

ÎNLĂTURAREA COLORANȚILOR TEXTILI ȘI A SURFACTANȚILOR DIN SOLUȚIILE-MODEL PRIN UTILIZAREA METODELOR FIZICO-CHIMICE

Vera MATVEEVICI, Maria GONȚA,
Larisa MOCANU, Viorica IAMBERTEV

Universitatea de Stat din Moldova

Cercetările de laborator au fost realizate pe sisteme-model ce conțin coloranți textili ca componenți de bază, iar în calitate de compuși auxiliari au fost utilizate substanțe tensioactive și poliacooli.

Concentrația componentelor organici din sistemele studiate se micșorează în rezultatul utilizării metodelor fizico-chimice avansate. În prima etapă s-a realizat procesul de electroflotare, care are loc sub acțiunea gazelor electrolitice, urmat de oxidarea cu reagentul Fenton sau dioxid de titan la iradierea cu razele UV ($\lambda=365$ nm). Probele care nu s-au epurat până la normele admisibile au fost supuse procesului de adsorbție ulterioară a compușilor remanenți pe cărbunii activi.

În rezultatul cercetărilor științifice s-a constatat ca gradul de epurare a apei de compuși organici depinde de timpul de electroflotare și de concentrația surfactanților.

Amestecul de coloranți activi și surfactanți cationici din soluțiile-model poate fi epurat prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe cărbunii activi, iar soluțiile, care conțin amestec de coloranți direcți și activi și surfactanți anionici, pot fi epurate prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică cu peroxid de hidrogen și adsorbție pe cărbuni activi.

În prezența polialcoolilor (etilenglicol) efectul de înlăturare a amestecului de coloranți, surfactanți și etilenglicol se micșorează; astfel, soluțiile nu se epurează până la normele sanitare.

Cuvinte-cheie: electroflotare, oxidare catalitică, fotocatalitică, substanțe tensioactive anionice, cationice, poliacooli, coloranți textili.

REMOVAL OF TEXTILE DYES AND SURFACTANTS FROM MODEL SOLUTIONS BY USING PHYSICOCHEMICAL METHODS

Laboratory research has been conducted on model systems containing textile dyes as basic components, and as auxiliary compounds were used surfactants and polyalcohols.

The concentration of the organic components of the studied systems is reduced as a result of using advanced physico-chemical methods. At first stage was performed electrofloatation process that takes place under the action of electrolytic gases, which was followed by oxidation with Fenton's reagent or titanium dioxide with UV irradiation ($\lambda=365$ nm). Samples that have not been treatment to acceptable standards have been subjected to the subsequent adsorption process of compounds remaining on active carbon.

As a result of scientific research it was found that the degree of water purification by organic compounds depends on the time of electrofloatation and surfactant concentration.

The mixture of active dyes and cationic surfactants in model solutions may be treated by a combination of electrofloatation and adsorption methods on active carbon, and the solutions containing a mixture of direct and active dyes, anionic surfactants can be purified by combining electrofloatation, catalytic oxidation with hydrogen peroxide methods, and adsorption on active carbon.

In the presence of polyalcohols (ethylene glycol) the effect of removing the mixture of dyes, surfactants and ethylene glycol decreases, therefore, solutions are not purified to the sanitary norms, even in case of combining electrofloatation, catalytic oxidation and adsorption on active carbon methods.

Keywords: electrofloatation, catalytic oxidation, surfactants substances, polyalcohols, textile dyes.

Introducere

Apele uzate rezultate în urma finisării materialelor textile au o compoziție complexă și diversă, ca urmare a diversității de materii prime și de procedee tehnologice utilizate [4,15].

Metodele tradiționale, cum ar fi filtrarea, floclarea, coagularea, tratamentul biologic, oxidarea catalitică, adsorbția pe cărbune activ, striparea cu aer și tratamentul chimic utilizând clor, permanganat de potasiu, ozon, apă oxigenată și iradiere cu radiație ultravioletă, transferă în mare parte poluanții din apele uzate în deșeuri secundare, cu toxicitate medie sau ridicată [1,6,8,11,13,21].

În ultimii ani, procesele de oxidare avansată sunt din ce în ce mai studiate pentru degradarea compușilor organici greu degradabili. Procesele de oxidare avansată au fost definite ca procese oxidative care au loc în

condiții obișnuite de temperatură, implicând generarea unor specii foarte reactive (în special radicalii hidroxil), în cantitate suficientă pentru a avea efect în procesele de purificare a apei [7,18]. Acești poluanți sunt degradați de către radicalii OH^{\bullet} , care se obțin fotocatalitic la descompunerea peroxidului de hidrogen. Datorită descompunerii peroxidului de hidrogen, concentrația radicalilor OH^{\bullet} se mărește și, respectiv, se mărește viteza de oxidare și de mineralizare a coloranților, precum și a surfactanților [19].

Dintre procesele de oxidare avansată, un loc important îl ocupă fotocataliza eterogenă, metodă eficientă, care înlocuiește metodele alternative de îndepărtare a coloranților, surfactanților și polialcoolilor din apele uzate, datorită capacității de a transforma coloranții în produși anorganici, netoxici pentru mediu, ca de exemplu: CO_2 , H_2O și acizi minerali [14,19].

Însă, prin aceste metode pot fi epurate apele uzate cu concentrații nu prea mari de compuși organici (CCO fiind de 250-300 mgO/L). Apele mai concentrate se epurează cu mult mai greu, fiindcă atât coloranții, cât și surfactanții sunt substanțe stabile din punct de vedere chimic, se oxidează foarte greu și nu se supun procesului de tratare biochimică. Pătrunzând în bazinele acvatice, duc la diferite dereglări în procesul de autopurificare a apelor și sunt toxice pentru viețuitoarele acvatice [2,3,17].

Gradul de oxidare și de mineralizare depinde în mare măsură de lungimea și structura radicalilor hidrofobi și a radicalilor hidrofilii din compoziția surfactantului și, la fel, de structura coloranților. Cu mărirea lungimii radicalului de hidrocarbură și a polarității grupelor hidrofile ale surfactantului se mărește gradul de oxidare și de mineralizare, ajungând la 60,0-80,0%, însă concentrația remanentă a compușilor degradați este cu mult mai mare decât limita admisibilă, prevăzută pentru deversarea apelor epurate în bazinele acvatice [5,9,10,12].

Cu mult mai greu se înlătură surfactanții din apele reziduale textile, unde ei sunt împreună cu coloranții textili și sunt stabili 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, fiindcă se înlătură în jur de 2,0-4,0% de surfactanți și coloranți, din cauza că 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 ce conțin poluanți organici se aplică metode de concentrare, precum coagularea, flotarea sau filtrarea, care duc la decolorarea apelor reziduale cu 60,0-70,0%, iar concentrația compușilor organici, după valoarea CCO-Cr, se micșorează cu 50,0-60,0%. Următoarele etape se aplică în funcție de concentrația remanentă a compușilor organici după prima etapă de tratare (sau oxidarea catalitică cu peroxid de hidrogen, sau adsorbția pe cărbunii activi). Metoda de flotare este binevenită și 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 [16].

Prin urmare, procesul de tratare și epurare a apelor reziduale textile reprezintă o problemă 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, satisfacerea cerințelor pieței și protejarea mediului înconjurător au devenit o prioritate. În Republica Moldova nu este soluționată definitiv problema epurării eficiente a apelor reziduale din industria textilă, care apoi sunt deversate în bazinele acvatice. Soluționarea evacuării și epurării apelor uzate din industria textilă va contribui la rezolvarea problemelor ce țin de protecția bazinelor acvatice și de calitatea apelor de suprafață.

Cu acest scop a fost studiat procesul de diminuare a concentrației compușilor organici din soluțiile-model ce conțin coloranți direcți și activi și surfactanți în lipsa și în prezența etilenglicolului, prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică sau fotocatalitică cu peroxid de hidrogen, urmată de adsorbția pe cărbuni activi în funcție de concentrația coloranților direcți și activi, a surfactanților, de timpul electroflotării, oxidării catalitice în prezența ionilor de fier(II), oxidului de titan, la iradierea cu raze UV, precum și de adsorbția lor de către cărbunii activi.

Material și metode

Cercetările au fost efectuate pe sisteme-model cu concentrația de colorant de 200,0 mg/L, deoarece intervalul concentrațiilor remanente în apele reziduale poate ajunge până la 200,0-50,0 mg/L.

Au fost studiate sisteme-model care conțineau coloranți textili direcți (cafeniu direct (CD), roșu direct (RD), roșu activ (RA), portocaliu activ (PA) și substanțe tensioactive (surfactant anionic – lauril sulfat de sodiu și surfactant cationic – bromură de hexadeciltrimetilamoniu) în lipsa și în prezența polialcoolilor (etilenglicolului). Soluțiile au fost modelate după compoziția apelor reziduale.

Concentrația coloranților textili și a amestecului de colorant, surfactant și etilenglicol a fost determinată după valoarea CCO-Cr, conform metodei prezentate în [22].

Cercetările au fost efectuate în felul următor: soluțiile-model, care conțineau colorant cu concentrația de 200,0 mg/L și surfactant cu concentrația de la 20,0 mg/L până la 60,0 mg/L, erau tratate în celula cu electrozi insolubili (celula de electroflotare) la trecerea curentului electric continuu cu intensitatea de 0,4-0,6 A, la diferite timpuri de tratare. Apoi, se înlăturau coloranții cu surfactanții prin eliminarea spumei, concentrate cu ajutorul gazelor electrolitice, de la suprafața lichidului, soluțiile se filtrau și în ele se determina concentrația sumară a substanțelor organice remanente, după valoarea CCO-Cr.

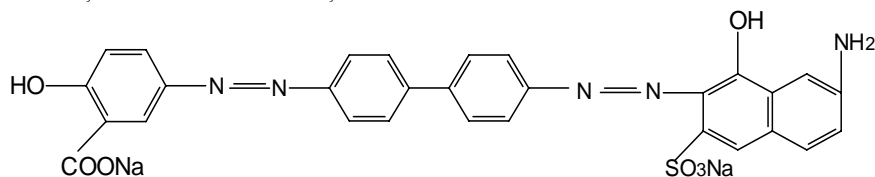
Oxidarea catalitică cu peroxid de hidrogen s-a efectuat după procesul de electroflotare în felul următor: soluțiile filtrate erau tratate cu peroxid de hidrogen cu concentrația de 0,003 mol/L până la 0,005 mol/L în prezența ionilor de fier(II) cu concentrația de 0,0003 mol/L prin agitarea permanentă timp de 10-60 minute cu ajutorul agitatorului magnetic, marca VELP AGE. După procesul de oxidare, în soluții se determina concentrația remanentă a substanțelor organice, tot după valoarea CCO-Cr.

Adsorbția compușilor organici remanenti după procesul de electroflotare sau oxidare a soluțiilor-model a fost efectuată cu ajutorul cărbunilor activi KAY-1, marca A, în felul următor: la soluția filtrată cu volumul de 100,0 mL se adăugau 5,0 g de cărbune activ și după amestecarea lor timp de 60 minute se determina concentrația remanentă a compușilor organici prin determinarea valorii CCO-Cr.

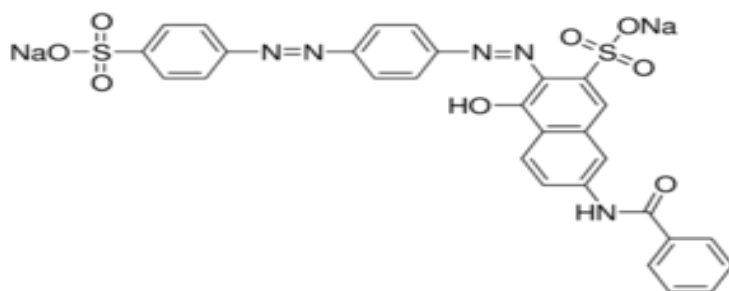
În baza rezultatelor obținute după electroflotare, oxidare catalitică cu utilizarea peroxidului de hidrogen în prezența ionilor de fier(II) și a razelor UV, adsorbția compușilor degradați de către cărbunii activi, s-a calculat efectul de electroflotare (E.min., %), gradul de oxidare și de mineralizare (E.min., %) a compușilor studiați și efectul de adsorbție (E.ads., %) conform relației:

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

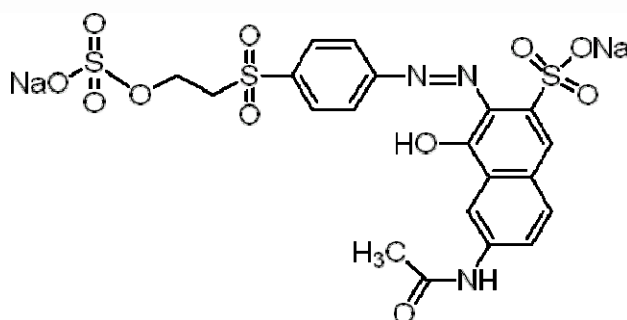
Sistemele-model conțin următorii coloranți:



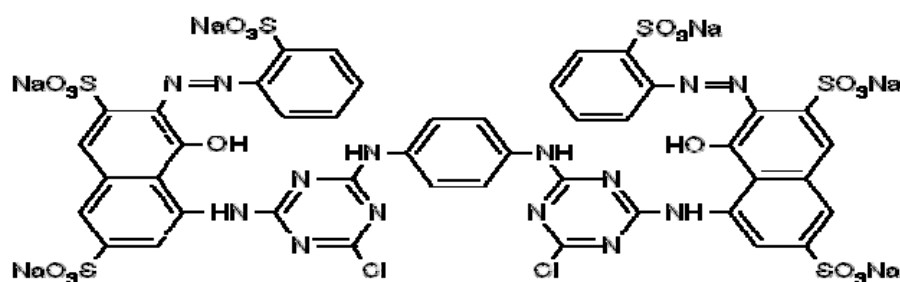
Cafeniu direct (CD): $\lambda_{max} = 490 \text{ nm}$; $M = 595,0 \text{ g/mol}$



Roșu direct 81 (RD): $\lambda_{max} = 508 \text{ nm}$; $M = 675,6 \text{ g/mol}$

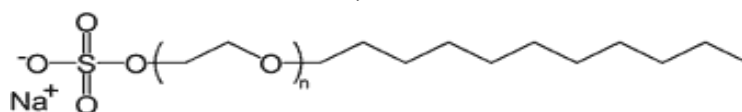


Portocaliu activ 16 (PA): $\lambda_{max} = 490 \text{ nm}$; $M = 605,0 \text{ g/mol}$

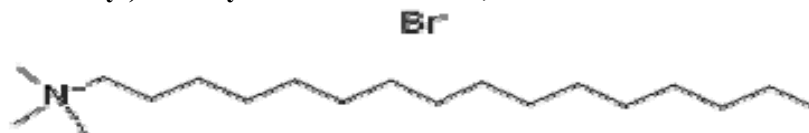
Roșu active 120 (RA): $\lambda_{\max} = 510 \text{ nm}$; $M = 1381,0 \text{ g/mol}$

Concomitent cu coloranții textili în apele reziduale se conțin și surfactanți din diferite clase, care contribuie la procesele de vopsire a țesăturilor. În lucrarea dată au fost studiați și următorii surfactanți:

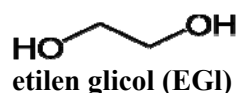
Lauril sulfat de sodium, LSS – surfactantul anionic



1-hexadecyl)tri-metylamonium bromide, BHTA – surfactant cationic



Poliacoolii sunt compuși hidroscofici și hidrosolubili, au rolul de a fixa, dizolva și umecta mai bine colorantul pe țesătură. În calitate de poliacool a fost studiat etilenglicolul (EGI), care are următoarea formulă de structură:



Rezultate și discuții

A fost studiat procesul de diminuare a concentrației coloranților direcți și activi și a substanțelor surfactante în prezența etilenglicolului din soluțiile-model la tratarea lor consecutivă în celula cu anodi insolubili și la oxidarea lor ulterioară (catalitică și fotocatalitică) cu peroxid de hidrogen. Oxidarea a fost realizată la iradierea cu raze UV în prezența ionilor de fier(II) și dioxid de titan, precum și adsorbția ulterioară a compușilor degradați de către cărbunii activi, în funcție de concentrația compușilor organici, a catalizatorului, timpul de tratare și intensitatea curentului electric.

În rezultatul cercetărilor s-a constatat că efectul diminuării concentrației compușilor organici din amestecul de colorant direct CD și surfactant anionic și din amestecul 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 surfactant anionic se mărește de la 79,2% până la 93,3%, iar pentru amestecul de colorant activ PA și surfactant anionic efectul de înlăturare prin electroflotare se schimbă de la 73,6% până la 80,3% și este mai mic în comparație cu efectul de înlăturare a amestecului de colorant CD și surfactant anionic (Tab.1 și Fig.1).

Tabelul 1

Efectul de înlăturare (%) a compușilor organici din sisteme-model ce conțin amestec de colorant CD sau PA și surfactant anionic sau cationic, în funcție de timpul de electroflotare;

[colorant]=200,0 mg/L, [surfactant]=60,0 mg/L, I=0,4 A

t.electroflotare	[CD]+[LSS], CCOo = 300,0 mgO/L		[PA]+[BHTA], CCOo =180,0 mgO/L		[PA]+[LSS], CCOo =355,0 mgO/L	
	electroflotare	ads. pe CA după electrofl.	electroflotare	ads. pe CA după electrofl.	electroflotare	ads. pe CA după electrofl.
5 min.	79,2	92,9	74,6	95,8	73,6	93,0
10 min.	89,6	92,9	75,3	96,2	76,2	94,5
15 min.	94,4	92,9	76,0	96,5	80,3	94,4

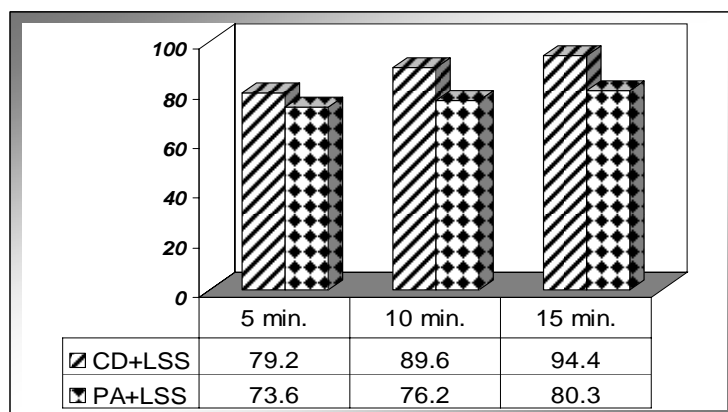


Fig.1. Dependența efectului diminuării (%) concentrației compușilor organici din soluțiile-model ce conțin amestec de coloranți CD și PA și surfactant anionic, în funcție de timpul electroflotării; [colorant]=200,0 mg/L, [LSS]=60,0 mg/L, I=0,4 A

Efectul de înlăturare a amestecului de colorant activ PA, dar cu surfactant cationic se schimbă neesențial în funcție de timpul de electroflotare (de la 74,6% până la 76,0%), (Tab.1), 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). Natura surfactantului influențează și asupra procesului de adsorbție cu cărbuni activi a colorantului, surfactantului și a produsilor remanenti în soluție după procesul de electroflotare. Soluțiile care conțin amestec de colorant PA și surfactant cationic se epurează până la normele sanitare (CCO-Cr=5,0-8,5 mgO/L), iar în amestec cu surfactant anionic soluțiile deja nu se mai epurează până la normele sanitare (Tab.1).

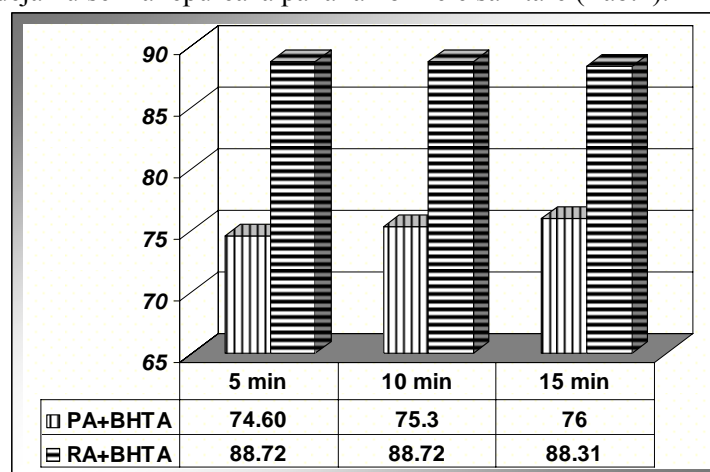


Fig.2. Dependența efectului diminuării concentrației compușilor organici din soluțiile-model, care conțin amestec de coloranți PA și RA și surfactant cationic, în funcție de timpul electroflotării; [colorant]=200,0 mg/L, [BHTA]=6000 mg/L, I=0,4 A

Soluțiile apoase ce conțin coloranți 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, iar sarcina electrică a particulei formate depinde în mare măsură de natura surfactantului și de natura colorantului.

În rezultatul cercetărilor s-a stabilit că efectul de diminuare a concentrației sistemului-model ce conține colorant și surfactant depinde de natura colorantului și de timpul de electroflotare. La adăugarea surfactanților în soluția ce conține colorant textil are loc dispersarea particulelor asociate de colorant. În funcție de natura colorantului, dispersia particulelor are loc diferit. De exemplu, coloranții direcți formează particule cu dimensiuni mai mari decât coloranții activi, iar aceasta influențează alipirea bulelor de gaze electrolitice, care se elimină în volumul de apă tratată într-un anumit timp și duce la concentrarea acestor particule în stratul de spumă de la suprafața lichidului, de unde ele sunt înlăturate. 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 în amestec duce la mărirea efectului de înlăturare a compușilor organici. Însă, în cazul aceluiași colorant PA, dar în prezența surfactantului cationic, timpul de electroflotare nu influențează efectul de înlăturare.

În continuare a fost studiat procesul de electroflotare a amestecului de coloranți și surfactanți în funcție de concentrația surfactantului (Tab.2).

Tabelul 2

Diminuarea concentrației compușilor organici din sisteme-model ce conțin coloranți activi, direcți și surfactanți, în funcție de concentrația surfactantului la electroflotare și adsorbția lor ulterioară; [colorant]=200,0 mg/L, t.electrofl.=15 min., I=0,4 A

[surf.] mg/L	CD+LSS					PA+BHTA				
	CCO _{init.} , mgO/L	electroflotare		adsorbția pe CA		CCO _{init.} , mgO/L	electroflotare		adsorbția pe CA	
		CCO _{rem.} , mgO/L	E. min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E. min., %		CCO _{rem.} , mgO/L	E. min., %	CCO _{rem.} , mgO/L	E. min., %
20,0	250,0	38,7	84,0	25,6	91,5	140,0	40,0	71,4	5,62	92,4
40,0	280,0	35,6	85,7	24,3	91,9	160,0	41,9	73,8	5,62	96,5
60,0	300,0	16,8	94,4	21,2	93,0	180,0	43,1	76,0	6,25	96,5

Procesul de electroflotare depinde atât de natura surfactantului, cât și de concentrația lui. Partea hidrofobă a surfactantului este responsabilă de alipirea particulelor de colorant cu surfactantul. Partea hidrofilă care este îndreptată spre apă duce la o alipire mai bună a bulelor de gaze electrolitice, iar, în consecință, la o îndeplătare mai bună a particulelor asociate, 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 și surfactantului și de concentrația acestuia. S-a constatat că efectul de înlăturare se mărește cu timpul 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. Astfel, s-a stabilit că efectul de electroflotare a amestecului de coloranți direcți sau activi și surfactanți depinde de dimensiunile și sarcina particulelor de coloranți, care sunt dispersate și stabilizate de surfactanți, iar acestea, la rândul lor, depind de natura și concentrația colorantului și a surfactantului.

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 (RA) sau se schimbă neesențial (PA) la adsorbția lor de către cărbunii activi și soluțiile nu se epuizează până la normele sanitare (Tab.3).

Tabelul 3

Efectul de înlăturare (%) a compușilor organici din sisteme-model ce conțin amestec de coloranți activi PA sau RA, surfactant anionic sau cationic și etilenglicol, în funcție de timpul de electroflotare; [colorant]=200,0 mg/L, [surfactant]=60,0 mg/L, [EGI]=60,0 mg/L, I=0,4 A

t.electroflotare	[RA]+[BHTA]+[EGI], CCO _o = 180,0 mgO/L		[PA]+[BHTA]+[EGI], CCO _o =280,0 mgO/L		[PA]+[LSS]+[EGI], CCO _o =355,0 mgO/L	
	electroflotare	ads. pe CA după electrofl.	electroflotare	ads. pe CA după electrofl.	electroflotare	ads. pe CA după electrofl.
5 min.	94,4	93,7	89,1	90,2	84,1	92,2
10 min.	94,4	93,7	89,5	90,6	88,9	93,4
15 min.	94,6	93,5	89,9	91,1	89,4	93,7

Aceleași legități se observă și pentru amestecul de colorant direct CD și surfactant anionic sau de colorant RD și surfactant cationic și etilenglicol (Tab.4).

Tabelul 4

Diminuarea concentrației compusilor organici din sisteme-model ce conțin amestec de coloranți direcți CD sau RD, surfactant anionic sau cationic și etilenglicol, în funcție de timpul de electroflotare; [colorant]=200,0 mg/L, [surfactant]=60,0 mg/L, [EGI]=60,0 mg/L, I=0,4 A

t. electrofl.	[CD]+[LSS]+[EGI], CCO ₀ = 360,0 mgO/L				[RD]+[BHTA]+[EGI], CCO ₀ =380,0 mgO/L			
	electroflotare		ads. pe CA după electrofl.		electroflotare		ads. pe CA după electrofl.	
	CCO, mgO/L	E. min., %	CCO, mgO/L	E. min., %	CCO, mgO/L	E. min., %	CCO, mgO/L	E. min., %
5 min.	38,1	87,9	24,4	92,3	54,4	85,7	45,6	88,0
10 min.	33,8	89,3	24,4	92,3	28,8	97,7	39,4	89,6
15 min.	32,5	89,7	23,7	92,5	28,1	97,8	37,5	90,1

Aceasta se explică prin faptul că moleculele de etilenglicol au proprietăți hidrofile, alipindu-se de suprafața particulelor asociate de coloranți și surfactanți, micșorează procesul 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, care au proprietăți hidrofobe, efectul de electroflotare și de înlăturare a amestecului de coloranți și surfactanți se mărește, iar în prezența polialcoolilor, care au proprietăți hidrofile, efectul de electroflotare se micșorează în cazul coloranților direcți, care formează particule cu dimensiuni mai mari și se mărește în cazul coloranților activi, care formează particule cu dimensiuni mai mici.

În rezultatul electroflotării amestecului de coloranți direcți și activi și surfactanți în prezența etilenglicolului, în soluția epurată nu se atinge concentrația limită admisibilă, prevăzută pentru compușii organici (după valoarea CCO –Cr), chiar și după procesul de adsorbție pe cărbunii activi. De aceea, în continuare s-a efectuat procesul de oxidare catalitică a compușilor organici după procesul de electroflotare la a doua etapă de tratare.

Procesul de electroflotare este o etapă primară nedistructivă. După ce sistemele-model au fost supuse timp de 15 min. procesului de electroflotare, s-a înlăturat spuma formată la suprafața lichidului, iar filtrantul a fost supus procesului de oxidare cu peroxid de hidrogen la iradierea cu razele UV în prezența ionilor de fier(II) și a dioxidului de titan, iar componenții degradați au fost adsorbiți de către cărbunii activi, conform metodicii. Natura sistemelor a fost diferită: colorant activ PA și surfactant cationic, colorant direct CD și surfactant anionic, ambele în lipsa sau în prezența etilenglicolului. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 5 și 6.

Tabelul 5

Sisteme-model ce conțin amestec de colorant activ sau direct și surfactanți la tratarea lor prin combinarea metodelor fizico-chimice în funcție de concentrația surfactantului; [Fe²⁺]=0,0008 mol/L, [H₂O₂]=0,008 mol/L, pH=2,0, λ=365 nm, I=0,4 A

Sisteme-model	Electroflotarea 15 min.	Oxidarea Fenton+UV, 60 min.	Adsorbția pe CA
[PA]=200,0 mg/L+ [BHTA]=20,0 mg/L; CCO ₀ =140,0 mgO/L	40,0 mgO/L	37,5 mgO/L	5,6 mgO/L
[PA]=200,0 mg/L+ [BHTA]=40,0 mg/L; CCO ₀ =160,0 mgO/L	41,9 mgO/L	40,0 mgO/L	5,6 mgO/L
[PA]=200,0 mg/L+ [BHTA]=60,0 mg/L; CCO ₀ =180,0 mgO/L	42,5 mgO/L	34,4 mgO/L	6,3 mgO/L
[CD]=200,0 mg/L+ [LSS]=20,0 mg/L; CCO ₀ =250 mgO/L	38,8 mgO/L	31,3 mgO/L	5,6 mgO/L
[CD]=200,0 mg/L+ [LSS]=40,0 mg/L; CCO ₀ =280 mgO/L	35,6 mgO/L	29,4 mgO/L	4,4 mgO/L
[CD]=200,0 mg/L+ [LSS]=60,0 mg/L; CCO ₀ =300 mgO/L	16,9 mgO/L	11,2 mgO/L	5,6 mgO/L

Tabelul 6

Sisteme-model ce conțin amestec de colorant activ sau direct și surfactanți la tratarea lor prin combinarea metodelor fizico-chimice în lipsa și în prezența etilenglicolului; [colorant]=200,0 mg/L, [surfactant]=60,0 mg/L, [poliacool]=60,0 mg/L, [TiO₂]=500,0 mg/L, pH=4,0, Λ =365 nm, I=0,4 A

Sisteme-model	Electroflotarea, t. electrofl.=15 min.	Oxidarea cu TiO ₂ t.oxid.=60 min.	Adsorbția pe CA
PA+ BHTA; CCO ₀ =180,0 mgO/L	43,1 mgO/L	37,7 mgO/L	5,6 mgO/L
PA+ BHTA+EGL; CCO ₀ =280,0 mgO/L	28,1 mgO/L	25,0 mgO/L	15,6 mgO/L
CD+ LSS; CCO ₀ =300,0 mgO/L	16,9 mgO/L	11,2 mgO/L	5,6 mgO/L
CD+ LSS+EGL; CCO ₀ =360,0 mgO/L	32,5 mgO/L	28,1 mgO/L	18,8 mgO/L

În rezultatul cercetărilor de laborator 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 din soluțiile-model practic nu se micșorează datorită oxidării moleculelor de coloranți, surfactanți și etilenglicol, adică procesul de oxidare și, mai ales, cel de mineralizare este încetinit. Aceasta se poate explica prin stabilitatea mărită a particulelor asociate de coloranți cu surfactanții și bulele alipite de gaze electrolitice, care împiedică alipirea radicalilor de OH[•], dar care au rolul de a oxida activ moleculele colorantului.

După 60 minute de oxidare concentrația compușilor degradați, în rezultatul procesului de oxidare fotocatalitică, este mai mare decât cea admisibilă, de aceea ea a fost în continuare micșorată prin procesul de adsorbție de către cărbunii activi. Concentrația maximă admisibilă pentru compușii degradați se obține după procesul de adsorbție pe cărbunii activi pentru amestecul de coloranți activi și surfactanți cationici, care practic nu depinde de concentrația surfactantului din amestec. Însă, efectul de adsorbție a 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.

Concluzii

1. S-a stabilit că efectul de electroflotare a amestecului de coloranți direcți sau activi și surfactanți depinde de dimensiunile și sarcina particulelor de coloranți, natura și concentrația colorantului, surfactantului și etilenglicolului, precum și de timpul de electroflotare.

2. S-a stabilit că pentru soluțiile care conțin colorant CD și surfactant anionic efectul de înlăturare crește (79,2-94,4%) odată cu mărirea timpului de electroflotare (de la 5 la 15 min.), iar pentru amestecul de colorant activ PA și surfactant cationic efectul de înlăturare a componentilor organici nu depinde esențial de timpul electroflotării și este în jur de 74-76%.

3. S-a constatat că la mărirea concentrației surfactanților LSS și BHTA de la 20,0 la 60,0 mg/L efectul diminuării concentrației compușilor organici pentru sistemul PA-BHTA se mărește de la 71,0 până la 76,0%, iar pentru CD-LSS efectul diminuării concentrației se mărește de la 84,5 până la 94,4 % în 15 minute de electroflotare.

4. S-a constatat că soluțiile care conțin amestec de coloranți activi și surfactanți cationici pot fi epurate prin combinarea metodelor de electroflotare și adsorbție pe cărbunii activi, iar soluțiile care conțin amestec de coloranți direcți și activi și surfactanți anionici pot fi epurate prin combinarea metodelor de electroflotare, oxidare catalitică cu peroxid de hidrogen și adsorbție pe cărbunii activi.

5. S-a stabilit că în prezența poliacoolilor (etilenglicolului) efectul de înlăturare se micșorează și soluțiile deja nu se mai epurează până la normele sanitare, nici la combinarea metodelor fizico-chimice.

Bibliografie:

1. AHMAD, A.L., PUASA, S.W. Reactive dyes decolourization from an aqueous solution by combined coagulation/micellar – enhanced ultrafiltration process. In: *Chemical Engineering Journal*, 2007, vol.132, p.257-265.
2. AL-KDASI, A., IDRIS, A., KATAYON, S., CHUAH TEONG GUAN. Treatment of textile wastewater advanced oxidation processes. In: *Global Nest: the Int. J.*, 2004, vol.6, no.3, p.222-230.
3. ARSLAN, A., AKMEHMET, B., DETLEF, B. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. In: *Water Res.*, 2002, vol.36, no.5, p.1143-1154.
4. CHUN, H., YIZHONG, W. Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater. In: *Chemosphere*, no.39 (12), p.2107-2115.
5. 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. Photoelectrochemical degradation of the DBS anionic surfactant. In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*, 2001, vol.138, p.185-192.
6. HORREAKIS, F., AZIZI, A., YOOCAULI, A., BENHAMMOU, A., NOELLE PONCE, M. Treatment of textile dye effluents using coagulation-flocculation coupled with membrane processes or adsorption on powdered activated carbon. In: *Desalination*, 2009, vol.235, p.330-339.
7. HSING, HAO-JAN, CHIANG, PEN-CHI, CHANG, E.E., MEI-YIN CHEN. The decolorization and mineralization of Acid Orange 6 azo dye in aqueous solution by advanced oxidation processes: A comparative study. In: *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol.141(1), p.8-16.
8. JUSOH, A., TAM, Y.K., G.LIEW, A., MAGAT MOHD NOOR, M.J. Adsorption of remazol dye onto granular activated carbon in fixed bed: A case study of red 3BS. In: *International Journal of Engineering and Technology*, 2004, vol.1, no.1, p.58-63.
9. MA, C.W., CHU, W. Photodegradation a mechanism and rate improvement of chlorinated aromatic dye non-ionic surfactant solutions. In: *Waster Residuale*, 2001, no.10(35), p.2453-2459.
10. MICHITAKA, O., HIROFURNI, S., HIROYUKI, F., KOICHI, E. Intramolecularly selective decomposition of surfactant molecules on photocatalytic oxidative degradation over TiO₂ photocatalyst. In: *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*, 2000, no.155, p.122-129.
11. NI'AM, MOH FAIQUN, OTHMAN, F., SOHAILI, J., FAUZIA, Z. Removal of COD and turbidity to improve wastewater quality using electrocoagulation technique. In: *Journal of Analytical Sciences*, 2007, vol.11, no.1, p.198-205.
12. PASCHOAL, F., ANDERSONB, M., ZANNINI, V. Photoelectrocatalytic Oxidation of Anionic Surfactant used in Leather Industry on Nanoporous Ti/TiO₂ Electrodes. In: *Journal Brazil Chemistry Society*, 2008, no.4(19), p.803-810.
13. PHALAKORNKULE, C., POLGUMHANG, S., TONGDAUNG, W. Performance of an Electrocoagulation Process in Treating Direct Dye: Batch and Continuous Upflow Processes. In: *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 2009, vol.57.
14. RĂDULESCU, C., IONIȚĂ, I., MOATER, E., STIHI, C. Decolourization of textile wastewater containing green cationic dye by AOPs. In: *Ovidius University Annals of Chemistry*, 2009, vol.20, no.1, p.66-71.
15. RAZO-FLORES, E., LUIJTEN, M., DONLON, B., LETTINGA, G., FIEID, J. Biodegradation of Selected Azo Dyes under Methanogenic Conditions. In: *Water Scientist Technologies*, 1997, no.36, p.65-67.
16. SHAKIR, K., ELKAFRAWY, F., GHONEIMY, HU. Removal of Rhoda mine B (a basic dye) and thoron (an acidic dye) from dilute aqueous solutions and wastewater stimulants by ion flotation. In: *Water Research*, 2010, no.44, p.1449-1461.
17. STANISLAW, L., MONIKA, S. and RENATA, Z. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. In: *Journal of Biotechnology*, 2001, no.89, p.175-184.
18. 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*, 2005, vol.3, no.1, p.1-7.
19. SUNDARARAMAN, T.R., RAMAMURTHI, DR.V., PARTHA, DR.N. Decolorization and COD removal of reactive yellow 16 by Fenton oxidation and comparison of dye removal with photo Fenton and sono Fenton process. In: *Modern Applied Science*, 2009, vol.3, no.8, p.15-22.
20. TAMBOSI, J., DOMENICO, M., MOREIRA, R. Pre-oxidation and coagulation of paper and pulp wastewater by fenton-like process. 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering. Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos – Universidade Federal de Santa Catarina.
21. TRIVEDI, K., BORICHA, A., BAJAJ, H., ASRA, R. Adsorption of remazol brilliant blue dye from water by poly-aluminum chloride. In: *Journal Chemistry*, 2009, vol.2, no.2, p.379-385.
22. ЛЮРЬЕ, Л. Унифицированные методы анализа вод. Москва, 1968.

Prezentat la 10.06.2015