsorbi pe suprafața cărbunelui activ.

Concentrația maximă admisibilă pentru compușii degradați se atinge după procesul de adsorbție pe cărbuni activi atât pentru amestecul de coloranți direcți și

surfactanți anionici, cât și pentru amestecul de coloranți reactivi și surfactanți cationici, care practic nu depinde de concentrația surfactantului din amestec. Însă, efectul de adsorbție al acestor compuși degradați este mai mic în amestecurile de colorant și surfactant în prezența etilenglicolului, care rămân după procesul de electroflotare și oxidare catalitică în soluția tratată. Aceasta se explică prin faptul că în procesul de oxidare fotocatalitică a compușilor organici din amestecul studiat se mărește concentrația compușilor degradați, care au o polaritate mai mare a moleculelor și procesul de adsorbție se micșorează, în comparație cu moleculele nedegradate ale acestor compuși din soluția inițială.

5.2. Studiul procesului de diminuare a concentrației coloranților, surfactanților și a etilenglicolului prin utilizarea metodelor de electroflotocoagulare, oxidare catalitică și fotocatalitică cu peroxid de hidrogen

A fost studiat procesul de diminuare a compușilor organici din soluțiile model, care conțin amestec de coloranți direcți, activi și surfactanți în lipsa și în prezența etilenglicolului, la tratarea lor cu coagulant de aluminiu și la electroflotarea particulelor formate, urmată de adsorbția compușilor remanenți de către cărbunii activi.

Au fost studiate procesele de electroflotocoagulare pentru sistemele care conțin amestec de colorant reactiv PA sau RA și surfactanți sau de colorant direct RD și surfactanți. Concentrația inițială a coloranților este de 200,0 mg/L, iar a surfactanților variază în limitele 20,0-60,0 mg/L. La adăugarea unor concentrații mici de ioni de aluminiu (5,4-10,8 mg/L) are loc, concomitent, procesul de coagulare a sistemelor studiate și electroflotarea particulelor asociate de colorant, surfactant, iar coagulantul împreună cu particulele asociate sunt ridicate la suprafață cu ajutorul gazelor electrolitice. Astfel, are loc procesul de înlăturare a compușilor organici. Efectul de înlăturare depinde de natura colorantului, a surfactantului și de concentrația lui. În limitele concentrației ionilor de aluminiu de la 5,4 mg/L până la 8,1 mg/L, efectul de înlăturare se schimbă neesențial, dar se mărește în prezența surfactantului cationic, apoi urmează surfactantul anionic, neionogen și amfoter. Aceasta se explică prin structura diferită a surfactanților, proprietățile lor hidrofobe diferite și sarcina electrică a anionilor lor din soluție. Efectul de înlăturare depinde și de concentrația surfactantului. Cu mărirea concentrației surfactantului, efectul de înlăturare se mărește. Însă, în toate cazurile cercetate, concentrația compușilor organici din soluțiile tratate prin metode de electroflotocoagulare este mai mare decât cea admisibilă și pentru micșorarea ei până la normele sanitare se efectuează adsorbția lor de către cărbunii activi (Tab.5.4).

Tabelul 5.4

Înlăturarea poluanților prin electroflotocoagulare și adsorbție pe cărbuni activi; $[\text{Col.}]_0=200,0 \text{ mg/L}$, $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]=0,5 \text{ M}$, $\text{pH}=6,5$

[Al ³⁺], mg/L	Electroflotocoagulare		Ads.CA		Mărirea, E
	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	
PA – LSS, [LSS]₀=20,0 mg/L					
5,4	25,0	83,9	3,1	97,9	14,0
PA – LSS, [LSS]₀=40,0 mg/L					
5,4	27,5	87,7	3,7	98,3	10,5
PA – LSS, [LSS]₀=60,0 mg/L					
2,7	31,2	89,9	4,3	98,5	8,6
5,4	35,0	88,7	4,3	98,5	9,8
10,8	31,2	89,9	5,6	98,1	9,2
RA – LSS, [LSS]₀=60,0 mg/L					
2,7	19,3	94,4	7,5	97,8	3,2
5,4	19,3	94,4	6,2	98,1	3,6
10,8	25,0	92,9	10,0	92,1	0,8
RAD – LSS, [LSS]₀=60,0 mg/L					
2,7	19,5	89,4	6,2	96,6	7,2
5,4	19,5	89,4	6,2	96,6	7,2
10,8	19,5	89,4	6,2	96,6	7,2
PA – CAPB, [CAPB]₀=60,0 mg/L					
5,4	38,1	73,7	2,5	98,2	14,3
PA – cocomid DEA, [cocomid DEA]₀=60,0 mg/L					
5,4	37,5	80,2	1,2	99,3	19,0
PA – CTAB, [CTAB]₀=60,0 mg/L					
5,4	13,1	91,2	1,8	98,7	7,4

Efectul de înlăturare a compușilor organici din soluțiile model în prezența etilenglicolului se micșorează pentru toți coloranții și surfactanții studiați și același efect se obține la mărirea concentrației ionilor de aluminiu cu 20,0-25,0%. Însă, spre deosebire de soluțiile care nu conțin etilenglicol, sistemele care au în compoziția lor etilenglicol nu pot fi epurate până la normele sanitare, fiindcă procesul de adsorbție a compușilor remanenți este foarte mic, în comparație cu adsorbția componentelor remanenți de colorant și surfactant. În prezența etilenglicolului adsorbția componentelor organici este destul de mică (2,0-3,0%), comparativ cu sistemele ce conțin surfactanți cationici (4,0-5,0%). Această adsorbție depinde și de natura colorantului. De exemplu, colorantul direct RD în prezența surfactantului cationic și a etilenglicolului se electrofrotează mai eficient decât coloranții activi PA și RA, însă adsorbția compușilor remanenți practic nu are loc. Prin urmare, procesul de adsorbție a compușilor remanenți de către cărbunii activi depinde de natura surfactantului și de natura colorantului. Cel mai eficient se adsorb compușii organici în prezența surfactantului cationic, față de cel anionic, iar dintre coloranți mai bine se adsorb colorantul reactiv PA, apoi RA și mai neeficient colorantul direct RD. Însă, în toate cazurile studiate, soluțiile care conțin amestec de coloranți activi și direcți și de surfactanți în prezența etilenglicolului, nu pot fi epurate până la normele sanitare (Tab.5.5).

Eficiența scăzută, în rezultatul procesului de electroflotocoagulare, la fel este cauzată de structura diferită a particulelor formate prin asocierea moleculelor de colorant, surfactant și etilenglicol, care duce la formarea particulelor cu diferite dimensiuni (aceasta se reflectă asupra procesului de electroflotocoagulare și adsorbție) și la apariția sarcinii electrice de diferită natură la aceste particule. Sarcina electrică are o influență mai mare asupra procesului de adsorbție a compușilor remanenți.

Pentru a explica, care din componentei din soluția model nu se adsorb de către cărbunii activi, au fost efectuate următoarele experiențe. A fost studiat procesul de înlăturare a etilenglicolului din soluțiile care conțin etilenglicol cu concentrația de 60,0 mg/L în procesul de electroflotocoagulare.

S-a constatat că înseși moleculele de etilenglicol, care rămân în soluție după procesul de electroflotocoagulare (se înlătură în urma acestui proces până la 68,0-69,0%), practic nu sunt adsorbite de către cărbunii activi. Comparând datele cu privire la concentrațiile remanente ale compușilor organici din soluțiile model, în lipsa și în prezența etilenglicolului, ajungem la concluzia că în soluțiile epurate care conțin etilenglicol concentrația remanentă se datorează moleculelor de etilenglicol, neabsorbite.

Tabelul 5.5

Înlăturarea poluanților colorant –surfactant –poliacool prin electroflotocoagulare urmată de adsorbția pe cărbuni activi;
 $[\text{Col.}]_0=200,0\text{mg/L}$, $[\text{Surf.}]_0=60,0\text{mg/L}$, $[\text{EGL}]_0=60,0\text{mg/L}$,
 $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]=0,5\text{M}$, $\text{pH}=6,5$

[Al ³⁺], mg/L	Electroflotocoagulare		Ads.CA		Mărirea, E
	CCOrem., mgO/L	E., %	CCOrem., mgO/L	E., %	
PA – LSS – Egl					
2,7	38,1	89,3	38,7	89,1	0,2
5,4	35,0	90,1	37,5	89,4	0,7
10,8	32,5	90,8	31,8	90,7	0,4
13,5	31,2	91,2	20,6	94,2	3,0
27,0	33,7	90,5	17,5	95,1	5,4
RA – LSS – Egl					
5,4	49,7	87,1	43,7	88,8	1,5
10,8	43,7	88,8	41,2	89,1	0,3
13,5	40,0	89,6	17,5	95,4	5,8
27,0	39,3	91,3	18,1	95,3	4,0
PA – CAPB – Egl					
5,4	25,6	92,3	18,7	94,4	2,1
10,8	25,0	92,5	18,1	94,6	2,1
16,2	24,3	92,7	18,7	94,4	1,7
27,0	25,0	92,5	18,7	94,4	1,9
RA – CAPB – Egl					
5,4	43,1	88,8	21,8	94,3	5,5
10,8	43,1	88,8	20,0	94,8	6,0
13,5	34,3	91,1	20,0	94,8	3,7
16,2	34,3	91,1	20,0	94,8	3,7
27,0	34,3	91,1	20,0	94,8	3,7

RD – CAPB – Egl					
2,7	26,8	96,6	25,6	96,8	0,1
5,4	33,7	95,7	28,1	96,3	0,6
10,8	38,7	95,1	41,8	93,7	0,6
Egl					
5,4	17,5	68,1	25,0	54,5	0,0
16,2	17,5	68,1	22,5	59,1	0,0
27,0	16,8	69,3	17,5	68,1	0,0
43,2	16,8	69,3	18,1	67,1	0,0

Pentru a micșora concentrația compușilor organici remanenți de după procesul de electroflotocoagulare a amestecului de coloranți, surfactanți și etilenglicol a fost efectuată oxidarea fotocatalitică. Acest procedeu are drept scop de a micșora concentrația lor și de a facilita procesul de adsorbție de către cărbunii activi (Tab.6, Anexa).

S-a stabilit că la efectuarea oxidării catalitice a moleculelor de colorant, surfactant și etilenglicol, procesul de adsorbție și de înlăturare a lor se schimbă neesențial și ei nu se înlătură din soluții până la normele sanitare.

În rezultatul cercetărilor s-a stabilit că la tratarea combinată prin aplicarea metodelor de electroflotare și adsorbție, coagulare și adsorbție, electroflotocoagulare și adsorbție și oxidare și adsorbție a soluțiilor care conțin amestec de coloranți textili și surfactanți, cel mai eficient ei se înlătură prin aplicarea metodei de electroflotocoagulare și prin adsorbția compușilor remanenți de către cărbuni activi. În acest caz, soluțiile se epurează până la normele sanitare în lipsa etilenglicolului, iar în prezența lui ele nu se epurează până la normele sanitare (Tab.5.6).

Tabelul 5.6

Diminuarea concentrației compușilor organici din amestecul ce conține colorant reactiv PA, surfactant cationic în lipsa și în prezența etilenglicolului în funcție de metoda de epurare G9; $[PA]_0=200,0$ mg/L, $[CTAB]_0=60,0$ mg/L, $[EGL]_0=60,0$ mg/L, $[Al_2(SO_4)_3]=0,1$ M, $I=0,4$ A, $\lambda=365$ nm

Metode de epurare	Metode de epurare utilizate la prima etapă		Ads. CA	
	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %/ Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
	PA – CTAB			
Electroflotare	37,7	79,1	5,6	96,9
Coagulare	16,8	89,8	4,2	97,4
Electrofloto-coagulare	13,1	91,3	1,8	98,8
Oxidare Fenton –UV	25,6	85,7	8,1	95,6
	PA – CTAB –Egl			
Electroflotare	25,0	91,1	15,6	94,4
Coagulare	43,1	87,1	16,9	95,0
Electrofloto-coagulare	24,4	92,7	18,8	94,4
Oxidare Fenton –UV	26,9	90,4	13,7	95,1

Prin urmare, prin aplicarea metodei combinate de electroflotocoagulare și adsorbție pe cărbuni activi se pot epura soluțiile care conțin numai amestec de coloranți și surfactanți, dar nu și cele care mai conțin în amestec și polialcool (etilenglicol).

5.3. Studiul procesului de diminuare a concentrației coloranților, surfactanților și a etilenglicolului prin utilizarea metodelor de coagulare, electroflotare, oxidare catalitică și fotocatalitică cu peroxid de hidrogen

A fost studiat procesul de diminuare a concentrației compușilor organici din sisteme ce conțin amestec de coloranți textili, surfactanți și polialcoolii (etilenglicol). Diminuarea concentrațiilor acestor compuși s-a realizat prin aplicarea combinată a metodelor de coagulare, electroflotare, oxidare fotocatalitică și de adsorbție pe cărbuni activi. La prima etapă au fost aplicate procesele nedistructive. Consecutivitatea etapelor depinde de natura coloranților și a surfactanților, de concentrația ionilor de aluminiu.

În rezultatul cercetărilor științifice s-a constatat că efectul diminuării concentrației compușilor organici din amestecurile studiate se intensifică și depinde atât de consecutivitatea metodelor de tratare, cât și de natura coloranților și a surfactanților.

S-a constatat că cel mai eficient se înlătură sistemul care se epurează prin următoarea serie de procedee: coagularea cu coagulant de aluminiu, electroflotarea, oxidarea fotocatalitică și adsorbția pe cărbuni activi. Atunci când sistemul conține *colorant – surfactant – etilenglicol*, procedeul de electroflotare revine pe primul loc, fiind urmat de coagulare, oxidarea fotocatalitică și adsorbția pe cărbuni activi. Efectul înlăturării componentelor organici după procesul de electroflotare și de coagulare este mai mic, însă după procesul de oxidare și de adsorbție ele se egalează. În toate amestecurile de coloranți reactivi PA și RA cu surfactanții menționați, cel mai eficient aceștia se înlătură la aplicarea metodelor de concentrare a lor prin coagulare și electroflotare, în cazul amestecului care conține colorantul reactiv PA.

Aceasta se explică prin faptul că la adăugarea surfactanților în sistemele modelate *colorant – surfactant – etilenglicol* are loc dispersarea particulelor asociate de colorant și se mărește stabilitatea lor datorită procesului de adsorbție a etilenglicolului pe particulele de colorant. Pentru concentrarea și înlăturarea acestor particule se aplică metode de coagulare, electroflotare. Procesul de coagulare cu coagulant de aluminiu are loc diferit, deoarece interacțiunea lui cu particulele de colorant atât direct, cât și reactiv, dispersate de către surfactant, are loc diferit. La coagulare coloranții direcți au proprietatea de a conglomeră în particule cu dimensiuni mai mari față de coloranții reactivi ale căror particule asociate au dimensiuni mai mici, iar efectul de dispersie este direct proporțional cu dimensiunile particulelor asociate. În rezultat, coagulantul de aluminiu le neutralizează și sedimentează diferit. Dacă la prima etapă de tratare se aplică coagularea, atunci se înlătură mai eficient particulele cu dimensiuni mai mari, iar la etapa a doua de electroflotare se înlătură particulele cu dimensiuni mai mici. Acestea din urmă sunt antrenate de către bulele de gaze electrolitice și sunt ridicate și concentrate în stratul de spumă, de unde ulterior sunt înlăturate. Astfel se poate spune că particulele cu dimensiuni mai mari, care sunt stabilizate de moleculele de surfactant, se coagulează și se înlătură mai eficient. La schimbarea ordinii etapelor (la prima etapă –

electroflotarea, iar la a doua – coagularea) efectul de înlăturare se micșorează cu 1,0-2,0%, fiindcă rămân o parte din particule cu dimensiuni mai mici și ele se înlătură mai neeficient.

Dacă pentru amestecurile menționate se aplică numai o metodă de concentrare, cum ar fi coagularea sau numai electroflotarea, care sunt urmate de etapele de oxidare fotocatalitică și adsorbție pe cărbuni activi, atunci procesul de oxidare este mai redus și concentrația compușilor degradați, chiar fiind aproximativ egală sau mai mică decât în cazul aplicării metodelor de concentrare (cum ar fi coagularea și electroflotarea consecutiv una după alta), nu se înlătură până la normele sanitare prin metode de adsorbție. Aceasta se explică prin faptul că prin aplicarea numai a unei metode de concentrare (coagularea sau electroflotarea) se concentrează selectiv numai unii componenți organici și, ca rezultat, concentrația compușilor degradați și, mai ales, structura lor deja duce la micșorarea efectului de adsorbție și, ca rezultat, soluțiile nu se epurează până la normele sanitare.

Aceleași legități se observă și la înlăturarea amestecului de coloranți direcți RAD, AAD și de surfactanții indicați. Efectul de înlăturare a amestecului de coloranți direcți și de surfactanți se mărește cu 2,0-3,0 %, în comparație cu efectul de înlăturare a amestecului de coloranți activi, surfactanți și etilenglicol (Tab.5.7).

Tab. 5.7

Combinarea metodelor fizico-chimice; [Col.]₀=200,0 mg/L,

[CTAB]₀=60,0 mg/L, [EGl]₀=60,0 mg/L, [Al₂(SO₄)₃] =0,1M, pH_{coag.} =6,0-6,5,

I=0,4 A, [Fe²⁺]₀=3x10⁻⁴ M, [H₂O₂]₀= 3x10⁻³ M, pH=2,0-2,5, λ=365 nm

[Al ³⁺], mg/L	Coagulare		Electroflotare		Oxidarea Fenton – UV		Ads.CA	
	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	CC _{rem.} , mgO/L	E., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
PA – CTAB – EGI								
-	-	-	28,1	89,9	25,0	91,1	15,6	94,4
10,8	25,0	92,5	-	-	18,1	94,5	13,7	95,9
RA – CTAB – EGI								
-	-	-	18,1	94,5	18,7	94,4	12,5	96,2
10,8	34,3	91,0	-	-	17,5	94,7	15,0	95,5
PA – LSS – EGI								
10,8	29,3	91,7	-	-	26,2	92,6	12,5	96,4
RA – LSS – EGI								
10,8	36,2	90,5	-	-	25,0	93,5	11,2	97,0
<i>Notă: metodele au fost aplicate consecutiv</i>								

Natura surfactanților influențează rata de înlăturare (E., %) a proceselor de epurare. Rezultatele proceselor de epurare cu ajutorul metodelor de concentrare

aplicate sunt expuse în Tabelul 7, Anexa. De exemplu, în cazul sistemului PA – CTAB (surfactant cationic), eficiența procesului este de 96,4%, fiind urmat de sistemul PA – LSS (surfactant anionic) cu o eficiență de 92,6%, pe al treilea loc sunt sistemele ce conțin surfactant neionogen (85,6%) și cel mai mic efect se observă în cazul sistemelor ce au în compoziția lor surfactantul amfoter, efectul de înlăturare fiind de 84,3%. Acest proces depinde și de natura surfactantului, fiindcă surfactantul se alipește de particulele de colorant cu partea hidrofilă, care depinde de structura ei, și de partea hidrofobă, care este îndreptată spre apă și duce la o alipire diferită a particulelor coloidale de hidroxid de aluminiu și la alipirea diferită a bulelor de gaze electrolitice. Pe de altă parte, înseși moleculele de surfactant disociază diferit în soluții apoase și pot avea sarcină electrică diferită, ceea ce are o mare importanță la epurarea prin coagulare cu sulfat de aluminiu, deoarece particulele coloidale de hidroxid de aluminiu au sarcină pozitivă. De aceea, cu schimbarea naturii surfactantului și a colorantului efectul de înlăturare se schimbă, în funcție de structura colorantului și a surfactantului, aceasta determinând diferite dimensiuni și starea de dispersie a particulelor formate, care se înlătură diferit în procesul de coagulare și de electroflotare (Tab.5.8).

Tabelul 5.8

Combinarea metodelor fizico-chimice pentru diminuarea concentrației (CCO, mgO/L) compușilor organici din sisteme model; [Col.]₀=200,0mg/L, [Surf.]₀=60,0 mg/L, [Egl]₀=60,0 mg/L, [Al³⁺] =10,8 mg/L (0,1M), pHcoag. =6,5, I=0,4 A, [Fe²⁺]₀=3x10⁻⁴M, [H₂O₂]₀= 3x10⁻³M, pH=2,0-2,5, λ=365 nm

Sisteme model	Coagulare	Electro-flotare	Oxidarea Fenton – UV	Ads.CA
PA – LSS – Egl	26,8	26,2	25,6	6,2
PA – CTAB – Egl	15,0	12,1	7,5	2,5
PA – CAPB – Egl	36,7	36,6	36,6	5,6
PA – Cocomid DEA – Egl	38,7	38,7	38,1	5,6
RAD – LSS – Egl	37,5	36,2	38,7	12,5
RAD – CTAB – Egl	26,2	23,7	27,5	12,5
RAD – CAPB – Egl	47,2	38,7	36,2	10,6
RAD – Cocomid DEA – Egl	44,3	41,2	28,7	12,5
<i>Notă: metodele au fost aplicate consecutiv</i>				

BIBLIOGRAFIE

1. RAMESH BABU, B., PARANDE, A.K., RAGHU, S. *Textile technology cotton textile processing: waste generation and effluent treatment*. In: Journal of Cotton Science, 11, 2007, p.141-153.
2. CHUN, H., and YIZHONG, W. *Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater*. In: Chemosphere, 39 (12), 1999, p.2107-2115.
3. RAZO-FLORES, E., LUIJTEN, M., DONLON B., LETTINGA G., FIEID J. *Biodegradation of Selected Azo Dyes under Methanogenic Conditions*. In: Water Science Technic, 36, 1997, p.65-67.
4. KUNAL, N., TRIVEDI, A., BORICHA, B., HARI, C.B., and RAKSH, V. JASRA. *Adsorption of remazol brilliant blue r dye from water by polyaluminum chloride*. In: J. Chem., 2, 2009, p.379-385.
5. BOGOEVA-GACEVA, G., BUZAROVSKA, A., DIMZOSKI B. *Discoloration of synthetic dyeing wastewater using polyaluminium chloride*. In: G.U. Journal of Science, 21(4), 2008, p.123-128.
6. PHALAKORNKULE, C., POLGUMHANG, S., and TONGDAUNG, W. *Performance of an Electrocoagulation Process in Treating Direct Dye: Batch and Continuous Up Flow Processes*. In: World Academy of Science, Engineering and Technology, 3 (9), 2009, p.494-499.
7. HORREAKIS, F., AZIZI, A., YOOCAULI, A., BENHAMMOU, A. *Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon*. In: Desalination, 235, 2009, p.330-339.
8. JUSOH, A., TAM, Y.K., LIEW, A.G., MAGAT, M.J., NOOR, M., and SAED, M. *Adsorption of remazol dye onto granular activated carbon in fixed bed: A case study of red 3BS*. In: International Journal of Engineering and Technology, 1(1), 2004, p.58-63.
9. KOBYA, M., CAN, O.T., and BAYRAMOGLU, M. *Treatment of textile wastewater by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes*. In: Journal of Hazardous Materials, 100, 2003, p.29-41.
10. AHMAD, A.L., PUASA, S.W. *Reactive dyes decolorization from an aqueous solution by combined coagulation/micellar-enhanced ultrafiltration process*. In: Chemical Engineering Journal, 132, 2007, p.257-265.

11. NI'AM, M.F., OTHMAN, F., SOHAILI, J., and FAUZIA, Z. *Removal of COD and turbidity to improve wastewater quality using electrocoagulation technique.* In: The Malaysian Journal of Analytical Sciences, 11(1) 2007, p.198-205.
12. LIN S.H., and PENG C.F. *Treatment of textile wastewater by electrochemical method.* In: Water Research, 28, 1994, p.277-282.
13. КОГАНОВСКИЙ, А., ЛУПАШКУ, Ф., КЛИМЕНКО Н., РОПОТ, В. *Исследование ассоциации прямых красителей в разбавленных растворах электролитов.* В: Коллоид. Журн., 41(1), 1979, с.134-137.
14. SHENG, H. LIN, and CHI F. PENG. *Continuous treatment of textile wastewater by combined coagulation, electrochemical oxidation and activated sludge.* In: Water Resource, 30(1), 1996, p.587-592.
15. CIARDELLI, G., RANIERI, N. *The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electrocoagulation.* In: Water Research, 35(2), 2001, p.567-572.
16. ALINSAFI, A., KHEMIS, M., PONCE, M.N., LECLERC, J.P. *Electrocoagulation of reactive textile dyes and textile wastewater.* In: Chemistry Engineering Process, 44, 2005, p.461-470.
17. MAJEWSKA-NOWAK, K. *The effect of a polyelectrolyte on the efficiency of dye-surfactant solution treatment by ultrafiltration.* In: Desalination, 221, 2008, p.395-404.
18. MESHKO, V., MARKOVSKA, V., MINCHEVA, M., and RODRIGUES, A.E. *Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite.* In: Water Research, 35, 2001, p.3357-3366.
19. JUSOH, A., TAM, Y.K., NOOR, M.J., and LIEW, A.G. *Granular Activated Carbon (GAC) Adsorption of Dyes Used by Terengganu's Batik Industry: Isotherm Studies.* In: Malaysian Journal of Science, 23, 2004, p.159-166.
20. SUMMERS, R. S. AND ROBERT, P. V. *Simulation of DOC Removal in Activated Carbon Beds.* In: Environmental Engineering, 110, 1984, p.73-91.
21. ZGAJNAR GOTVAJN, A., and ZAGORC-KONCAN, J. *Combination of Fenton and biological oxidation for treatment of heavily polluted fermentation waste broth.* In: Acta. Chim. Slov., 52, 2005, p.131-137.
22. BANSAL, P., SINGH, D., and SUD, D. *Comparative evaluation of UV/Solar light induced photo degradation of Azo dye in aqueous solutions.* In: Asian Journal of Chemistry, 21(10), 2009, p.287-291.
23. SUDARJANTO, G., KELLER-LEHMANN, B., KELLER, J. *Photooxidation of a reactive azo-dye from the textile industry using UV/H₂O₂ technology > process optimization and kinetics.* In: Journal of Wastewater Environment Technology, 3(1), 2005, p.1-7.

24. HSING, H., CHIANG, P., CHANG, E.E., CHEN, M.Y. *The decolorization and mineralization of acid orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes a comparison study*. In: Journal Hazardous Material, 141, 2007, p.8-16.
25. MOHAMMAD MAHMOODI, N., ARAMI, M., GHARANJIG, K. *Laboratory studies and CFD modeling of photocatalytic degradation of colored textile wastewater by titanium nanoparticles*. In: Desalination and Water Treatment, 1, 2009, p.312-317.
26. MEENA, R.C. and PACHWARYA, R.B. *Photo catalytic degradation of model textile azo dyes in textile wastewater using methylene blue immobilized resin dowex-11*. In: Journal of Scientific and Industrial Research, 68, 2009, p.730-734.
27. PEKAKIS, P. A., XEKOUKOULOKIS, N. P., MANTZAVINOS, D. *Treatment of textile dye house wastewater by TiO₂ photo catalysis*. In: Water Researches, 40, 2006, p.1276-1286.
28. SUNDARARAMAN, T.R., RAMAMURTHI, V., PARTHA, N. *Decolorization and COD removal of reactive yellow 16 by Fenton oxidation and comparison of dye removal with photo Fenton and sono Fenton process*. In: Modern Applied Science, 3(8), 2009, p.15-22.
29. RĂDULESCU, C., IONIȚĂ, I., MOATER, E.I., and STIHI, C. *Decolorization of textile wastewater containing green cationic dye by AOPs*. In: Ovidius University Annals of Chemistry, 20(1), 2009, p.66-71.
30. NAVA, J., MARCO QUIROZ, A., CARLOS, A., MARTINEZ, H. *Electrochemical treatment of synthetic wastewater containing alpha urine A dye: role of electrode material in the color and COD removal*. In: Journal Mex. Chim. Soc., 52(4), 2008, p.249-255.
31. RAO, N.N., SOMASEKHAR, K.M. KAUL, S.N., and SZPYRKOWICZ, L. *Electrochemical oxidation of tannery wastewater*. In: Journal of Chemical Technology and Biotechnology (Oxford, Oxford shire), 76(11), 1124-1131.
32. ALATON, I.A., BALCIOGLU, I.A., BAHNEMANN, D.W. *Advanced oxidation of a reactive dye bath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/ UV-Carbon TiO₂/UV-A processes*. In: Water Resource, 36(5), 2002, p.1143-1154.
33. DOGĂN, D., and HALUK, T. *Electrochemical oxidation of textile dye indigo*. In: Journal Chem. Tehn. Biotech., 80, 2005, p.916-923.
34. SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINO, C., and KAUL, S.N. *A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent*. In: Wat. Res., 35(9), 2001, p.2129-2136.

35. SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINO, C., KAUL, S., SALVATORE, D. *Electrochemical oxidation of Dyeing Baths bearing disperse dyes*. In: Eng. Chemistry Resource, 39, 2000, p.3241-3248.
36. MOHAN, BY N., BALASUBRAMANION, N., and SUBRAMANION, V. *Electrochemical treatment of simulated textile effluent*. In: Chem. Eng. Technol., 24(7), 2001, p.749-753.
37. STANISLAW, L., MONIKA, S., and RENATA, Z. *Biodegradation, decolorisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes*. In: Journal of Biotechnology, 89, 2001, p.175-184.
38. L-KDASI, A., IDRIS, A., SAED, K., GUAN, C.T. *Treatment of textile wastewater advanced oxidation processes – a review*. In: Global Nest: The International Journal, 6(3), 2004, p.222-230.
39. CAREY, J.H. *An introduction to advanced oxidation processes for destruction of organics in wastewater*. In: Water Polluted Research, 27(1), 1992, p.163-169.
40. GALINDO, C., and KULT, A. *UV–H₂O₂ oxidation of mono azo dyes in aqueous media: a kinetic study*. In: Dyes and Pigment, 40, 1998, p.27-35.
41. NILSUN, H.J. *Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical dye degradation*. In: Water Research., 33, 1999, p.1080-1084.
42. ARSLAN, I.A., and ISIL, A.B. *Advanced oxidation of raw and bio treated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/ UV-C and their sequential application*. In: Journal Chemical Technology and Biotechnology, 76, 2001, p.53-60.
43. ARSLAN, I.A., and ISIL, A.B. *The effect of pre-ozonation on the H₂O₂/ UV-C treatment of raw and biologically pre-treated textile industry wastewater*. In: Water Science and Technology, 45, 2002, p.297-304.
44. GLAZE, W.H., KANG, J.W. *Advanced oxidation processes: Test of a kinetic model for the oxidation of organic compounds with. Ozone and hydrogen peroxide in semi batch reactor*. In: Industrial Engineering Chemical Research, 28, 1989, p.1580-1587.
45. ARSLAN, I., ISIL, A.B., UHKANEN, I.A. *Advanced oxidation of synthetic dye house effluents by O₃, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/ UV processes*. In: Environmental Technology, 20, 1999, p.921-931.
46. LESHEM, E.N., PINES, D.S., ERGAS, S.J., and RECKHOW, D.A. *Electrochemical oxidation and ozonation for textile wastewater reuse*. In: Journal of Environmental Engineering, 32(3), 2006, p.324-330.
47. TANJA, K., ALENKA, M.L., and DARINKO, B.V. *Comparison of H₂O₂/ UV, H₂O₂/O₃ and H₂O₂/Fe²⁺ processes for the decolorisation of vinylsulphone reactive dyes*. In: Dyes and Pigments, 58, 2003, p.245-252.

48. JOSWIAK, A., WIKTOROWSKI, S., and DEBICKA, A. *Investigation dyes. Oxidation bi Fenton's reagent in aqueous medium*. In: Universities Marie Curie Skladovskaia. Lublin-Polonia, LIX (5), 2004, p.50-57.
49. MARIANA, N., ILIE, S., AYFER, Y., and ANTONIUS, K. *Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by UV/ H₂O₂ oxidation*. In: Dyes and Pigments, 53, 2002, p.93-99.
50. BISTROP, D.E. *Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal water*. In: Ind. Eng. Chem., 7(1), 1968, p.67-72.
51. ALNUAIMI, M.M., RAUF, M.A., ASHRAF, S.S. *A comparative study of Neutral Red decoloration by Photo-Fenton and photocatalytic processes*. In: Dyes and Pigments, 76, 2008, p.332–337.
52. RAMIREZ, J.H., MALDONADO-HODAR, F.J., PEREZ-CADENAS, A.F., MORENO-CASTILLA, C. *Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using Carbon-Fe catalysts*, *Applied Catalysis B. In: Environmental*, 75, 2007, p.312–323.
53. STASINAKIS, A.S. *Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – a mini review*. In: Global NEST Journal, 10(3), 2008, p.376-385.
54. GABRIEL, H., and HONG, J. *Decoloration of the Reactive Blue Dye, KN-R*. In: Research Journal of Applied Sciences, 3(3), 2008, p.216-224.
55. GARCIA, J.C., OLIVEIRA, J.L., SILVA, A.E., OLIVEIRA, C.C., NAZAKI, J., DE SOUZA, N.E. *Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reaction involving UV/ TiO₂/ H₂O₂ and UV/ Fe²⁺/ H₂O₂ systems*. In: Journal Hazardous Materials, 147, 2007, p.105-110.
56. MICHITAKA, O., HIROFURNI, S., HIROYUKI, F., KOICHI, E. *Intramolecular selective decomposition of surfactant molecules on photocatalytic oxidative degradation over TiO₂ photo catalyst*. In: Journal of Molecular Catalysis A. Chemical, 155, 2000, p.121-129.
57. HIDAKA, H., AJISAKA, K., HARIKOSHI, S., OYAMA, T., TAKAUCHI, K. *Comparative assessment of the efficiency of TiO₂/OTE thin film electrodes fabricated by three deposition methods. Photo electrochemical degradation of the DBS anionic surfactant*. In: Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry, 138, 2001, p.185-192.
58. TIANYONG, Z., TOSHIYUKI, O., SATOSHI, H. *Photocatalytic decomposition of the sodium dodecyl benzene sulfonate surfactant in aqueous titanium suspensions exposed to highly concentrated solar radiation and effects of additives. App. Capt*. In: Environments, 42, 2003, p.13-23.

59. SAMBANDAM, A. *Photocatalytic effects of titanium supported nonporous MCM-41 on degradation of methyl orange in the presence of electron acceptor.* In: *Dyes and Pigments*, 76, 2008, p.535-541.
60. RAUF, M.A., SALMAN ASHRAF, S. *Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution.* In: *Chemical Engineering Journal*, 151, 2009, p.10-18.
61. ALNUAIMI, M.M., RAUF, M.A. ASHRAF, S.S. *A comparative study of Neutral Red decoloration by Photo-Fenton and photocatalytic processes.* In: *Dyes and Pigments*, 76, 2008, p.332–337.
62. RAMIREZ, J.H., MALDONADO-HODAR, F.J., PEREZ-CADENAS, A.F., MORENO-CASTILLA, C., COSTA, C.A. *Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using Carbon-Fe catalysts, Applied Catalysis B.* In: *Environmental*, 75, 2007, p.312-323.
63. XU, X. R., LI, H.B., GU, J.D. *Simultaneous decontamination of hexavalent chromium and methyl tert-butyl ether by UV/TiO₂ process.* In: *Chemosphere*, 63, 2006, p.254-260.
64. RAUF, M.A., SALMAN ASHRAF, S. *Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution.* In: *Chemical Engineering Journal*, 151, 2009, p.10-18.
65. CANLE, M.L., SANTABALLA, J.A., VULLIET, E. *On the mechanism of TiO₂- photocatalysed degradation of aniline derivatives.* In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 175, 2005, p.192-200.
66. SAYILKAN, F., ASILTURK, M., TATAR, P., KIRAZ, N., SENER, S., ARPAC, E., SAYILKAN, H. *Photocatalytic performance of Sn-doped TiO₂ nanostructured thin films for photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and VIS light.* In: *Materials Research Bulletin*, 43, 2008, p.127-134.
67. CALIMAN, A.F., ANTONIADAS, A., POULIOS, I. *Optimized photocatalytic degradation of Alcan Blue 8GX in the presence of TiO₂ suspensions.* In: *Journal of Hazardous Materials*, 144, 2007, p.265-273.
68. MUHMOOD, T., CHEN, CH., LUI, L., ZHAO, D., MA, W., LIN, J., ZHAO, J. *Effect of dye-metal complexation on photocatalytic decomposition of the dyes on TiO₂ under visible irradiation.* In: *J. of Environmental Sciences*, 21, 2009, p.263-267.
69. XIAO-E, A.N.M., GREEN, S.A., HAQUE, A., MILLS, J., DURRANT, R. *Light-driven oxygen scavenging by titanium/polymer nanocomposite films.* In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 2004, p.253-259.

70. GALINDO, C., JACQUES, P., KALT, A. *Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74)*. In: Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 141, 2001, p.47-56.
71. BARAN, W., MAKOWSKI, A., WARDAS, W. *The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence TiO₂*. In: Dyes and Pigments, 76, 2008, p.226-230.
72. STYLIDI, M., KONDARIDES, D.I., VERYKIOS, X.E. *Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspension*. In: Applied Catalysis B: Environmental, 40, 2003, p.271-286.
73. MOZIA, S., TOMASZEWSKA, M., MORAWSKI, A.W. *Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 18*. In: Desalination, 185, 2005, p.449-456.
74. SUBRAMANI, A.K., BYRAPPA, K., ANANDA, S., LOKANATHA, K.M., RAI, C. *Ronganathaian and M. Yoshimura. Photocatalytic degradation of indigo carmine dye using TiO₂ impregnated activated carbon*. In: Indian Academy Sciences. Bull. Mater. Ser., 30(1), 2007, p.37-41.
75. CORTES, J.A., ALARCON-HERRERA, M.T., PEREZ-POBLES, J.F., VILLICANA-MENDEZ, M., GONRALEZ-HERMANDEZ, J. *Kinetic degradation of acid blue 9 through the TiO₂/UV advanced oxidation process*. In: Engeneerind Chemistry Research, 36, 1997, p.3094-3109.
76. SOHRABI, M. R., DAVALLO, M., MIRI, M. *Influence of operational parameters on eliminating azo dyes from wastewater by advanced oxidation technology*. In: Int. Journal Chem. Technical Research, 1(3), 2009, p.446-451.
77. GUETTAL, N., AMAR, H.A. *Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I. Parametric study*. In: Desalination, 185, 2005, p.427-437.
78. HU, C., YU, J.C., HAO, Z., WONG, P.K. *Photocatalytic degradation of triazinecontaining azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions*. In: Applied Catalysis B: Environmental, 42, 2003, p.47-55.
79. GHALY, M.Y., FARAH, J.Y., FATHY, A.M. *Enhancement of decoloration rate and COD removal from dyes containing wastewater by the addition of hydrogen peroxide under solar photocatalytic oxidation*. In: Desalination, 217, 2007, p.74-84.
80. SUDIPTA, C., SEONG-RIN, L., SEUNG, H. *Removal of reactive black 5 by zero-valent iron modified with various surfactants*. In: Chemical Engineering Journal, 160, 2010, p.27-32.
81. SZPYRKOWICZ, L., JUZZOLINE, C., and KAUL, S.N. *Comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent*. In: Water Resource, 25(9), 2001, p.2129-2131.

82. AKPAN, U.G., HAMEED, B.H. *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photo catalysts: A review.* In: Journal of Hazardous Materials, 170, 2009, p.520-529.
83. ALCANTARA, M. T., GOMEZ, J., PAZOS, M., SANROMAN, M. A. *Combined treatment of PAHs contaminated soils using the sequence extrusion with surfactant-electrochemical degradation.* In: Chemosphere, 70, 2008, p.1438-1444.
84. FABIANA, M.M., PASCHOAL, M., ANDERSON, A. and VALNICE, M., ZANONI, B. *Photoelectrocatalytic oxidation of anionic surfactant used in leather industry on nonporous Ti/ TiO₂ electrodes.* In: Journal Brazilian Chemistry, 19(4), 2008, p.603-810.
85. HISAO, H., TOSHIYUKI, O., TERUO, H., TAKAYOSHI, K., SERPONE, N. *Photo-induced oxidative synergistic degradation of mixed anionic/cationic surfactant systems in aqueous dispersions. A detailed study of the DBS/HTAB system.* In: Applied Catalysis B: Environmental, 99, 2010, p.485-489.
86. OLMEZ-HANCI, T., ARSLAN-ALATON, I., BASAR, G. *Multivariable analysis of anionic, cationic and nonionic textile surfactant degradation with the H₂O₂/UV-C process by using the capabilities of response surface methodology.* In: Journal of Hazardous Materials, 185, 2011, p.193-203.
87. ARSLAN-ALATON, I., AKIN, A., OLMEZ-HANCI, T. *An optimization and modelling approach for H₂O₂/UV-C oxidation of a commercial non-ionic textile surfactant using central composite design.* In: J. Chem. Technol. Biotechnology, 85, 2009, p.493-501.
88. ARSLAN-ALATON, I., AYTEN, N., OLMEZ-HANCI, T. *Photo-Fenton-like treatment of the commercially important H-acid: process optimization by factorial design and effects of photocatalytic treatment on activated sludge inhibition.* In: Appl. Catal. B: Environ., 96, 2010, p.208-217.
89. PAGANO, M., LOPEZ, A., VOLPE, A., MASCOLO, G., GANNARELLA, R. *Oxidation of nonionic surfactants by Fenton and H₂O₂/ UV processes.* In: Environ. Technol., 29, 2009, p.423-433.
90. HORVATH, O., HUSZANK, R. *Degradation of surfactants by hydroxyl radicals photo generated from hydroxide iron (III) complexes.* In: Photochemical Photobiology Science, 2, 2003, p.960-966.
91. LOUHICHI, M.F., AHMADI, N., BENSALAN, A., GADRI, M., RADRIGO, A. *Electrochemical degradation of anionic surfactant on boron doped diamond anode.* In: Journal of Hazardous Materials, 158, 2008, p.450-457.

92. KUNIHIRO, H., MASUMI, N., DAISUKE, J., MASARU, M. *Degradation of an Azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solution*. In: Dyes and Pigments, 36(4), 1998, p.313-322.
93. ZHAOHONG, Z., YINGQIAO, D., MANLI, S., WENMING, H., ZHONGLIN, C. *Investigation on rapid degradation of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) under microwave irradiation in the presence of modified activated carbon powder with ferrous sulfate*. In: Desalination, 249, 2009, p.1022-1029.
94. ZAHIRIM, A.Y., TIZAOUI, C., HILAL, N. *Coagulation with polymers for Nano filtration pre-treatment of highly concentrated dyes: A review*. In: Desalination, 266, 2011, p.1-16.
95. TAMBOSI, J., DI DOMENICO, M., REGINA, F.P., MOREIRA, M. *PRE-oxidation and coagulation of paper and pulp wastewater by FENTON-Like process*. In: 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering. Department de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos –Universidade Federal de Santa Catarina, 2015.
96. KAMAL, S., FAOUZY ELKAFRAWY, A., FOUAD GHONEIMY, H., ELRAB BEHEIR, S. G. *Removal of Rhoda mine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation*. In: Water Research, 44, 2010, p.1449-146.
97. YU-LI, Y., YUE-ZHENG, W., XIAO-YING, L., SI-ZHEN, L. *Treatment of wastewater from dye manufacturing industry by coagulation*. In: Journal Zhejiang University Science A., 7 (supplies II), 2006, p.340-344.
98. SHAKIR, K., FAOUZY ELKAFRAWY, A., FOUAD GHONEIMY. *Removal of Rhoda mine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater simulants by ion flotation*. In: Water Research., 44, 2010, p.1449-1461.
99. TRAN, LAN-H., DROGUI, P., MERCIER, G., BLAIS, J.F. *Coupling extraction–flotation with surfactant and electrochemical degradation for the treatment of PAH contaminated hazardous wastes*. In: Journal of Hazardous Materials, 170, 2009, p.1218-1226.
100. GHOCH, D., MEDHI, C.R., SOLANKI, H., PURKAIT, M.K. *Decolorazation of Cristal violet solution by electrocoagulation*. In: Journal of Engineering Protection Science, 2, 2008, p.25-35.

Tabelul 1

**Diminuarea concentrației compușilor organici din sistemul
colorant activ – surfactant cationic – poliacool;
[PA]₀=100,0 mg/L, [CTAB]₀=60,0 mg/L, [EGI]₀=60,0 mg/L,
[H₂O₂]₀=6x10⁻³ mol/L, [Fe²⁺]₀=6x10⁻⁴ mol/L, [TiO₂]₀=500,0 mg/L, λ=365 nm**

t.irad., min	Fenton – UV		TiO ₂ – UV	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr. min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr. min., %
10	41,8	79,0	33,1	83,4
20	40,6	79,7	32,5	83,7
40	40,6	79,7	30,6	84,6
60	41,2	79,4	30,0	85,0
90	40,0	80,0	29,3	85,3
Ads.CA	16,8	91,5	25,0	87,5

Tabelul 2

Diminuarea concentrației compușilor organici din sistemele model ce conțin colorant activ – surfactant cationic;

$[PA]_0=100,0$ mg/L, $[CTAB]_0=60,0$ mg/L, $[H_2O_2]_0=6 \times 10^{-3}$ mol/L,
 $[Fe^{2+}]_0= 6 \times 10^{-4}$ mol/L, $[TiO_2]_0=500,0$ mg/L, $\lambda=365$ nm

t.irad., min	Fară electricitate				Electrochimic, I=0,4 A			
	Fenton – UV, pH=2,0 – 2,5		TiO ₂ – UV pH=3,5 – 4,0		Fenton – UV, pH=2,0 – 2,5		TiO ₂ – UV pH=3,5 – 4,0	
	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	Gr.min., %
10	11,2	91,0	20,0	84,0	23,1	81,5	5,0	96,0
20	9,3	92,5	18,1	85,6	16,8	86,5	3,7	97,0
40	8,7	93,0	18,1	85,6	14,3	88,5	3,1	97,5
60	7,4	94,0	17,5	86,0	12,5	90,0	1,8	98,5
Ads.CA	4,3	96,5	5,62	95,5	1,8	98,5	0,6	99,5

Tabelul 3

Diminuarea concentrației compușilor organici (CCO, mgO/L) din sisteme model ce conțin colorant activ – surfactant cationic;

$[PA]_0=200,0$ mg/L, $[CTAB]_0=60,0$ mg/L, $[H_2O_2]_0=8 \times 10^{-3}$ mol/L,
 $[TiO_2]_0=500,0$ mg/L, $[ZrO_2]_0=100,0$ mg/L, $\lambda=365$ nm

t.irad., min	TiO ₂ – UV	TiO ₂ – UV – Electrochimic	TiO ₂ – ZrO ₂ – UV	TiO ₂ (Mn) – UV	TiO ₂ (Mn) – UV – Electrochimic	TiO ₂ (electrod) – UV – Electrochimic
10	33,7	36,5	36,2	41,8	45,0	41,2
20	31,2	15,6	35,6	41,2	43,7	40,6
40	28,7	13,7	35,0	40,0	42,5	39,3
60	28,1	14,3	34,3	38,7	41,8	37,5
Ads. CA	9,3	15,6	17,5	31,8	18,7	15,6

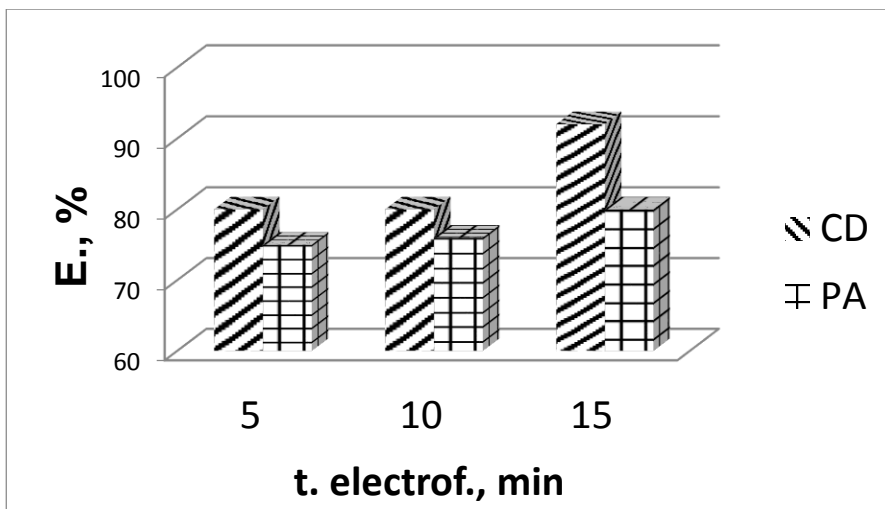


Fig.1. Dependența efectului de diminuare ($E.$, %) a concentrației compușilor organici din soluțiile model care conțin amestec de coloranți CD și PA și surfactant anionic la tratarea lor prin electroflotare; $[Col.]_0=200,0$ mg/L, $[LSS]_0=60,0$ mg/L, $I=0,4$ A.

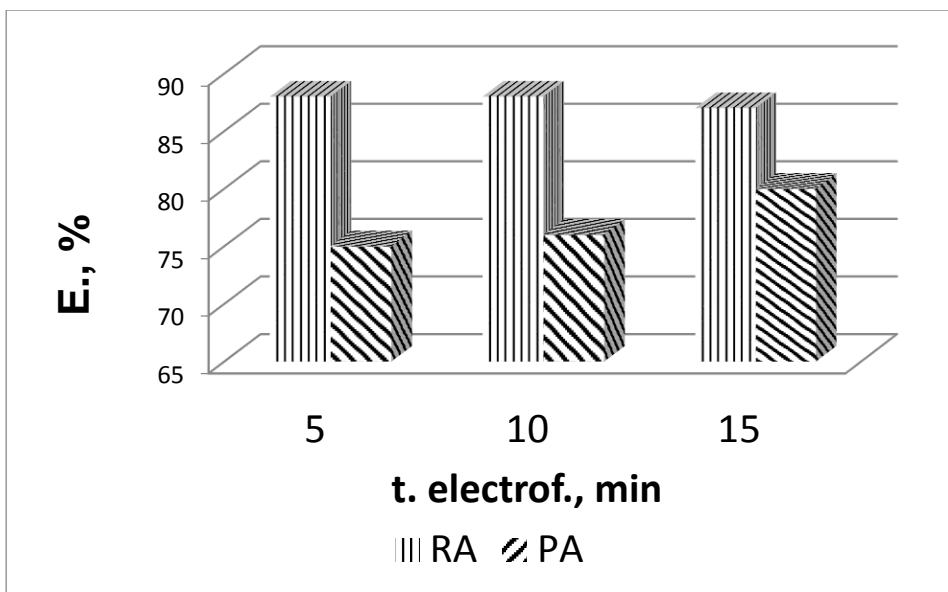


Fig.2. Efectul de diminuare a concentrației compușilor organici ($E.$, %) din soluțiile model care conțin amestec de coloranți PA și RA și surfactant cationic la tratarea lor prin electroflotare, în timp; $[Col.]_0=200,0$ mg/L, $[CTAB]_0=60,0$ mg/L, $I=0,4$ A.

Tabelul 4

**Diminuarea concentrației compușilor organici (CCO, mgO/L)
din sisteme model ce conțin coloranți activi, direcți și surfactanți la
electroflotare și adsorbția ulterioară pe carbuni activi;
[Col.]₀=200,0 mg/L, t. electrof. =15 min, I=0,4A**

[LSS] ₀ , mg/L	CD – LSS		PA – LSS	
	Electroflotare	Ads. CA	Electroflotare	Ads. CA
20,0	38,7	5,6	40,0	5,6
40,0	35,6	4,3	41,9	5,6
60,0	16,8	5,6	43,1	6,2

Tabelul 5

**Diminuarea concentrației compușilor organici (CCO, mgO/L)
din sisteme model la tartarea lor prin combinarea metodelor fizico-chimice în
funcție de concentrația inițială a surfactantului;**

**[PA]₀=200,0 mg/L, [EG1]₀=60,0 mg/L, [Fe²⁺]₀=8x10⁻⁴ M,
[H₂O₂]₀= 8x10³ M, pH=2,0-2,5, λ=365 nm, t. electrof. =15 min, I=0,4A**

Sisteme model	Electroflotare	Fenton – UV	Ads.CA
PA – CTAB, [CTAB]₀=20,0 mg/L	40,0	37,5	5,6
PA – CTAB, [CTAB]₀=40,0 mg/L	41,8	40,0	5,6
PA – CTAB, [CTAB]₀=60,0 mg/L	42,0	34,4	6,2

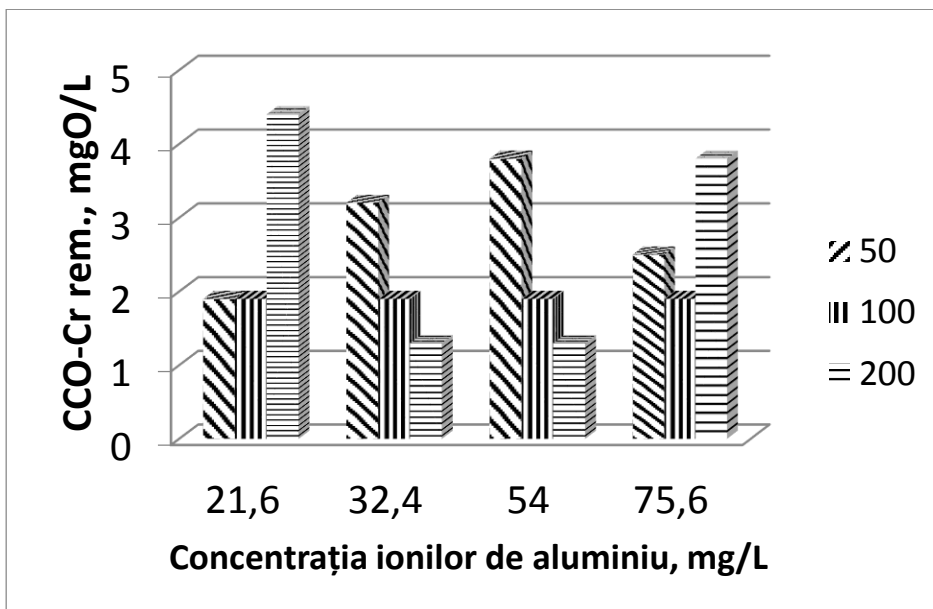


Fig.3. Diminuarea concentrației amestecului de colorant RAD și surfactant CTAB din soluțiile model la tratarea cu sulfat de aluminiu în funcție de concentrația ionilor de aluminiu, la diferite concentrații ale colorantului; $[CTAB]_0=60,0$ mg/L, pH=6,0-6,5.

Legendă: 50 – sistemul RAD – CTAB, când concentrația colorantului este de 50,0 mg/L;
 100 – sistemul RAD – CTAB, când concentrația colorantului este de 100,0 mg/L;
 200 – sistemul RAD – CTAB, când concentrația colorantului este de 200,0 mg/L.

Tabelul 6

Diminuarea concentrației compușilor organici prin fotodegradare
Fenton – UV după procesul de electroflotocoagulare; $[\text{Col.}]_0=200,0 \text{ mg/L}$,
 $[\text{Surf.}]_0=60,0 \text{ mg/L}$, $[\text{Egl}]_0=60,0 \text{ mg/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0=3 \times 10^{-4} \text{ M}$,
 $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=3 \times 10^3 \text{ M}$, $\text{pH}=2,0-2,5$, $\lambda=365 \text{ nm}$

t.irad., min	Colorantul PA		Colorantul RA		Colorantul RD	
	Colorant – Surfactantul anionic, LSS					
	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E., %
10	32,5	90,8	30,6	92,0	32,1	90,1
20	31,8	91,2	28,1	92,9	31,1	90,1
40	31,2	91,2	26,2	93,1	30,1	90,1
60	31,2	91,2	25,0	93,5	27,7	91,2
Ads.CA	12,5	96,4	11,2	97,0	21,4	93,2
	Colorant – Surfactantul cationic, CTAB					
10	25,0	92,5	20,6	93,8	34,6	87,8
20	24,3	92,7	19,3	94,1	33,5	88,7
40	23,7	92,9	18,5	94,5	30,6	89,2
60	23,1	93,1	17,5	94,7	27,5	90,3
Ads.CA	16,2	95,1	15,0	95,5	24,3	91,4
	Colorant – Etilenglicol, Egl					
10	20,6	68,6	-	-	-	-
20	20,0	69,5	-	-	-	-
40	19,3	70,6	-	-	-	-
60	21,8	66,6	-	-	-	-
Ads.CA	15,6	76,2	-	-	-	-

Tabelul 7

Diminuarea concentrației compușilor organici (CCO, mgO/L) din soluțiile model la tratarea lor prin combinarea metodelor fizico-chimice;

[Col.]₀=200,0mg/L, [Surf.]₀=60,0 mg/L, [EGl]₀=60,0 mg/L,

[Al₂(SO₄)₃] =10,8 mg/L (0,1M), λ=365 nm

Sisteme model	Coagulare timp de o oră	Electroflotare 15 min, I=0,4A	Fenton – UV [Fe²⁺] =3x10⁻⁴ M, [H₂O₂] = 3x10⁻³ M	Ads.CA
PA – LSS – EGI	26,8	26,2	25,6	5,6
RA – LSS – EGI	35,0	34,3	34,3	5,6
PA – CTAB – EGL	15,0	12,1	7,5	2,5
RA – CTAB – EGI	45,0	44,3	45,0	3,7
RAD – LSS – EGI	37,5	36,2	38,7	12,5
AD – LSS – EGI	29,3	25,6	28,1	13,1
RAD – CTAB – EGI	26,2	23,8	27,5	12,5
AD – CTAB - EGI	43,1	39,3	40,6	11,2

*Vera MATVEEVICI, Maria GONȚA, Larisa MOCANU,
Gheorghe DUCA, Viorica IAMBARȚEV*

**ÎNLĂTURAREA COLORANȚILOR ȘI SURFACTANȚILOR DIN
APELE REZIDUALE TEXTILE**

Monografie

Redactare – *Ariadna Strungaru*
Asistență computerizată – *Larisa Mocanu*

Bun de tipar 28.12.2017. Formatul 70x100 ¹/₁₂
Coli de tipar 13,9 Coli editoriale 14,9.
Comanda 20/18 Tirajul 50 ex.

Centrul Editorial-Poligrafic al USM
str. A. Mateevici, 60, Chișinău, MD – 2009