

## DIMINUAREA CONCENTRAȚIEI AMESTECULUI DE COLORANȚI TEXTILI ȘI SURFACTANT CATIONIC DIN SOLUȚIILE-MODEL LA OXIDAREA LOR FOTOCATALITICĂ CU PEROXID DE HIDROGEN

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

Coloranții sintetici se produc și se consumă în cantități mari în industria textilă, de piele, fotografică, cosmetică și farmaceutică. Însă cea mai mare parte de coloranți se folosesc în industria textilă. Apele reziduale textile conțin o serie largă de coloranți din diferite clase și o gamă largă de compuși auxiliari textili, ca surfactanții, substanțele pentru dispersie, fixe, strălucire, polialcooli și fenoli, diferiți polimeri pentru îmbunătățirea procesului de vopsire a țesăturilor. Toate aceste substanțe sunt toxice, nebiodegradabile și în prezent se înlătură prin aplicarea metodelor clasice de coagulare și adsorbție pe cărbune activ [1, 2]. Însă prin aceste metode apele reziduale textile se epurează neeficient (în jurul de 50-60%), fiindcă s-a mărit numărul și diversitatea compușilor auxiliari textili și ei nu sunt eficient reținuți prin metodele indicate, fie că concentrația lor este prea mare, fie că natura componentelor nu permite coagularea eficientă și nici adsorbția lor completă de către cărbunele activ.

În ultimul timp, cercetătorii studiază aplicarea metodelor de oxidare avansată cu aplicarea ozonului sau peroxidului de hidrogen, care poate fi descompus la iradierea cu razele UV, în prezența ionilor de fier (II) (metoda foto-Fenton) sau a dioxidului de titan. Aplicarea acestor metode reprezintă un interes atât teoretic, cât și practic, deoarece concentrația radicalilor OH\* se mărește în procesul de fotocataliză datorită faptului că o parte din radicalii OH\* se obțin și din moleculele de peroxid la descompunerea lor cu ajutorul razelor UV, iar altă parte de radicali se obțin ca rezultat al interacțiunii moleculelor de peroxid de hidrogen cu ionii de fier (II).

Din literatură se cunoaște că peroxidul de hidrogen se descompune în prezența catalizatorului de dioxid de titan după mecanismul [3], iar electronul eliberat este adsorbit de oxigenul dizolvat din apă. În prezența peroxidului de hidrogen, procesul decurge cu formarea suplimentară a radicalilor de OH\*, a căror concentrație depinde de concentrația dioxidului de titan, lungimea de undă a razelor UV și timpul de iradiere:  $\text{TiO}_2(e^-_{cb}) + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{OH}^\bullet$ . 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:  $\text{TiO}_2(e^-_{cb}) + \text{HO}^\bullet \rightarrow \text{OH}^\bullet$ .

Metodele de oxidare avansată duc la micșorarea componentelor organice prin mineralizarea lor parțială și la mărirea procesului de adsorbție a compușilor oxidați de către cărbunii activi. Ei își măresc capacitatea de adsorbție față de compușii remanenți, fie prin micșorarea maselor moleculare, datorită

oxidării lor cu radicalii OH\*, ori prin micșorarea aceleiași concentrații, datorită mineralizării componentelor organice până la dioxid de carbon și apă. Aceste metode se încadrează bine în fluxul tehnologic de epurare al apelor reziduale, fiind amplasate între etapa de coagulare și adsorbție pe cărbunii activi. Optimizarea și mărirea gradului de mineralizare al compușilor organici din apele reziduale textile va duce la intensificarea procesului de epurare și, respectiv, la micșorarea deșeurilor, care se formează în procesul de epurare.

Cu acest scop a fost studiat procesul diminuării concentrației amestecului de colorant activ portocaliu activ (PA) și surfactantului cationic din soluțiile-model la oxidarea lor cu peroxid de hidrogen, catalizat de ionii de fier (II) și de dioxid de titan la iradierea cu razele UV în lipsa și în prezența curentului electric în funcție de concentrația colorantului și de timpul oxidării fotocatalitice.

În urma cercetărilor experimentale (Tabel) s-a obținut, că gradul de oxidare și de mineralizare depinde de concentrația radicalilor OH\*, care, la rândul lor, depind de concentrația peroxidului, iar pe de altă, de concentrația componentelor organice din amestec și timpul de oxidare. Cu mărirea timpului de oxidare se mărește gradul de oxidare și de mineralizare al componentelor organice din amestec, însă cu mărirea concentrației inițiale de colorant, gradul de oxidare și de mineralizare se micșorează.

*Tabel*

Diminuarea concentrației amestecului de colorant PA și surfactant cationic în funcție de timp, la oxidarea fotocatalitică cu peroxid de hidrogen, în prezența ionilor de fier (II) și TiO<sub>2</sub> la tratarea soluțiilor în celula electrochimică și lipsa curentului electric. [surf.cat.]=60 mg/l, pH=3.5-4.0,  $\Lambda=365 \text{ nm}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}]=3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

t, min	[PA]=100 mg/l; CCOo = 125 mgO/l							
	fără tratare electrochimică				Cu tratare electrochimică I=0.4 A			
	foto-Fenton		Foto TiO <sub>2</sub>		foto-Fenton + elect.		Foto TiO <sub>2</sub> + elect.	
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=6*10 <sup>-3</sup> mol/l [Fe <sup>2+</sup> ]=6*10 <sup>-4</sup> mol/l		[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=6*10 <sup>-3</sup> mol/l TiO <sub>2</sub> = 0,5 g/l		[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=6*10 <sup>-3</sup> mol/l [Fe <sup>2+</sup> ]=6*10 <sup>-4</sup> mol/l		[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=6*10 <sup>-3</sup> mol/l TiO <sub>2</sub> = 0,5 g/l	
CCO <sub>rem</sub> , mgO/l	Gr.min. %	CCO <sub>rem</sub> , mgO/l	Gr.min., %	CCO <sub>rem</sub> , mgO/l	Gr.min., %	CCO <sub>rem</sub> , mgO/l	Gr.min., %	
10	11,25	91,0	20,00	84,0	23,12	81,5	5,00	96,0
20	9,37	92,5	18,12	85,6	16,87	86,5	3,75	97,0
40	8,75	93,4	18,12	85,6	14,37	88,5	3,12	97,5
60	7,5	94,0	17,50	86,0	12,50	90,0	1,87	98,5
CA	4,37	96,5	5,62	95,5	1,87	98,5	0,62	99,5
t, min	[PA]=200 mg/l; CCOo = 180 mgO/l							
	fără tratare electrochimică				tratare electrochimică I=0,4 A			
	foto-Fenton		Foto TiO <sub>2</sub>		foto-Fenton + elect.		Foto TiO <sub>2</sub> + elect.	
	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=8*10 <sup>-3</sup> mol/l [Fe <sup>2+</sup> ]=8*10 <sup>-4</sup> mol/l		[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=8*10 <sup>-3</sup> mol/l TiO <sub>2</sub> = 0,5 g/l		[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=8*10 <sup>-3</sup> mol/l [Fe <sup>2+</sup> ]=8*10 <sup>-4</sup> mol/l		[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=8*10 <sup>-3</sup> mol/l TiO <sub>2</sub> = 0,5 g/l	
CCO <sub>rem</sub> , mgO/l	Gr.min. %	CCO <sub>rem</sub> , mgO/l	Gr.min., %	CCO <sub>rem</sub> , mgO/l	Gr.min., %	CCO <sub>rem</sub> , mgO/l	Gr.min., %	
10	37,5	79,2	31,87	82,3	40,62	77,4	15,00	91,7
20	17,5	90,3	28,75	84,0	33,75	81,2	12,50	93,1
40	13,75	92,3	26,25	85,4	21,87	87,8	11,25	93,7
60	11,87	93,4	25,62	85,7	16,25	91,0	10,00	94,4
CA	6,87	96,2	8,12	95,5	2,50	98,6	0,62	96,2

S-a constatat că drept rezultat al oxidării fotocatalitice, concentrația compușilor organici din soluțiile-model se micșorează datorită oxidării moleculelor de coloranți și surfactant cu ajutorul radicalilor  $\text{OH}^*$  până la dioxid de carbon și apă, compuși organici mai simpli (alcooli, cetone, acizi organici). O parte dintre ei se oxidează și mineralizează, iar valoarea CCO-Cr se micșorează și se micșorează și concentrația totală a compușilor organici și în felul acesta soluțiile se epurează. Diminuarea concentrației amestecului de compuși organici (diminuarea valorii CCO-Cr) mai depinde și de natura catalizatorului și prezența curentului electric. La oxidarea amestecului de compuși organici din soluțiile model cu peroxid de hidrogen, gradul de oxidare și de mineralizare este mai mare în prezența ionilor de fier (II) decât în prezența dioxidului de titan în lipsa tratării electrochimice. Aceasta se explică prin faptul că la iradierea cu razele UV concentrația radicalilor  $\text{OH}^*$  este mai mare în prezența ionilor de fier (II) decât în prezența dioxidului de titan, fiindcă ionii de fier descompun suplimentar peroxidul de hidrogen, iar în prezența dioxidului de titan, electronii de pe banda de conducere sunt acceptați de radicalii liberi  $\text{OH}^*$ , transformându-se în ioni, conform mecanismului indicat mai sus, și acesta duce la micșorarea concentrației radicalilor  $\text{OH}^*$  din soluție, și, respectiv, și la micșorarea efectului de oxidare. Dimpotrivă, în prezența curentului electric, electronii de pe banda de conducere sunt acceptați de către electrod, și în felul acesta concentrația radicalilor nu se micșorează, dar se mărește, și aceasta duce la mărirea efectului de oxidare și de mineralizare a compușilor organici.

### **Concluzii**

1. S-a constatat că la oxidarea amestecului de colorant PA și surfactant cationic din soluțiile model, cu peroxid de hidrogen, gradul de oxidare și de mineralizare este mai mare în prezența ionilor de fier (II) decât în prezența dioxidului de titan în lipsa tratării electrochimice.

2. S-a stabilit că la tratarea amestecului dat în celula electrochimică, gradul de oxidare și de mineralizare este mai mare la oxidarea lor cu peroxidul de hidrogen, catalizat de dioxidul de titan.

### **Referințe:**

1. BOURAS, O., BOLLINGER, J., BAUDU, M. *Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant – modified pillared clays*. Applied. Clay Science. 2007, no. 37, p.240-250.
2. GARCIA, J., OLIVEIRA, J., SILVA, C., OLIVEIRA, C. *Comparative study of the degradation of real textile effluents by photocatalytic reaction involving UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems*. In: *J. Hazardous Materials*. 2007, no.147, p.105-110.
3. HIDAKA, H., AJISAKA, K., HARIKOSHI, S., OYAMA, T. *Photo-induced oxidative synergistic degradation of mixed anionic/cationic surfactant systems in aqueous dispersions*. A detailed study of the DBS/HTAB system, *App.Catalysis B.Environmental*. 2010, no.99, p.485-489.