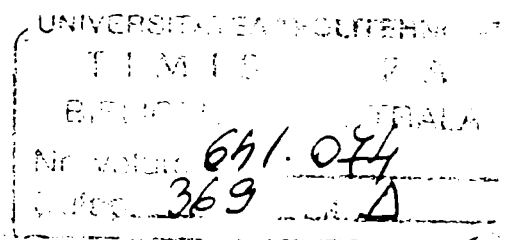


**UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA MEDIULUI**

Ing. DIMITRIE BOTĂU

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL PROCESELOR DE OXIDARE CHIMICĂ
CU REACTIV FENTON ȘI OZON LA TRATAREA APELOR CU
CONȚINUT DE COLORANȚI AZOICI**

TEZĂ DE DOCTORAT



**CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC
Prof. dr. ing. Aurel IOVI**

**TIMIȘOARA
2003**

INTRODUCERE

Poluarea reprezintă un fenomen complex de modificare a proprietăților și caracteristicilor naturale ale apei curate prin introducerea unor substanțe sau forme de energie. Ea poate fi caracterizată prin prezența oricărei substanțe străine organice, anorganice, radioactive sau biologice care tinde să degradeze calitatea apei și să o facă improprie folosințelor /1,2/.

Poluarea reprezintă în zilele noastre una din problemele fundamentale ale umanității, consecință a ruperii echilibrului ecologic dintre om și natură și este atribuită în principal revoluției industriale. Explozia industrială și urbană din secolul al XIX -lea continuată și în secolul XX a avut însă ca urmare o creștere considerabilă a poluării, în asemenea condiții încât raporturile dintre om și mediul său înconjurător se găsesc acum într-un mare dezechilibru.

Poluarea, această agresiune împotriva integrității mediului înconjurător, este prețul pe care oamenii îl plătesc pentru multe din binefacerile aduse de tehnica modernă. Țările intens dezvoltate din lume nu sunt numai beneficiarele directe ale efectelor pozitive ale tehnicii, ci sunt și primele victime de pe urma degradării mediului înconjurător, produs de aceasta.

Exceptând unele cazuri accidentale, poluarea apelor provine din deversări necontrolate, de origini diverse. Principalele sunt datorate apelor reziduale urbane, apelor reziduale de origine industrială, poluării de origine agricolă produsă de utilizarea insecticidelor, erbicidelor, îngrășămintelor chimice și de reziduuri de origine animală.

Problema poluării apelor nu interesează numai omul și animalele acvatice, ci constituie o îngrijorare din ce în ce mai serioasă pentru industriile însăși, care se văd obligate să folosească ape poluate în amonte, incompatibile cu unele tipuri de instalații. Industriașul care poluează apele poate deveni astfel una din propriile sale victime.

Intre agenții poluanți ai apelor susceptibili să aibă efecte toxice asupra organismelor vii se citează: nitrații, florurile, metalele toxice (în principal arsen, mercur, plumb, nichel, cadmiu), pesticidele, detergenții, produși organici de sinteză (în special heterociclii substituiți) și reziduurile radioactive /1/.

Dacă până la revoluția industrială deșeurile colectivităților umane erau în principal de origine organică (produse naturale, deșeuri alimentare), acestea erau ușor degradate de microorganisme (bacterii, ciuperci) fiind reintegrate în circuitul natural. Evacuarea unor astfel de deșeuri în ape naturale (râuri, lacuri), duce la distrugerea acestora de către microorganismele din apă consumând în același timp o parte din oxigenul dizolvat în mediul acvatic respectiv. Aceasta reprezintă capacitatea de autoepurare. Deversarea unei cantități mari de deșeuri în apa unui râu poate conduce în extremis

la consumarea întregii cantități de oxigen dizolvat, apariția unor procese de fermentare anaerobă asociate cu instalarea stadiului de poluare acută și anularea capacității de autoepurare /2-4/.

O imagine sintetică a condițiilor în care omenirea este confruntată astăzi cu complexa problematică a mediului ei de viață și o viziune sumbră a viitorului ce trebuie evitat, este consemnată pregnant de Mircea Malița în *Cronica anului 2000*.

Dacă natura, așa cum o cunoaște generația noastră este substituită rapid printr-un univers artificial, trebuie luate unele măsuri și precauții. Intervenția omului în natură reclamă ordine și menținerea deliberată a echilibrului organic. În douăzeci de ani nevoile de apă ale omenirii se vor dubla. Fără anticiparea acestei situații se va ajunge la o reală criză a apei. Să ne imaginăm o lume supraindustrializată, tehnologizată și automatizată excesiv, în care omenirea este însetată și picătura de apă mai prețioasă ca aurul. Progresul tehnic fără echilibrul resurselor și balanța naturii noi, create de om, devine paradoxal./5 /.

Din evaluarea rezultatelor Conferinței Mondiale a Apei ținută la Mar Del Plata (1977) a fost relevat faptul că în gândirea fundamentală a ONU, problema apei apare într-o interrelație și interdependență organică cu alte probleme majore cum sunt dezvoltarea economică, mediul înconjurător, habitatul etc. și reclamă aceleași soluții de interes general. Aceste preocupări au fost reluate, analizate și reiterate cu prilejul altor manifestări internaționale dintre care pot fi menționate: Agenda XXI la Rio de Janeiro în 1992, Protocolul de la Kyoto în 1997, Convenția de la Stockholm privind poluanții organici persistenti (UNEP 2001) și Samitul mondial de la Johannesburg privind dezvoltarea susținută. În același timp problema apei trebuie să se constituie ca o chestiune ce aparține strategiei de îndelungată perspectivă a societății internaționale./2/. Omul trebuie să capete conștiința faptului că nu ocupă o situație privilegiată în natură, ci, ca orice ființă vie el depinde de ea. A ocroti și a îmbunătăți mediul înconjurător, pentru generațiile actuale și viitoare, a devenit pentru umanitate un obiectiv primordial, o sarcină a cărei realizare va trebui coordonată și armonizată cu realizarea obiectivelor fundamentale deja fixate de pace, dezvoltare economică și socială în lumea întreagă.

Problema calității apei naturale este de aceeași importanță în relație cu dezvoltarea industriei, agriculturii, urbanizarea și poluarea intensă a cursurilor de apă de către apele reziduale și diferite alte reziduuri. Cantitatea de reziduuri industriale și municipale deversate în cursurile de apă ale lumii este foarte mare, fiind în continuă creștere. Unele ape reziduale industriale chiar după epurare mecanică și biologică, necesită o diluție de 5 - 25 ori cu apă curată, în vederea reutilizării. Unele ramuri ale industriei chimice necesită chiar un volum de diluție de 200 - 250 ori pentru a dilua reziduurile./6/.

Deoarece nevoia de consum crește continuu, depășind uneori sursele existente, cu toate procedeele aplicate pentru epurarea apelor reziduale, pe zone întinse se folosesc ape contaminate, care afectează starea de sănătate a populației. De altfel OMS estimează că, pe plan mondial, aproximativ 80 % din cazurile de îmbolnăviri își au sursa în apa poluată. Principalele boli hidrice, cu rata mortalității cea mai ridicată, sunt febra tifoidă și holera. /4/.

În ultimele decenii și caracterul apelor reziduale s-a modificat foarte mult, apărând ape reziduale dificil de epurat. Astfel compoziția apelor reziduale menajere s-a modificat prin utilizarea detergenților sintetici, (ca exemplu tipic) însă cele mai mari modificări au intervenit în compoziția apelor reziduale industriale.

Sursele de poluare a apei sunt variate: naturale și artificiale, organizate și neorganizate, accidentale sau sistematice, temporare sau permanente, continui sau intermitente, fixe sau mobile. /7/.

Cea mai frecventă clasificare se face împărțind sursele de poluare după natura apelor reziduale care sunt: ape reziduale menajere, ape reziduale orășenești și ape reziduale industriale. Apele reziduale orășenești provin din amestecul apelor menajere cu ape reziduale industriale și cu apele pluviale.

Apele uzate industriale rezultă de la întreprinderile industriale, în urma desfășurării proceselor tehnologice de producție. Industria folosește cantități importante de apă pentru procesele tehnologice, deversând în emisari ape puternic impurificate. Felul și gradul de impurificare este specific fiecărei ramuri de activitate industrială, dar caracteristica lor comună este prezența impurităților în cât și omului. Poluarea industrială îmbracă diverse aspecte legate de procesul tehnologic de producție.

Apele uzate agricole apar datorită procedeele moderne de îngrijire a solurilor, de combatere a dăunătorilor și de la complexe agrozootehnice. Poluarea cu substanțe chimice folosite în agricultură devine îngrijorătoare, pe de o parte datorită terenurilor întinse pe care se folosesc substanțele menționate iar pe de altă parte, datorită marii stabilități chimice în timp a acestora. /8/.

Apele reziduale industriale se pot clasifica după caracteristicile fizico - chimice în ape reziduale cu conținut predominant de materii anorganice și ape reziduale cu conținut predominant de materii organice. Din prima categorie fac parte apele de mină, din industria siderurgică, industria de prelucrare a metalelor neferoase, industria metalurgică, industria îngrășămintelor chimice, clorosodică ș.a.

Din cea de a doua categorie fac parte apele din industria alimentară (fabrici de zahăr, amidon, drojdie de bere, produse lactate, prelucrarea cămii etc.) caracterizate printr-un conținut de materii

organice putrescibile, industria ușoară (tăbăcărie, fabrici textile), industria de celuloză și hârtie, zootehnie ș.a.

Printre industriile chimice care evacuează ape cu conținut ridicat de substanțe organice neputrescibile, se numără combinatele chimice și petrochimice, rafinăriile de țiței, fabricile de coloranți, distileriile de lemn, industria farmaceutică, industria organică de sinteză ș.a. Apele reziduale colorate provin îndeosebi de la fabricarea coloranților, din industria textilă, fabricarea hârtiei, tăbăcării etc. și împiedică absorbția oxigenului și dezvoltarea normală a proceselor de autoepurare, precum și a celor de fotosinteză. Apa receptorilor colorată cu diferite substanțe evacuate din industrie, nu poate fi folosită pentru agrement (pescuit, canotaj, baie etc.) precum și pentru alimentări cu apă potabilă și industrială. / 9-11/.

O altă sursă de poluare a apelor o reprezintă poluarea termică care este datorată în principal deversării apelor de răcire ale centralelor energetice clasice și nucleare care au deseori temperaturi cu 5 - 12 °C mai ridicate decât acelea ale apelor naturale./12/.

O problemă specială o reprezintă poluarea radioactivă a apelor, care poate să apară în urma unor căderi de pulberi radioactive din atmosferă, datorită apelor de răcire a reactoarelor nucleare, a apelor din minele de uraniu thoriu, ca urmare a incorectei manipulări și depozitări a reziduurilor radioactive lichide sau solide.

În acest context protecția și păstrarea calității apelor devine un factor de maximă importanță în menținerea echilibrului ecologic al planetei. Protecția calității apelor este un fenomen interdisciplinar în care intervin aspecte politice, sociale, economice, juridice, tehnologice și științifice, pe care numai analiza sistematică le poate soluționa în mod corespunzător. O direcție în care se fac eforturi deosebite o constituie informarea și educarea, pe diferite căi a publicului larg, în vederea formării unei atitudini noi, conștiente, față de natură. Utilizarea apei este o chestiune ce ține de cultură și schimbările în structura sa trebuie să fie treptate și bazate pe informarea, educarea, organizarea, participarea și autoeducarea populației. Mediul social este la fel de important ca și cel fizic pentru adoptarea cu succes, a unor noi căi de utilizare a apei în diverse scopuri și, în consecință, trebuie să li se acorde o atenție egală. Se impune deci reconsiderarea poziției noastre față de natură și această bogăție a ei care este apa. A venit vremea să învățăm cum să restituim naturii bogăția împrumutată de la ea ./13/.

Menținerea în stare curată a apelor naturale mai ales în regiunile industriale și nu numai, prin purificarea corespunzătoare a apelor uzate, indiferent de proveniența lor, reprezintă modul cel mai bun și mai economic de a asigura populației și activității industriale apa de care are nevoie.

I. OXIDAREA CHIMICĂ ÎN TRATAREA APELOR REZIDUALE

1. GENERALITĂȚI. ROLUL OXIDANȚILOR ÎN TRATAREA APELOR

Criterii de alegere a oxidantului. În domeniul tratării apelor, un oxidant trebuie să răspundă la un anumit număr de criterii și trebuie să aibă în particular:

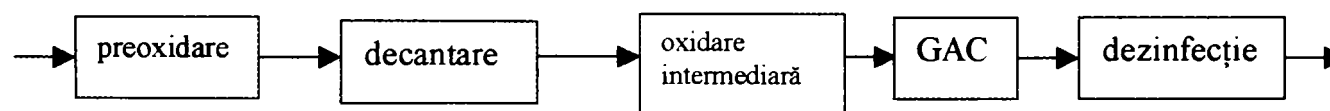
- o putere oxidantă și/sau dezinfectantă mare
- un reducător conjugat, care să nu deranjeze consumatorii (în cazul apelor potabile), sau pentru mediul receptor (în cazul apelor reziduale), sau ușor de eliminat
- capacitate scăzută de a genera compuși toxici prin reacții secundare.

Utilizarea oxidanților comportă diferite aspecte și în cadrul filierelor de tratare a apelor de consum, a apelor de piscină, a apelor industriale și în fluxurile de epurare a apelor reziduale, locul și alegerea oxidantului fiind în funcție de obiectivele cerute/14-17/.

În cazul tratării apelor de consum (potabile), considerând cazul cel mai complex de producere a apei potabile pornind de la ape de suprafață, oxidanții pot interveni la trei nivele:

- preoxidare
- oxidare intermediară
- dezinfecție

care sunt repartizate urmând o schemă de tipul:



Schema unei filiere de tratare pentru potabilizare pornind de la o apă de suprafață.

În cazul preoxidării principalele obiective urmărite sunt:

- oxidarea compușilor minerali (NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} etc).
- eliminarea gustului, mirosului, a culorii și ameliorarea calităților organoleptice;
- degradarea mai mult sau mai puțin completă a micropoluantilor organici;
- inhibarea încrustărilor sau distrugerea algelor în instalațiile de decantare –

limpezire;

- ameliorarea procesului de coagulare – floclare.

La oxidarea intermediară, obiectivul principal este creșterea biodegradabilității materiilor organice. Această fază este în general cuplată cu o filtrare pe cărbune activ.

La dezinfecție, obiectivul este scăderea germenilor patogeni și introducerea unui oxidant rezidual capabil să asigure protecția microbiologică a apei în rețeaua de distribuție (efect bacteriostatic).

Dacă dezinfecția constituie o etapă universală a fluxului de tratare a apei potabile (apă subterană sau de suprafață), preoxidarea și oxidarea intermediară sunt etape a căror punere în practică este condiționată de natura problemelor de rezolvat.

Apele de piscină sunt aproape tot timpul regenerate în circuit închis cu un adaos periodic de apă proaspătă pentru compensarea pierderilor și pentru diminuarea concentrației compușilor organici și a amoniacului. Regenerarea apelor de piscină implică două stadii: filtrarea și dezinfecția, cu prelevarea apei de la suprafața bazinelor (mai puțin de 50% din debitul de recirculare) și reinjecția în totalitate la fundul bazinului.

Dezinfecția apelor de piscină are un dublu scop:

- sanitar pentru a evita transmiterea unor boli contagioase
- estetic pentru a inhiba activitatea algelor responsabile de turbiditatea apei și culoare.

În domeniul tratării apelor industriale se disting două tipuri de ape la care se aplică oxidarea chimică.

- la apele pentru circuitele de răcire,
- la apele reziduale.

În cazul apelor din circuitele de răcire și în cazul particular la cele semi-deschise care constituie medii propice pentru dezvoltarea microorganismelor, bacteriilor și algelor, acestea pot obtura traseele tubulare ale schimbătoarelor de căldură.

Circuitele de climatizare și de umidificare a aerului pot fi asimilate cu circuitele de răcire semideschise, în ceea ce privește problemele de apă. Pentru apa “ultra pură” utilizată în procese speciale, tehnologia tratării în vederea obținerii calității cerute implică.:

- etape de adsorbție pe cărbune activ;
- etape de demineralizare și procedee de membrană;
- tehnici de oxidare și dezinfecție.

În domeniul apelor reziduale trebuie făcută diferențierea între apele reziduale urbane și cele industriale.

Pentru apele reziduale urbane, utilizarea oxidanților este limitată la dezinfectie înainte de evacuarea apelor tratate biologic sau fizico-chimic. Aceasta se practică în anumite cazuri cu deversarea în zone protejate, sau reutilizarea apei pentru irigații /18,19/.

Pentru apele reziduale industriale, oxidarea poate fi folosită pentru două obiective principale:

- eliminarea poluanților specifici înainte de epurarea biologică sau deversării în receptori naturali.

- creșterea biodegradabilității înainte de o etapă de epurare biologică.

Aceste două tipuri de tratament se regăsesc în particular la epurarea efluenților industriali mici și în cazurile complexe pot fi puse în practică în același flux de epurare.

Tratarea apelor reziduale. Cele două principale aplicații ale oxidanților în acest domeniu sunt:

- dezinfectia apelor reziduale urbane după tratamentul biologic sau fizico-chimic

- tratamente de detoxificare și de ameliorare a biodegradabilității aplicate în domeniul apelor reziduale industriale.

Dezinfectia apelor reziduale urbane. Practic clorul este cel mai adesea utilizat din rațiuni economice. În același timp utilizarea sa comportă anumite riscuri datorită dispersării în mediul receptor a compușilor organoclorurați formați în cursul dezinfectiei. Bioxidul de clor, datorită reducătorului său conjugat: cloritul, poate în aceeași măsură să pună probleme sanitare în timp ce O_3 pe lângă proprietățile sale dezinfectante importante, prezintă avantajul unei mai bune oxigenări a apei.

1.1. Tratarea apelor reziduale industriale

Detoxificarea efluenților industriali. Aceste tratamente pot fi aplicate înainte de evacuare sau tratamente biologice complementare. Cazul cel mai frecvent întâlnit este detoxificarea efluenților cu conținut de cianuri. Pentru aceste aplicații, clorul și hipocloritul sunt reactivii cei mai adesea utilizați în practică, ceea ce este de altfel justificat în majoritatea cazurilor. În același timp în prezența materiilor organice, se regăsesc aceleași riscuri sanitare ca la clorinarea apelor reziduale urbane.

În prezența amoniacului și ținând seama de valorile ridicate ale pH-ului la tratamentele de decianurare, ozonul prezintă aceleași inconveniente ca și clorul, datorate consumului mare de oxidant de către NH_3 .

Pentru alte operațiuni de detoxificare (decontaminare) cel mai adesea se pune problema oxidării unui singur compus sau un număr limitat de compuși, alegerea oxidantului fiind făcută după criteriul proprietăților specifice a fiecăruia dintre oxidanți.

Ameliorarea biodegradabilității efluenților industriali. În acest domeniu, incontestabil ozonul este oxidantul cel mai potrivit cel puțin din două motive: (principale).

- intensitatea puterii oxidante

- saturarea mediului în oxigen; această etapă putând fi aplicată direct asupra efluenților puțin biodegradabili sau între o primă etapă de tratament biologic și un tratament de finisare.

În sfârșit în ce privește costurile referitoare la tratarea apelor potabile, industriale sau reziduale, este evident că anumiți oxidanți sunt mai avantajoși decât alții iar anumite tehnici sunt mai economice decât procedeele de oxidare. Totuși în acest domeniu comparația trebuie făcută cu multă rigoare și obiectivitate. Astfel comparând de exemplu oxidarea "in situ" a unuia sau mai multor micro-poluanti volatili cu antrenarea fizică cu aer (striparea) se va lua în considerare și depoluarea gazului care iese din reactorul de extracție.

În aceeași manieră privind comparația oxidanților între ei, trebuie ținut seama atât de efectul imediat urmărit cât și de contextul general, avînd în vedere obiectivul și consecințele sanitare și de mediu care decurg direct sau indirect.

Locul oxidanților în schemele de epurare. La epurarea apelor reziduale urbane și industriale, oxidanții pot interveni în două cazuri:

- ca dezinfectant al apelor reziduale urbane după epurare, această dezinfecție fiind aplicată în practică în numeroase cazuri definite în general prin sensibilitatea mediului receptor.

- ca oxidant chimic, cu următoarele aplicații:

- pentru decolorarea anumitor efluenți industriali /20-22/

- pentru degradarea anumitor substanțe toxice înainte de deversare, epurarea biologică și/sau recirculare /23-26/

- pentru modificarea structurii moleculelor organice în vederea creșterii biodegradabilității lor și deci favorizarea unei etape ulterioare de epurare biologică /27/.

Dezinfecția apelor reziduale urbane. Obiectivul principal al stațiilor de epurare este eliminarea materiilor în suspensie, materiilor oxidabile (CCO și CBO₅) și compușilor cu azot și

fosfor, nivelul de epurare fiind fixat în funcție de caracteristicile și de destinația apelor din mediul receptor.

Aceste stații de epurare elimină în general o cantitate importantă de germeni fecaloizi (80-90%) dar această scădere este insuficientă pentru eliminarea riscurilor sanitare. În fapt, probabilitatea prezenței germeilor patogeni (bacterii, viruși și paraziți) în apele reziduale menajere este ridicată, aceste ape prezentând un risc epidemiologic.

Coliformele fecale constituie germeni de contaminare fecală, cei mai utilizați pentru monitorizare și valorile medii în apele uzate brute sunt de $10^6 - 10^8$ la 100 ml ceea ce corespunde la un număr de $10^7 - 10^9$ (7-9 unități logaritmice) la 100 ml pentru coliformele totale.

Dacă eliminarea acestor germeni este de 99%, fie 2 unități logaritmice la 100 ml, pe fluxul de epurare tradițional (fizico-chimic sau biologic), numărul de coliforme fecale pentru 100 ml apă epurată este încă de $10^4 - 10^6$, ceea ce reprezintă un risc sanitar pentru anumite zone ca cele de interes turistic sau de înbăiere. Deci pentru aceste zone sensibile sau pentru anumite utilizări ale apei epurate devine necesară și obligatorie aplicarea procedurilor de dezinfectie.

Aceste procedee utilizează diverși oxidanți și permit o scădere a coliformilor cu 3-4 unități logaritmice la 100 ml apă tratată. În general cu această acțiune dezinfectantă, este evident că acești oxidanți prin interacțiune cu micropoluantii minerali și organici, vor conduce la formarea de numeroși compuși noi ce vor modifica compoziția apelor reziduale epurate.

Decolorarea, denocivizarea și biodegradarea apelor reziduale industriale. Al doilea nivel de utilizare al oxidanților la epurarea apelor reziduale se referă la apele reziduale industriale. Pe de o parte se pune problema eliminării compușilor nedorii sau toxici iar pe de altă parte modificarea structurii anumitor molecule pentru a le face mai ușor biodegradabile /28-32/.

Din prima categorie, decolorarea anumitor efluenți industriali și tratarea apelor cu conținut de cianuri constituie exemplele cele mai răspândite.

Decianurarea se poate aplica înainte de evacuare sau recircularea efluenților.

În cea de a doua categorie se pune problema cel mai adesea de a fragmenta prin oxidare molecule mari cu formarea unor molecule mai mici și mai biodegradabile. Această etapă de oxidare poate fi utilizată în particular în multe cazuri înaintea unei etape de epurare biologică /33/.

1.2. Considerații asupra coloranților

Considerații generale despre coloranți; clasificare, caracterizare, utilizări.

Oamenii au căutat întotdeauna să înfrumusețeze prin colorare obiectele pe care le confecționau și utilizau, culoarea fiind o însușire impresionantă a corpurilor. Coloranții utilizați din cele mai vechi timpuri erau de origine vegetală și minerală și numai în mică parte de proveniență animală. Numărul compușilor naturali utilizați în decursul timpului drept coloranți a fost foarte mare, însă numai puțin dintre aceștia aveau valoare din punct de vedere al rezistenței colorației.

Arta de a colora coincide probabil cu primele începuturi ale activității culturale ale ființei umane. Primele informații sigure privind utilizarea de coloranți datează din jurul anului 2650 î.c., din China /34/.

De atunci și până la jumătatea secolului al XIX-lea numeroase documente istorice descriu preocuparea diferitelor popoare din Asia, Europa și America de a colora, progresele înregistrate de acestea în meșteșugul vopsitului și diversitatea de coloranți naturali utilizați.

Primii coloranți organici de sinteză au fost obținuți între anii 1840 – 1850, produse cu calități superioare și al căror mod de aplicare este mult mai simplu decât al coloranților naturali. De aceea coloranții naturali au fost înlocuiți relativ repede cu coloranți sintetici, cererea pentru aceștia fiind din ce în ce mai mare datorită creșterii vertiginoase a producției de materiale textile, ca urmare a inventării și aplicării pe scară largă a mașinilor textile.

Începutul fabricării de coloranți organici de sinteză coincide aproximativ cu utilizarea cocsului în industria metalurgică. La cocsificarea cărbunilor de pământ se obține ca produs secundar gudronul, care începe să fie studiat și din care se reușește izolarea câtorva hidrocarburi aromatice și a fenolului brut, materii prime de bază pentru noile descoperiri. Dezvoltarea ulterioară a producției de coloranți este legată de progresele teoretice făcute de chimia organică, teoria lui Kekulé asupra structurii benzenului având un rol hotărâtor, noile cercetări începând să se efectueze în mod sistematic și pe baze științifice. Un moment important în noua industrie de fabricarea coloranților îl constituie sinteza alizarinei în 1868 de către C. Graebe și C. Liebermann, care poate fi considerat ca un început al sintezei sistematice, reprezentând începutul industriei de sinteză organică.

Prin substanțele intermediare și auxiliare realizate și experiența de lucru dobândită în acest domeniu, s-au putut dezvolta mai târziu în aceleași fabrici și alte ramuri ale industriei de sinteză organică: farmaceutică, mase plastice, antidăunători etc.

Coloranții organici de sinteză sunt substanțe organice, care au culoare proprie și o pot conferi în mod stabil, unor suporturi pe care sunt depuse. Proprietățile coloranților se datoresc structurii lor

chimice în care apar un schelet de hidrocarbură aromatică, una sau mai multe grupări cromofore, una sau mai multe grupări auxochrome și adeseori una sau mai multe grupări solubilizante. Coloranții în general se clasifică după originea lor (naturali sau sintetici), structura chimică și modul de aplicare.

Coloranții naturali sunt extrași prin diferite procedee din plante sau animale, printre cele mai rentabile plante tinctoriale cultivate numărându-se garanța și indigoul /34.

Primii coloranți sintetici au fost obținuți prin prelucrarea gudronului de cărbune iar mai târziu și din fracțiuni de la prelucrarea țițeiului, conform schemei generale prezentate în fig.1 /35/.

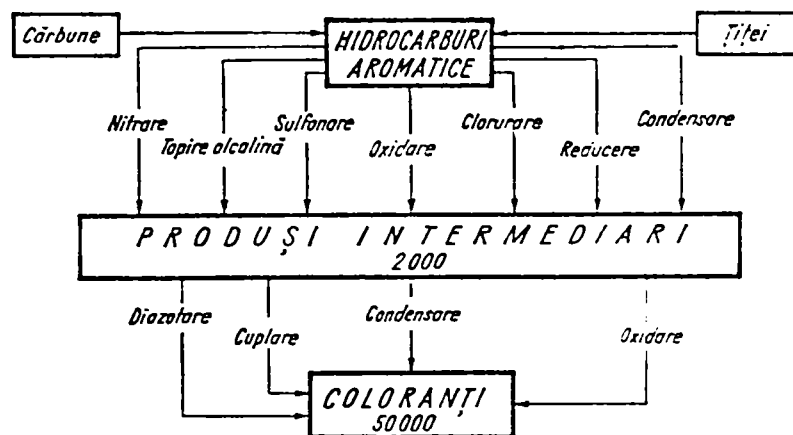


Fig. 1. Schema generală cuprinzând căile de obținere a coloranților sintetici

În tabelul 1. sunt prezentate principalele clase de coloranți organici de sinteză.

Clasa de coloranți	Gruparea cromoforă	Scheletul de hidrocarbură
Difenilmetanici	$\text{>C}=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ Cetimină	Difenilmetan
Trifenilmetanici	$\text{>C}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{O}$ Fuxonă Fuxonimină	Trifenilmetan
Xantenici	$\text{>C}_6\text{H}_4=\text{O}^+$ Xantiliu Fuxonimină	Xanten
Azometinici	$\text{>C}=\text{N}-$ Azometin	Benzen
Indigoizi	$\text{>C}=\text{O}$ Carbonil	Indol
Naftochinonici	$\text{>C}=\text{O}$ Carbonil	Naftalen
Antrachinonici	$\text{>C}=\text{O}$ Carbonil	Antracen
Azoici	$-\text{N}=\text{N}-$ Azo	Benzen, naftalen
Ftalocianinici	$\text{>C}=\text{N}-$ Azometin conjugat	Tetrabenzoporfirinic
Metinici	$-\text{CH}=\text{}$ Metin	Indolic

Tab. 1 Tipuri de coloranți organici de sinteză. Clasificare după gruparea cromoforă.

Clasificarea coloranților după structura lor chimică are în vedere, în special tipul de grupare cromoforă și în unele cazuri tipul scheletului hidrocarbonat /34-37/.

În privința modului de aplicare, în special pe fibre textile, coloranții se împart pe baza proprietăților lor tinctoriale în următoarele grupe :

- a) coloranții acizi vopsesc fibre proteinice (lână, mătase) în băi acide, sunt solubili în apă și conțin în molecula lor grupări — OH; — SO₃H; — COOH libere
- b) coloranții bazici vopsesc fibre proteinice din băi neutre sau fibre celulozice după o prealabilă mordansare. Sunt solubili în apă și conțin în molecula lor grupări — NH₂; — NHR sau — NR₂ libere.
- c) coloranți substantivi (direcți) care vopsesc fibrele textile direct din băi neutre. Sunt solubili în apă și conțin de obicei un număr egal de grupări acide și bazice.
- d) coloranții cu mordant care vopsesc fibrele textile numai după o prealabilă mordansare cu săruri minerale (alauni de crom, aluminiu, fier) sau compuși organici (tanin, emetic). Sunt solubili în apă.
- e) coloranții de cadă sunt insolubili în apă; au în structură mai multe grupări carbonilice. Prin reducere la forma enolică, devin solubili și aderenți pe fibrele textile permițând colorarea prin oxidarea la aer și revenirea la forma cetonă intens colorată.
- f) coloranții de dispersie sunt insolubili în apă dar solubili în mulți produși macromoleculari sintetici. Servesc la vopsirea fibrelor sintetice prin dizolvarea în masa lor. La un grad înaintat de dispersie (10⁻³ – 10⁻⁴ mm) pot vopsi și fibre celulozice.
- g) coloranții reactivi vopsesc în special fibrele celulozice pe care se fixează prin legături chimice covalente rezultate în urma reacției dintre colorant și fibră. Sunt solubili în apă.
- h) coloranții de dezvoltare care se formează direct pe fibre prin cuplare.

Materia primă utilizată la sinteza coloranților o constituie arenele (hidrocarburi aromatice) extrase din țiței sau din cărbune (fig. 1.) În prezent se cunosc peste 50.000 de coloranți sintetici din care se fabrică industrial aproximativ 5.000. Producția mondială de coloranți a evoluat continuu ascendent depășind în 1972 o jumătate de milion de tone, extimându-se pentru următorii 35 de ani o creștere cu cca. 25 – 30%.

Astfel o dată cu progresele înregistrate de chimia organică, numărul și varietatea coloranților organici sintetici a crescut extrem de mult, aceștia ajungând să satisfacă cele mai variate domenii de

aplicare: vopsirea și imprimarea textilelor (lână, mătase naturală, bumbac), vopsirea pielii, hârtiei, lemnului, cauciucului, maselor plastice, a fibrelor textile sintetice moderne (poliesterice, poliamidice, poliacrilonitrilice), fabricarea cernelurilor de scris și poligrafice, pigmenți pentru lacuri și vopsele, albitori optici, coloranți pentru păr, coloranți pentru produse cosmetice, coloranți alimentari și sensibilizatori optici. De asemenea mulți coloranți sunt folosiți ca indicatori în chimia analitică, în bacteriologie și histochimie.

Pentru omul contemporan viața practic nu poate fi concepută fără culoare, atribut care dă personalitate tuturor lucrurilor și este legată de percepția psihosenzorială a acestora.

În același timp prin procesele de vopsire aplicate produselor fabricate de om, se urmărește protecția împotriva factorilor de coroziune din mediul ambiant, uniformizarea și finisarea suprafețelor, imprimarea materialelor textile, etc. și nu în ultimul rând aspectul estetic.

1.3. Ape colorate și cu încărcare organică. Definiția și originea culorii.

După cum s-a prezentat anterior, producția de coloranți a fost generată și susținută de necesitatea practică a folosirii acestora. Atât sinteza coloranților organici cât și utilizarea coloranților în general, generează ape reziduale care în funcție de proveniență pot avea compoziții diferite.

Astfel apele reziduale rezultate de la sinteza coloranților conțin resturi de materii prime și colorantul rezidual care conferă culoarea apei. Apele reziduale rezultate din procesele de vopsire conțin în principal colorantul rezidual și substanțe de adaos din băile de vopsire, ape de spălare etc.

În ambele cazuri aceste ape reziduale sunt colorate și prezintă practic o dublă poluare: o poluare chimică datorată compușilor chimici (colorant, adausuri etc) și o poluare fizică generată de culoarea conferită a apei.

Definiția și originea culorii. Compuși care dau culoarea apei. O apă apare colorată atunci când materia dizolvată pe care o conține absoarbe lumina vizibilă sau atunci când particulele aflate în suspensie dispersează lumina. Pornind de la aceste două surse ale culorii se disting culoarea aparentă și culoarea reală (adevărată). Culoarea aparentă este datorată atât absorbției cât și dispersiei luminii, de către particulele aflate în suspensie în apă. Lumina dispersată este perceptibilă numai atunci când mărimea particulelor este în domeniul lungimilor de undă ale luminii vizibile (400-800 nm). Separarea fazei disperse din sistem determină eliminarea culorii aparente a apei.

Culoarea reală depinde în exclusivitate de speciile dizolvate în apă. Aceasta implică prezența substanțelor care absorb lumina cu lungimea de undă în domeniul vizibil (400-800 nm) sau posibil a acelor care prezintă fluorescență în același domeniu al lungimilor de undă /31/.

Printre substanțele care absorb lumina în domeniul 400-800 nm se numără compuși cu structură poli aromatică, structură aromatică substituită (azoică),/38/ poliene, molecule heterociclice condensate sau ioni complecși ca de exemplu carotenoide, acizi humici, permanganat, manganat, humați de Fe(II), coloranți azoici, coloranți organici sintetici solubili în apă.

Trebuie notat faptul că legăturile π absorb în UV în regiunea apropiată valorii de 200 nm și sunt necesare structuri conjugate pentru ca absorbția să aibă loc în spectrul vizibil. Multe molecule responsabile de culoarea apei, conțin 1 sau mai multe inele aromatice și încep să absoarbă lumina la 250 nm. Cercetări efectuate au stabilit corelații între culoarea măsurată (absorbanța) în domeniul 400-500 nm și absorbția în UV la 254 nm /34,38-41/.

În cazul apelor naturale răspunzători pentru culoarea acesteia sunt în principal compușii humici (acizi humici și fulvici). În funcție de concentrația substanțelor humice, apa poate avea culoarea galben până la negru. În cazul apelor eutrofizate, culoarea apei este accentuată de prezența clorofilei și compușilor xantogenici (spirilloxanthina). În unele cazuri, agenți de colorare sintetici generați de anumite industrii (coloranților, textile, tipografică, imprimerii), compușii metalici (din galvanotehnică) sau pigmenți naturali care nu sunt complet eliminați din apele reziduale, pot fi găsiți în apele de suprafață. Deversarea unor astfel de ape în emisari naturali conduce la cel puțin două inconveniente majore datorate colorării apei:

1. încetinirea sau chiar stoparea proceselor de autoepurare prin împiedecarea pătrunderii razelor solare în apă

- afectarea florei și faunei acvatice;
- aspecte estetice legate de peisagistică și turism.

2. apele colorate nu pot face obiectul unor folosințe ulterioare

- la tratarea în scop potabil, crește consumul de reactivi și a celui de clor pentru dezinfecție, conducând la formarea de compuși organo-clorurați;
- în industria tipografică, textilă, a hârtiei, etc produce perturbări ale proceselor tehnologice.

Din aceste motive s-au introdus standarde de calitate a apei, iar apele reziduale colorate necesită în mod obligatoriu tratamente de eliminare a culorii și reducere a încărcării organice.

Peste 70% din culoarea reală a apei poate fi eliminată prin tratare convențională prin coagulare cu săruri de aluminiu sau fier urmată de sedimentare și filtrare.

O eliminare avansată a culorii se poate realiza cu carbon activ prin adsorbție dar eficiența procesului depinde de nivelul inițial al culorii și de natura substanțelor organice din apă. Tratamente ca osmoza inversă și microfiltrarea sunt de asemenea eficiente.

Procesele de oxidare chimică, dețin însă un rol important în eliminarea culorii și a încărcării organice a apelor. Dintre reactivii utilizați în acest sens se pot enumera clorul și compuși ai clorului, ozonul și mai nou apa oxigenată. Pentru ape puternic colorate, eliminarea culorii se realizează prin combinarea mai multor tipuri de tratamente.

2. APA OXIGENATA CA OXIDANT ÎN TEHNOLOGIA APEI (ÎN TRATAREA APELOR REZIDUALE)

2.1. Proprietățile apei oxigenate

Peroxidul de hidrogen sau “apa oxigenată” a fost obținut pentru prima dată în 1818 de Thénard.

Molecula de apă oxigenată conține o punte peroxidică – O – O - caracteristică peroxocompușilor. Ea nu este liniară, cele două legături O – H fiind în două planuri aproape perpendiculare /42-44/.

Structura moleculară a apei oxigenate este prezentată în fig.2

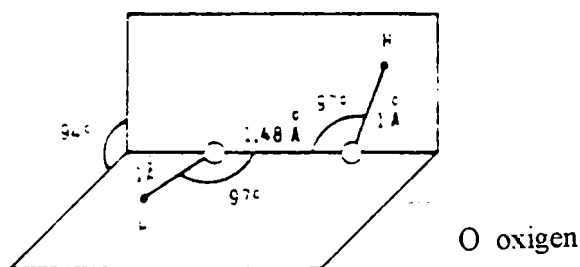


Fig.2 Structura moleculară a H_2O_2

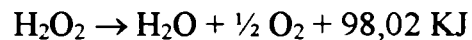
Peroxidul de hidrogen se prezintă ca un lichid incolor la temperatura ordinară, cu miros “nitros”, cu vâscozitate mai mare decât a apei. Principalele proprietăți fizice sunt prezentate în tab. 2

Tab. 2 Proprietăți fizice fundamentale ale apei oxigenate.

Masa molară	34,016 g
densitate la 4°C	1,465
temperatura de îngheț	-0,89°C
temperatura de fierbere (760 mmHg)	151,4°C
Căldura specifică de evaporare	46,65 kg mol ⁻¹
Căldura de descompunere la 25°C	98,02 KJ mol ⁻¹
Constanta de disociere la 25°C	2,4 x 10 ⁻¹²



La temperatura ordinară, peroxidul de hidrogen este metastabil și se descompune ușor cu eliberare de oxigen:



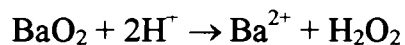
Descompunerea este lentă în soluție diluată în apă ultrapură; sau în stare pură dacă apa oxigenată este conservată în flacoane etanșe și ferite de lumină. Descompunerea este catalizată de numeroase substanțe poroase ca șpan de platină, bioxid de mangan, piatră ponce, care determină o reacție violentă în soluție concentrată având ca rezultat degradarea rapidă și creșterea temperaturii.

În mediu omogen, descompunerea apei oxigenate este catalizată de săruri dizolvate, ceea ce explică relația directă între stabilitate și puritatea apei. În general ionii hidroxil și metalele grele sunt catalizatori de descompunere cu toate că protonii și ionii fosfat, tartrat și salicilat stabilizează soluțiile probabil prin complexarea metalelor grele.

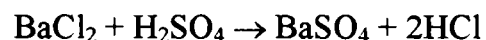
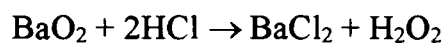
2.2 Obținerea apei oxigenate

a) Procedeele chimice – reprezintă metoda cea mai veche bazată pe descompunerea peroxidizilor minerali ca BaO_2 și Na_2O_2 .

1. Procedeele Thenard – constă în descompunerea peroxidului de bariu (BaO_2) în mediu acid:



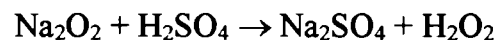
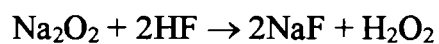
În practică se utilizează acid sulfuric diluat cu puțin acid clorhidric care joacă rol de catalizator:



Reacția are loc la temperatură scăzută pentru a evita descompunerea H_2O_2

2) Procedeele cu peroxid de sodiu.

Peroxidul de sodiu este descompus cu acid fluorhidric sau acid sulfuric:

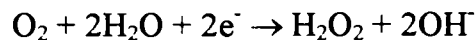


b) Procedee electrochimice

În acest domeniu, peroxidul de hidrogen poate fi obținut pe două căi:

- reducerea catodică a oxigenului
- hidroliza percompușilor formați prin oxidare anodică

b.1. Reducerea catodică a oxigenului are la bază următoarea reacție:



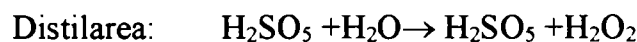
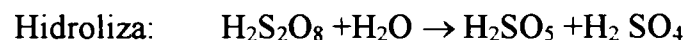
Rezultatele cele mai bune au fost obținute în mediu bazic cu electrozi de grafit. În același timp deoarece peroxidul de hidrogen nu este stabil în mediu bazic procedeul este limitat doar la producerea de soluții diluate de H_2O_2 (< 10%), ceea ce explică faptul că nu a fost dezvoltat pe scară largă în scop comercial. În privința mecanismului reacției, este în general acceptat faptul că acesta implică formarea ca intermediar a anionului radical superoxid O_2^- care prin protonare conduce la radicalul hidroperoxid HO_2 ; a cărui reducere dă HO_2^- .

b.2. Formarea peroxicompușilor prin oxidare anodică.

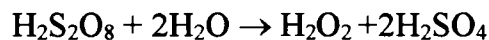
Procedeul comportă două etape:

- prepararea unei soluții de peroxocompuși: acizi peroxosulfurici și peroxodisulfați
- hidroliza peroxocompușilor în cursul unei distilări.

Plecând de la acid sulfuric, reacțiile de bază sunt următoarele:



sau prin însumarea ultimelor două reacții:



Prin acest procedeu de electroliză cu electrozi de platină, se pot obține direct soluții cu concentrația de până la 30% H_2O_2 , care pot fi concentrate direct prin distilare.

Oxidarea poate fi de asemenea condusă pornind de la peroxodisulfați de amoniu sau de potasiu în prezență de acid sulfuric în exces.

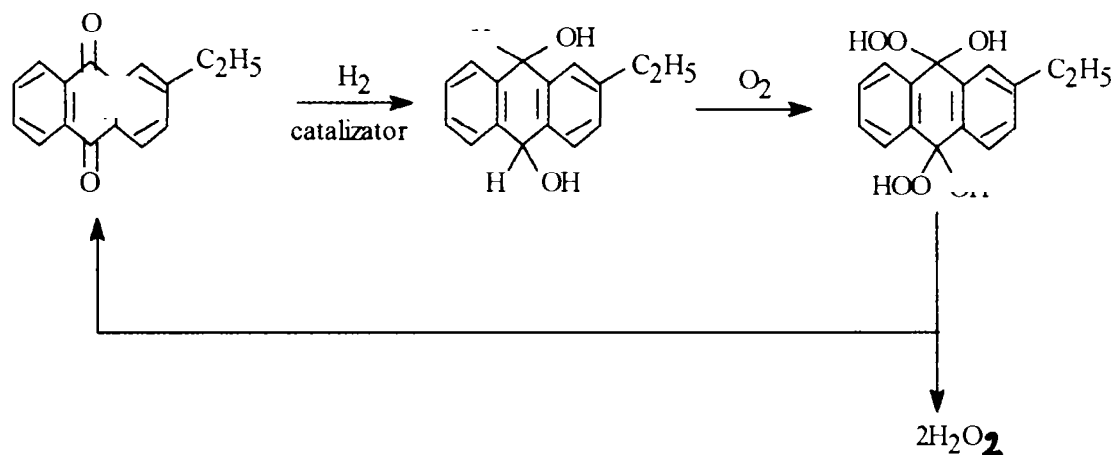
c) Procedeul bazat pe autooxidarea unui compus organic

Se bazează pe proprietatea unor anumiți compuși organici de a reacționa la rece cu oxigenul pentru a da ca intermediar de reacție un peroxid care se descompune pentru a elibera peroxidul de hidrogen și un produs de oxidare. Dacă acesta din urmă poate fi redus catalitic de hidrogen, se poate imagina un ciclu care utilizează un compus organic și care consumă doar H_2 și O_2 pentru producerea H_2O_2 .

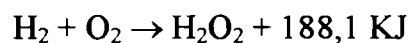
Printre compușii care pot fi utilizați, se găsesc alcoolii secundari, antrachinonele și hidrazinele NN' disubstituie. Dintre aceste posibilități două tipuri de compuși au condus la

procedee industriale: 2 alchilantrachinonele (cca 85% din producția mondială de apă oxigenată) și izopropanolul.

În general se folosește 2 etilantrachinona care este redusă la hidrochinonă care apoi este oxidată cu oxigen pentru a da un amestec de hidroxihidroperoxizi, care prin descompunere dau peroxid de hidrogen regenerând reactivul.



Deci este vorba în acest caz de un proces ciclic și rezultatul global corespunde reacției:

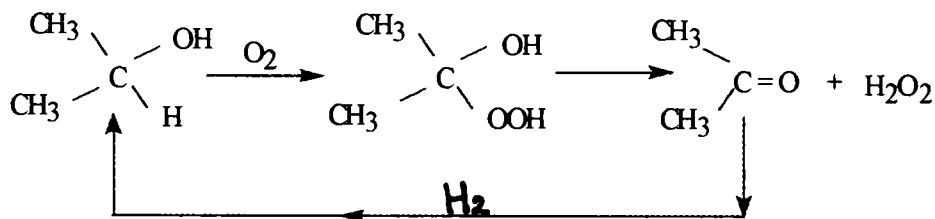


De fapt mecanismul este complex și în paralel cu reacția principală, se formează diverși produși de oxidare și de reducere, derivați ai antrachinonei, ceea ce antrenează o pierdere a eficacității soluției reciclate care trebuie astfel regenerată.

Catalizatorul de reducere al chinonei este pe bază de paladiu depus pe suport de aluminiu. Faza organică este un amestec de solvenți care solubilizează chinona și hidrochinona. Peroxidul de hidrogen este extras cu apă.

Acest procedeu permite obținerea unor soluții cu concentrația de 45-50% și costurile de producție sunt mult mai scăzute decât cele de la procedeele electrochimice.

Procedeele bazate pe oxidarea izopropanolului se desfășoară după schema următoare:



cu formarea ca intermediar a unui hidroxihidroperoxid.

2.3. Reactivitatea directă și radicalică a apei oxigenate

Apa oxigenată prezintă două tipuri de reactivitate și anume: reactivitate directă sau moleculară și reactivitate indirectă sau radicalică.

Reactivitatea directă poate varia în limite largi în funcție de pH; pentru că speciile oxidante prezente în mediu sunt în funcție de pH:

H_2O_2 (peroxid de hidrogen) în mediu acid

HO_2^- (anion hidroperoxid) în mediu bazic

În ceea ce privește reactivitatea indirectă, producerea de radicali poate fi indusă sau favorizată prin prezența catalizatorilor și respectiv activarea prin anumite radiații (UV).

Reactivitatea directă.

Comportamentul peroxidului de hidrogen în apă decurge, pe de o parte, datorită caracterului slab acid iar pe de altă parte, datorită puterii sale oxidante și reducătoare.

Apa oxigenată este un acid slab:



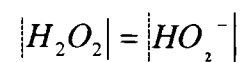
cu constanta de aciditate $K_a = \frac{|HO_2^-| |H_3O^+|}{|H_2O_2|} = 2,4 \cdot 10^{-12}$ la $25^0 C$

Concentrațiile respective în peroxid de hidrogen și anionul hidroperoxid variază cu pH-ul.

$$\frac{|H_2O_2|}{|HO_2^-|} = \frac{|H_3O^+|}{K_a} \quad \text{fie} \quad \log \frac{|H_2O_2|}{|HO_2^-|} = \log |H_3O^+| - \log K_a$$

$\log \frac{|H_2O_2|}{|HO_2^-|} = pK_a - pH$ Această relație arată că la creșterea pH-ului concentrația în peroxid de

hidrogen scade și pentru $pH = pK_a = 11,6$



În cazul particular al apelor naturale, specia majoritară este molecula de peroxid de hidrogen, dar și anionul hidroperoxid joacă un rol important în producerea unor entități radicalice chiar la pH neutru.

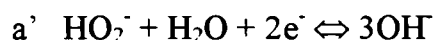
Apa oxigenată este un amfoter de oxidoreducere. Ea se comportă ca un oxidant:



fie ca reducător:



În mediu alcalin echilibrele corespunzătoare lui a și b pot fi exprimate prin următoarele ecuații:



Aplicarea relației lui Nernst ecuației (a), pentru o temperatură de 25°C dă:

$$E = E^\circ + \frac{0,06}{2} \log \left| \frac{\text{H}_2\text{O}_2}{[\text{H}^+]^2} \right| \quad \text{fie } E = E^\circ - 0,06 \text{ pH} + \frac{0,06}{2} \log |\text{H}_2\text{O}_2|$$

$$E = E_a^\circ + 0,03 \log |\text{H}_2\text{O}_2| \quad \text{cu } E_a^\circ = E^\circ - 0,06 \text{ pH}$$

deci la scăderea pH-ului, E_a° crește. Această relație arată că puterea oxidantă crește o dată cu aciditatea. Prin combinarea celor două reacții a și b se obține reacția de dismutarea a peroxidului de hidrogen.

$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ aceasta fiind reacția de descompunere spontană a apei oxigenate.

Reactivitatea radicalică

Peroxidul de hidrogen poate iniția reacții radicalice prin producerea de radicali hidroxil OH^\cdot .

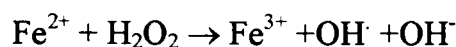
Aceasta se poate realiza prin:

- acțiunea catalizatorilor metalici și acțiunea ozonului
- prin fotoliza peroxidului de hidrogen

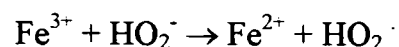
Numeroase lucrări au fost publicate în literatura de specialitate privind descompunerea catalitică a H_2O_2 /42,45-49/. Acestea arată că multe elemente pot cataliza reacția respectivă, în particular Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Pt, etc. Cuplul $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ are o importanță particulară și poartă denumirea de reactiv Fenton.

Inițierea mecanismului radicalic poate fi făcută de două tipuri de reacții:

- prin acțiunea peroxidului de hidrogen asupra formei reduse a cationului



-prin acțiunea anionului hidroperoxid acționând ca reducător asupra formei oxidate a cationului:



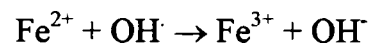
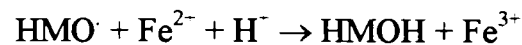
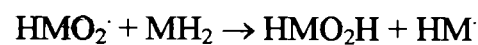
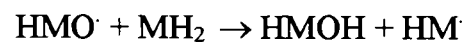
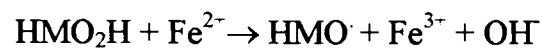
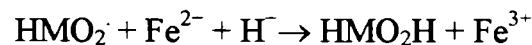
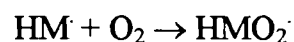
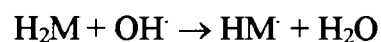
Lanțul de reacție conduce la eliberarea de oxigen și a făcut obiectul a numeroase lucrări /42,50-58/.

Principalele reacții care au loc sunt următoarele:



Pentru o valoare mică inițială a raportului $|\text{H}_2\text{O}_2|/|\text{Fe}^{2+}|$, singurele reacții care au loc sunt a și b, fără degajare de oxigen. Dacă raportul inițial $|\text{H}_2\text{O}_2|/|\text{Fe}^{2+}|$ crește are loc degajarea de oxigen, iar pentru valori mari ale raportului menționat, devine preponderentă acțiunea radicalului HO_2^\cdot asupra ionilor Fe^{2+} și Fe^{3+} (reacțiile d și e devin predominante).

Influența materiei organice MH_2 (sub formă de impuritate) asupra descompunerii peroxidului de hidrogen cu Fe^{2+} a fost de asemenea studiată fiind propusă următoarea schemă de reacție:/35/.



Radicalii hidroxil (OH^\cdot) sunt foarte reactivi și puțin selectivi. Ei prezintă un anumit caracter electrofil. De asemenea acțiunea apei oxigenate asupra unor oxizi metalici conținând metale tranziționale ca de exemplu As_2O_3 , As_2O_5 , SeO_2 , B_2O_3 , V_2O_5 , Fe_2O_3 , pot conduce la formarea unor precursori de tip $\equiv \text{M} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \equiv \text{M} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OOH} \end{smallmatrix}$ care pot fi veritabili agenți de oxidare în oxidarea selectivă a anumitor compuși organici./46,59-63/.

2.4. Acțiunea apei oxigenate asupra compușilor anorganici și organici

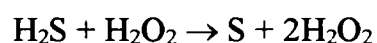
Acțiunea apei oxigenate asupra compușilor anorganici

Azotul amoniacal și nitriții. Peroxizii nu sunt reactivi convenabili de a fi utilizați pentru eliminarea amoniacului și nitriților. Totuși amoniacul poate fi oxidat lent obținându-se un amestec de produși în principal ai azotului – azotiți și azotați. Derivații amoniacului sunt aproape toți oxidați mult mai rapid ca de exemplu în cazul particular al aminelor aromatice al hidrazinei și hidroxilaminei. Oxidarea nitriților în nitrați se face lent în mediul acid.

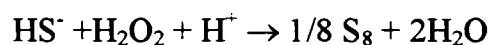
Sulfurile și acidul sulfhidric. Peroxidul de hidrogen este un reactiv preconizat în tratarea apelor reziduale urbane, în particular pentru eliminarea mirosului datorat sulfurilor și acidului sulfhidric. Acest reactiv este împreună cu oxigenul, oxidantul cel mai des utilizat în acest domeniu. Sulfur este prezent în efluenții urbani datorită faptului că este un element de constituție a materiei vii, și în anumite ape reziduale industriale ca de exemplu din industria textilă, a hârtiei a cauciucului a pielăriei și din rafinării.

În cazul apelor reziduale urbane, cu pH în jur de 7, speciile preponderente existente sunt H_2S și HS^- . În rețeaua de deversare, deficitul de oxigen favorizează dezvoltarea bacteriilor sulforeducătoare și deci formarea de sulfuri care creează probleme olfactive și de coroziune asupra structurilor metalice și a betoanelor. De asemenea sulfurile creează probleme treptei de tratare biologică datorită caracterului toxic al acestor compuși. De asemenea au acțiune de risc asupra personalului.

Oxidarea sulfurilor cu peroxid de hidrogen este rapidă la pH-ul uzual al apelor reziduale urbane cuprins între 7-8,5 produsul de degradare fiind în principal sulfur coloidal. Reacția globală de desfășurare a procesului este:



În privința mecanismului reacției, ionul hidrogenosulfură este entitatea cea mai reactivă în reacția de oxidare, ceea ce explică faptul că viteza de reacție depinde de pH. În funcție de condiții vom avea de fapt următoarele două reacții:



având în ambele cazuri o ecuație de viteză complexă. Viteza de reacție este mai mare în cazul apelor reziduale decât în cazul apelor sintetice, fără a putea explica acest fenomen.

În practică tratarea sulfurilor cu apă oxigenată este utilizată în următoarele cazuri:

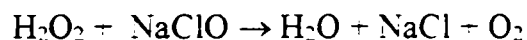
- pentru transportul apelor uzate în rețea;
- în cursul epurării: fie la nivelul colectorului la intrare; fie la nivel de pretratament sau tratamente primare; fie la nivel de îngroșare a nămolurilor.

Cianurile. Cianurile pot fi oxidate de către apa oxigenată în cianați conform reacției:

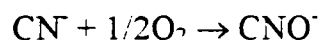


Această reacție este lentă dar poate fi accelerată în prezența unor metale grele ca Zn, Cd, Ni, Cu dintre care cel mai activ este cuprul, utilizat pentru cataliza reacției.

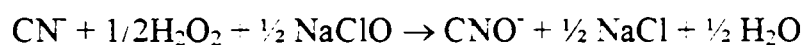
Un alt mijloc de activare al peroxidului de hidrogen pentru oxidarea cianurilor, constă în utilizarea sa în prezența hipocloritului de sodiu. Interacțiunea acestor oxidanți conduce la eliberarea oxigenului singlet în mediu, conform reacției,



care prezintă o putere oxidantă importantă capabilă să oxideze cianurile în cianați conform reacției:



sau reacția globală:

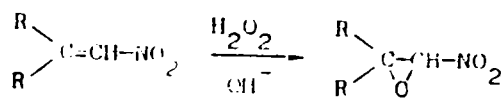


Viteza de reacție este dependentă de concentrația oxidantului și de pH-ul soluției. Aceasta crește cu raportul (oxidant)/(CN⁻) și variază cu pH-ul având un optim la pH 10-11.

Cu toate că generarea oxigenului singlet este independentă de ordinea introducerii reactivilor, tratarea cianurilor prin combinarea H₂O₂/ClO⁻ implică introducerea peroxidului de hidrogen înaintea hipocloritului. Ca efect introducerea în ordine inversă a reactivilor are drept consecință formarea clorurii de cianogen și degradarea sa la valori ale pH-ului mai mici de 11; /42.

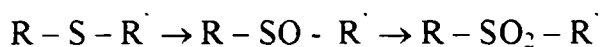
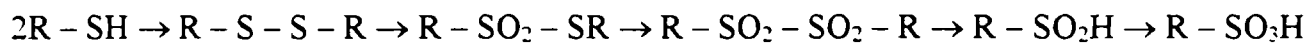
Acțiunea apei oxigenate asupra compușilor organici

Compuși alifatici, funcții oxigenate și olefine. Olefinele nu reacționează cu peroxidul de hidrogen, totuși în mediu bazic, olefinele substituie cu grupări atrăgătoare de electroni sunt oxidate la epoxizi. Reacția este probabil dată de un atac nucleofil al anionului hidroperoxid HO₂⁻ asupra dublei legături:

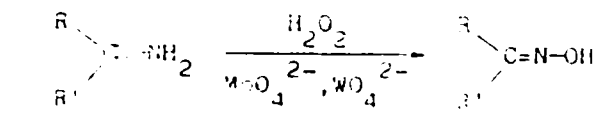


Alcooli nu sunt oxidați de către peroxidul de hidrogen în condiții normale. Aldehidele și cetonile sunt oxidate în acizi prin intermediul α - hidroxihidroperoxidilor a căror formare este

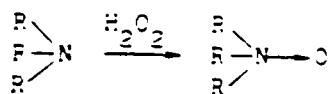
catalizată de acizi și baze. Oxidarea tiolilor cu peroxid de hidrogen poate conduce parțial la formarea de produși ce prezintă toate gradele de oxidare până la acizi sulfonici în timp ce sulfurile organice sunt oxidate la sulfoxizi și sulfone.



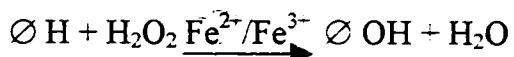
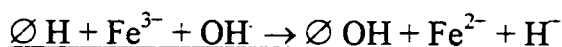
Compuși cu funcțiuni azotate. Oxidarea aminelor cu peroxid de hidrogen are loc doar în prezența catalizatorilor. Aminele primare și secundare sunt oxidate la oxime în prezență de wolframă, molibdat sau vanadat.



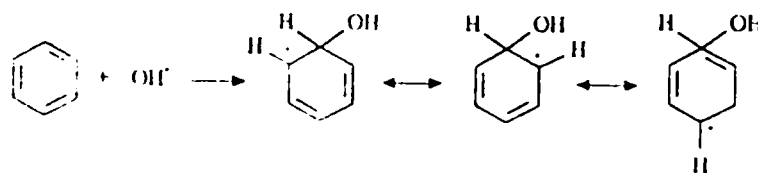
Aldoximele pot la rândul lor să fie oxidate la aldehide. În prezența peroxizilor, aminele terțiare sunt transformate selectiv în oxizi:



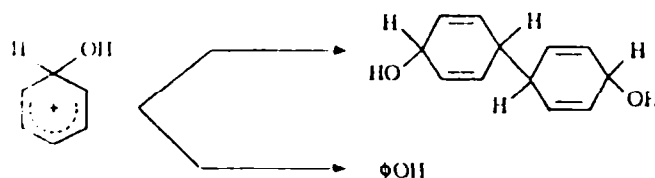
Compuși aromatici. Compuși aromatici simpli. În acest domeniu este menționată oxidarea fenolilor cu reactiv Fenton care de fapt a fost și cea mai studiată. Entitatea activă a acestui reactiv este radicalul hidroxil și, în prezența unei hidrocarburi aromatice, reacția conduce la o hidroxilare a ciclului aromatic: [Ø] /49,64-67/.



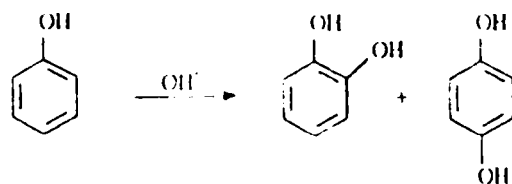
reacția se desfășoară prin formarea intermediară a radicalului hidroxiciclohexadienil stabilizat prin rezonanță:



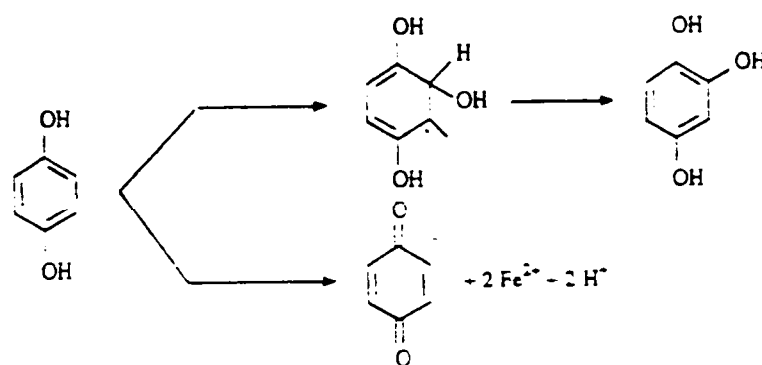
și conduce în final la formarea de fenol sau de difenil prin dimerizare



Radicalul OH[•] având un caracter electrofil, compușii substituiți de grupări donoare de electroni reacționează mai rapid și conduc în principal la compuși orto sau parahidroxiilați. În cazul fenolului are loc formarea inițial preferențial a pirocatecolului și hidrochinonei.



Produce hidroxiilați sunt la rândul lor atacați de către radicalii liberi sau Fe(III) pentru a conduce la formarea de compuși mai hidroxiilați și de chinone și în final la deschiderea ciclului aromatic.

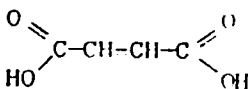


În privința produșilor rezultați la deschiderea ciclului aromatic, principalii componenți identificați sunt:

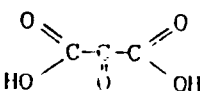
1. aldehida formică



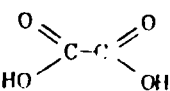
2. acidul maleic



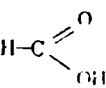
3. acidul cetomalonic



4. acidul oxalic



5. acidul formic



În general privind reactivitatea compușilor aromatici mononucleari în mediul apos diluat s-a stabilit că, compușii care posedă o grupă donoare de electroni sunt reactivi cu sistemul H₂O₂/Fe cum este cazul în particular al compușilor hidroxiilați. Introducerea unei grupări hidroxil pe ciclul

aromatic induce o creștere a consumului de peroxid de hidrogen de către compușii aromatici puțin reactivi, cum este cazul în particular al hidroxi 3-nitrobenzenului sau hidroxi 4-acetofenonă față de nitrobenzen și respectiv acetofenonă.

În privința scăderii carbonului organic total (TOC), el este în toate cazurile mai mic de 40% și natura substituenților din ciclul aromatic joacă un rol fundamental după cum au arătat evoluția TOC pentru cuplurile acetofenonă /p-hidroxiacetofenonă și acid benzoic/acid salicilic. /68 /

În sfârșit în cadrul reactivului Fenton, fierul nu va juca rolul de catalizator decât în măsura în care produsul oxidării sau un intermediar al reacției este capabil să regenereze Fe^{2+} trecând la stadiu de chinonă. În caz contrar, reacția este limitată de cantitatea de fier bivalent introdus inițial în amestecul de reacție.

Compuși aromatici complecși. În afara studiilor de determinare de structură a substanțelor humice realizate prin degradarea oxidativă cu permanganat de potasiu în condiții severe (pH ridicat și temperatură peste 60°C) au fost realizate foarte puține studii privind cinetica și producții de oxidare ai moleculelor complexe, de către compușii peroxigenați. În același timp de câțiva ani în cadrul cercetărilor pentru realizarea unei alternative la preclorinare, s-a realizat un anumit număr de lucrări privind tratarea cu permanganat de potasiu a acizilor humici și fulvici din ape naturale. Principalele rezultate obținute pot fi rezumate în următoarele: scăderea carbonului organic total este neglijabilă în afara cazului când excesul de oxidant este foarte mare; necesarul de clor diminuează în aceeași măsură în care crește semnificativ consumul de permanganat; potențialul de formare a trihalometanilor (THM) diminuează în funcție de raportul oxidant /TOC. Aceste rezultate arată că de fapt diminuarea potențialului de formare a THM nu este sensibil decât pentru proporții mari de oxidant care le depășesc pe cele folosite curent în practică.

Prezența simultană a permanganatului de potasiu și a clorului liber poate avea drept consecință o creștere a concentrației în cloroform format ceea ce poate fi datorat generării de precursori în mediul apos prin oxidarea parțială a anumitor tipuri de materie organică de către permanganatul de potasiu. Rezultate similare au fost obținute și cu alți oxidanți în anumite condiții, fiind semnalate în literatura de profil.

3. OZONUL CA OXIDANT ÎN TEHNOLOGIA APEI (ÎN TRATAREA APELOR REZIDUALE)

3.1. Proprietățile ozonului

Ozonul este o varietate alotropică a oxigenului având formula moleculară O_3 . El este un gaz de culoare albăstrui și prezintă următoarele proprietăți fizice: masa moleculară 48 g/mol, densitatea față de aer 1,657, punctul de fierbere (la presiune atmosferică) - 112,5 °C, punctul de topire -251,4 °C, presiunea critică + 54,6 atm și densitatea (în condiții normale) 2,154 g/l.

Structura moleculei de ozon a fost stabilită prin metoda difracției electronice și prin metoda microundelor. Molecula de ozon are o formă unghiulară cu distanțele O-O de 1,279 Å și unghiul dintre aceste legături de 116,6° /35,42,43,69/.

În stare naturală ozonul se găsește în cantități mici numai în straturile superioare ale atmosferei. Conținutul în ozon al atmosferei deși mic influențează mult clima. Ozonul împiedică radiațiile de lungime de undă mică, nocive pentru ființele vii, să ajungă la suprafața pământului și menține prin căldura degajată la disocierea sa în oxigen, straturile superioare ale atmosferei la o temperatură relativ ridicată.

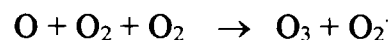
Reacția de formare a ozonului din oxigen este endotermă.



În toate procesele în care iau naștere atomi liberi de oxigen, alături de moleculele de oxigen se formează și ozon. Ecuația stoichiometrică de mai sus este de fapt suma a două reacții elementare, prima de descompunere a moleculei de oxigen în atomi



și reacția unui atom de oxigen cu molecula de oxigen, cu formare de ozon:



Aceste reacții stau la baza preparării ozonului.

Ozonul este un gaz toxic acționând asupra organelor respiratorii și asupra sistemului nervos central. Expuneri la doze de 10^3 ppm timp de 30 secunde pot fi fatale pentru om.

Olfactiv ozonul poate fi detectat în atmosferă la concentrații de cca 0,01 ppm.

Ozonul este un oxidant energic, fapt relevat de potențialul său de oxidare ridicat (2,07 V) față de ceilalți agenți de dezinfecție utilizați la tratarea apei /70,71/. Ozonul ocupă locul al patrulea în ordinea potențialelor redox (după F_2 , $F_2 O$ și O°), sistemul redox $O_3 + 2H^+ / O_2 + H_2O$ având un potențial redox de 2,07 V.

Molecula de ozon este instabilă și se descompune ușor probabil după următorul mecanism :



Efectul puternic exoterm explică caracterul exploziv al ozonului în anumite condiții. Practic la concentrații ale ozonului sub 10 % în amestec cu aerul, se evită pericolul exploziilor.

Ozonul se descompune în fază gazoasă ca și în soluție. Viteza de descompunere este influențată de temperatură și este catalizată de o varietate de substanțe cum ar fi: hidroxizi, metale, oxizi metalici, umiditatea (în faza gazoasă).

Descompunerea este mult mai rapidă în soluții apoase, fiind catalizată de ionul hidroxid (OH^-).

Sistemele cele mai reactive față de ozon sunt legăturile alchenice și moleculele nucleofile. Cele mai puțin reactive sunt legăturile C-H și Si-H. /72/.

În soluții apoase, o parte din ozon reacționează direct cu substanțele dizolvate în apă (M), reacția fiind selectivă și lentă, iar o altă parte se transformă rapid în radicali liberi OH^\cdot . Transformarea în radicali OH^\cdot este inițiată de ionii OH^- și decurge cu atât mai rapid cu cât pH-ul este mai ridicat.

Radicalii OH^\cdot sunt oxidanți puternici, neselectivi care pot acționa după cum urmează:

- formează cu substanțele dizolvate în apă (M), radicali secundari (R^\cdot), care funcționează ca promotori ai reacțiilor în lanț;
- pot fi captați de unii întrerupători de lanț (scavengers S_i) ca de exemplu ionii bicarbonat, rezultând specii inactive \emptyset , inhibitori ai reacțiilor în lanț.

Practic procesul de oxidare cu ozon reprezintă o suprapunere a celor două tipuri de reacții: oxidarea directă și reacțiile radicalice cu OH^\cdot (fig.3).

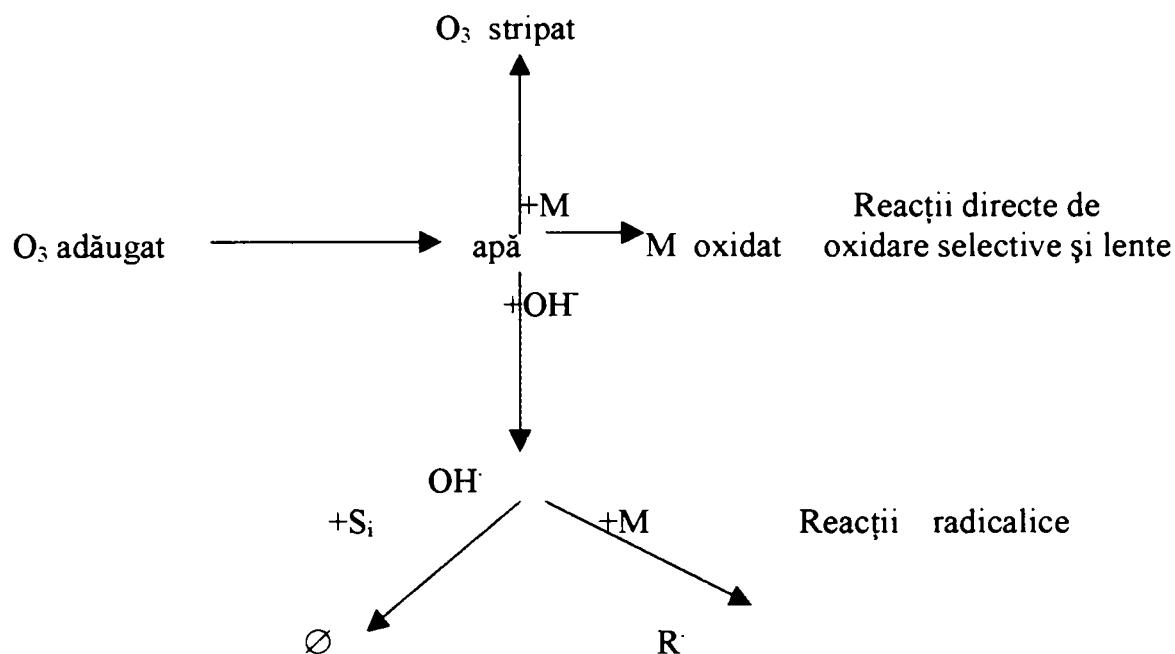


Fig. 3. Oxidarea cu ozon. Reacții directe și radicalice

M = substanță dizolvată; S_i = inhibitori ai reacțiilor radicalice (scavengers); R· = radicali promotori ai reacțiilor în lanț; Ø = specii inactive.

Spre deosebire de oxigen, ozonul nu are proprietăți paramagnetice. Paramagnetismul ar conferi ozonului proprietăți de radical liber, încă nu au fost observate reacții cu radicali liberi la care ozonul să participe nemijlocit.

Inițierea unor reacții radicalice de către ozon se explică probabil prin descompunerea peroxizilor formați ca produși ai reacțiilor de ozonoliză. Astfel, conform celor prezentate mai sus, este de așteptat ca ozonul să manifeste în cazul reacțiilor în mediu apos caracterul oxidant și electrofil.

Caracterul de reactant electrofil puternic al ozonului este răspunzător pentru capacitatea lui de a reacționa cu o mare varietate de compuși organici. Majoritatea reacțiilor ozonului se bazează pe scindarea unei duble legături, care acționează drept reactant nucleofil /42,57,72-74/.

Astfel, în timpul ozonizării, o parte din ozonul dizolvat în apă reacționează direct cu compusul organic solvat M. Aceste așa – zise “reacții directe” sunt foarte selective și adeseori destul de lente, de ordinul minutelor. Pe de altă parte o fracțiune din ozonul adăugat se descompune înainte de a reacționa cu solvatul și înainte de a fi stripat. Această descompunere duce la radicali liberi. Dintre aceștia radicalii OH· se numără printre cei mai puternici oxidanți care se pot întâlni în mediu apos. Ei pot oxida cu ușurință aproape toate tipurile de compuși organici prin reacții de tip radicalic. Aceste reacții sunt rapide, de ordinul microsecundelor și au selectivitate de substrat redusă. O parte dintre aceste reacții prezintă interes special în procesele de tratare a apei. Viteza de descompunere

crește cu creșterea pH-ului și este catalizată de ionii hidroxil (OH). Descompunerea mai este accelerată, după cum s-a văzut, și de o secvență autocatalitică de reacții, în care radicalii formați prin descompunerea ozonului au rol de purtători de lanț.

Cele două procese pot fi influențate prin diverși factori rezultând produși de reacție diferiți. În multe cazuri practice, ambele procese sunt de importanță comparabilă /42,72/.

3.2. Obținerea ozonului

Ozonul este un gaz care se produce industrial prin descărcări electrice în aer, oxigen sau aer îmbogățit în oxigen și, ținând seama de instabilitatea sa se prepară la locul de utilizare.

Ecuția globală de formare a ozonului este:



Energia necesară pentru producerea ozonului nu poate fi furnizată ca energie termică deoarece descompunerea ozonului este dependentă de temperatură. Condițiile optime de sinteză sunt realizate în "plasma rece" adică acele condiții create prin descărcări corona. În forma sa elementară, un generator de ozon cu "efluvii electrice" se compune din 2 electrozi și un dielectric solid cu permitivitate ridicată plasat în spațiul menținut între electrozi. Când spațiul dintre dielectric și electrozi este parcurs de un gaz uscat, cu conținut de oxigen, el devine conductor atunci când între electrozi se aplică o tensiune alternativă suficient de mare, având loc producerea ozonului. Din punct de vedere electric ansamblul constituie un condensator cu dielectric asociați în serie, unul gazos și celălalt solid.

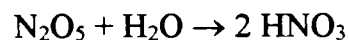
Diferența de potențial aplicată electrozilor evident depinde de tipul și grosimea dielectricului precum și de diametrul spațiului de ionizare; în practică aceasta fiind cuprinsă între 10 000 și 20 000 V.

Pentru o diferență de potențial dată, producția de ozon depinde în special de geometria componentelor ozonizatorului, de proprietățile dielectrice ale izolatoarelor, de frecvența curentului, de gradul de uscare al aerului, de presiunea și de concentrația de ozon dorită în aer sau în oxigen. De asemenea ea depinde de temperatura apei de răcire în ozonizator.

Din punct de vedere termodinamic, conform ecuației (1) energia necesară formării unei molecule de ozon este de 142,12 KJ. În aceste condiții producția maximă teoretică de ozon va fi de 1216 g/Kwh (1Kwh = 3600 KJ) și $48 \times 3600 / 142,12 = 1216$. Procesele industriale actuale permit

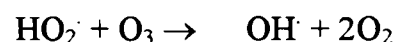
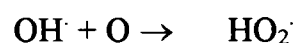
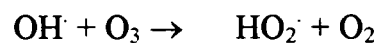
obținerea unor randamente de ordinul a 60 g ozon/Kwh, folosind ca materie primă aerul, ceea ce corespunde la un randament energetic mai mic de 5%.

Ozonul este produs cel mai frecvent pornind de la aerul atmosferic. Constituenții uzuali din aer (N_2 , CO_2 , H_2O) sunt susceptibili de a fi transformați și/sau pot interveni la formarea sau descompunerea ozonului. Astfel sub influența efluviilor electrice, azotul din aer este oxidat, unul dintre oxizi fiind N_2O_5 care în prezența apei în urme hidrolizează ducând la formarea de acid azotic conform reacției:



Aceasta determină coroziunea părților metalice ale ozonizatoarelor. În condiții normale de producere a ozonului pornind de la aer (cu punctul de rouă mai mic de $-50^\circ C$), pentru ozonatoarele care funcționează la 50 Hz, tensiunea 12-20 kV, formarea de N_2O_5 este de cca 1 mol (108 g) la 100 mol de ozon (4,8 kg) și formarea acidului azotic se cifrează la 3-5 g/kg de ozon produs.

Umiditatea, pe lângă hidroliza N_2O_5 poate interveni direct asupra randamentului ozonizatorului prin distrugerea ozonului de către radicalii hidroxil formați prin descărcări electrice asupra vaporilor de apă. Procesul decurge conform reacțiilor:



De asemenea pentru producerea industrială a O_3 este necesară eliminarea în prealabil a umidității din aerul folosit ca materie primă. Eliminarea apei se realizează prin răcirea severă a aerului și condensarea vaporilor de apă. Se folosește aer cu punctul de rouă sub $-50^\circ C$ adică cu un conținut de vapori de apă sub 24,2 mg/kg de aer.

În tabelul 3 este prezentată dependența conținutului de vapori de apă din aer în funcție de punctul de rouă ($^\circ C$)/69/.

Tabelul 3. Dependența conținutului de vapori de apă din aer în funcție de punctul de rouă. ($^\circ C$)

Punct de rouă $^\circ C$	0	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80
Apă în aer mg apă/kg aer	3800	1590	635	234	79,1	24,2	6,59	1,64	0,33

Și alte gaze, chiar în urme, pot influența randamentele de producere a ozonului. Astfel tehnologiile de producere a ozonului trebuie să țină seama de cei doi factori care pot influența randamentul procesului: gradul de umiditate și creșterea temperaturii.

Indiferent de tipul de ozonizator utilizat, o etapă obligatorie este tratarea în prealabilă a aerului. În figura 4 este prezentată schema de principiu a unei instalații de tratare a aerului.

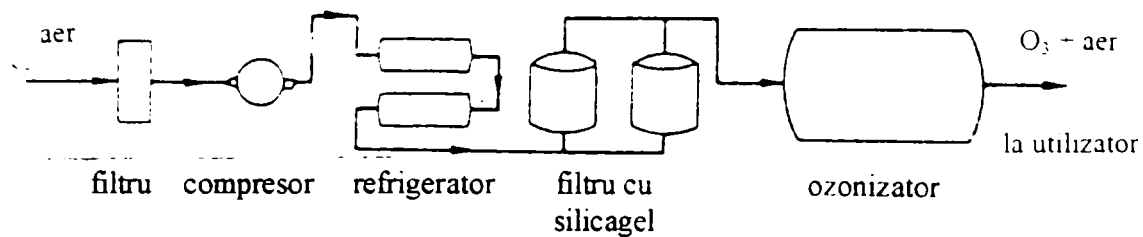


Fig. 4 Schema de principiu a instalației de tratare a aerului

Pentru o instalație care lucrează la presiune joasă aerul este filtrat, comprimat la cca 2 bari, răcit apoi la 2°C când separă 90% din umiditate iar apoi este trecut într-o instalație de finisare (filtrare) cu alumină activată pentru a obține punctul de rouă dorit. Regenerarea filtrelor se face cu aer încălzit la 225°C.

Aerul uscat înainte a fi introdus în ozonizator este filtrat pe un microfiltru (5 microni) pentru reținerea particulelor de alumină activată și apoi pe un filtru de 0,4 μ pentru finisare.

Concentrația uzuală de ozon în aerul ozonizat este în medie de 10-20 g/m³. Pentru această concentrație, și admitând o uscare avansată a aerului (punctul de rouă între -40 și -60°C), capacitatea de producție a ozonizatoarelor actuale variază în funcție de tip de la 50-100 g/oră m² suprafață dielectric, la un curent cu frecvența de 50 Hz.

În anumite circumstanțe se pot realiza producții mai mari, crescând frecvența curentului de alimentare. În funcție de mărime, consumul total de energie electrică al unei unități complete de producere a ozonului variază între 20-30 Wh pentru un gram de ozon produs. Ozonizatorul singur consumă 14-18 Wh pentru 1 g ozon. Datorită pierderilor în descărcările electrice o mare parte din această energie este convertită în căldură ceea ce va determina o creștere considerabilă a temperaturii. Întrucât producerea de ozon se diminuează la creșterea temperaturii gazului, este necesar un sistem de răcire format dintr-un circuit cu apă de răcire. Aparatele de producere a ozonului sunt de două tipuri plate și tubulare. Acestea la rândul lor pot fi clasificate după poziția electrozilor în orizontală și respectiv verticală. Pentru un ozonizator dat care utilizează oxigen, la aceeași putere consumată, producția de ozon este de peste două ori mai mare decât la utilizarea aerului.

3.3 Reactivitatea directă și radicalică a ozonului

Cele două principale moduri de acțiune ale ozonului asupra unui compus M în mediu apos pot fi redată schematic conform fig.5.

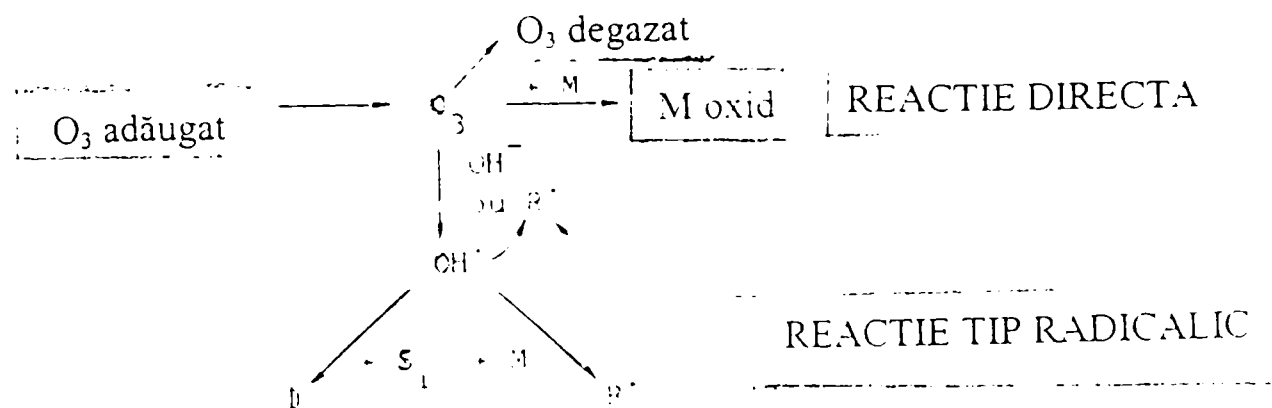


Fig.5 Reactivitatea ozonului. Modul de acțiune în mediul apos

Conform schemei ozonul poate reacționa pe două căi principale: o reacție directă a ozonului molecular; o reacție indirectă ca rezultat a atacului moleculelor prezente în mediu, de către entități radicalice formate prin descompunerea ozonului în apă (în competiție cu speciile scavenger S_1 prezente în mediu).

Acțiune directă a moleculei de ozon.

Acțiunea directă a moleculei de ozon este explicată pornind de la structurile de rezonanță a acestei molecule. În fig. 6 sunt prezentate structurile de rezonanță ale moleculei de ozon.

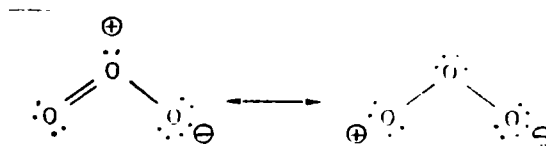


Fig. 6 Structurile de rezonanță ale moleculei de ozon.

Se poate prevedea ca acest reactiv va reacționa ca un dipol, un agent electrofil sau un agent nucleofil. Aceste trei moduri de acțiune au fost puse în evidență și prezentate în literatura de specialitate cel mai adesea în solvenți organici /42,57,73,74/.

a. *Cicloadiția.* Comportarea moleculei de ozon ca un dipol va conduce la o cicloadiție 1-3 dipolară asupra legăturilor nesaturate cu formarea unei ozonide primare a cărei structuri este prezentată în fig.7

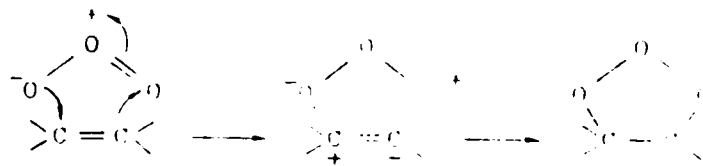


Fig. 7 Reactivitatea ozonului. Cicloadiție dipolară asupra unei legături etilenice

În solvent, practic calea cea mai probabilă de descompunere a ozonidei primare este prin formarea unui "zwitterion" instabil conducând la un hidroxi-hidroperoxid care se descompune rapid pentru a da aldehide și/sau cetone și peroxid de hidrogen urmând schema prezentată în fig. 8

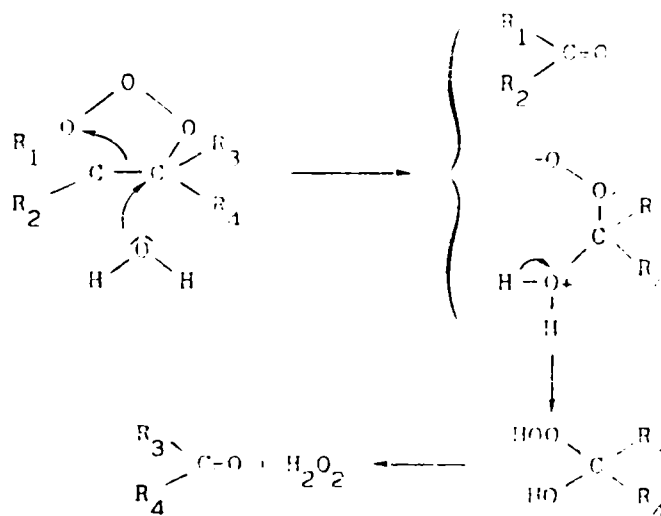


Fig. 8 Reactivitatea ozonului. Descompunerea ozonidei primare.

b. Reacția electrofilă. Cel de al doilea mod de acțiune directă a moleculei de ozon este atacul electrofil după cum arată și numele, această acțiune va fi localizată asupra zonelor cu densitate electronică maximă și exemplele cele mai reprezentative sunt cele din seria aromatică. Grupele donoare de electroni (OH, NH₂...) induc densități de sarcină importante asupra carbonilor situați în poziție orto și para și deci vor favoriza acest atac electrofil cu toate că grupările atrăgătoare de electroni (-COOH, COCH₃...) induc o dezactivare globală a ciclului care are drept consecință o reactivitate lentă a moleculei de ozon. Datorită acestui fapt, pentru un ciclu aeromatic purtător a unei grupări G donoare de electroni, atacul inițial al moleculei de ozon se va face urmând schema prezentată în fig. 9

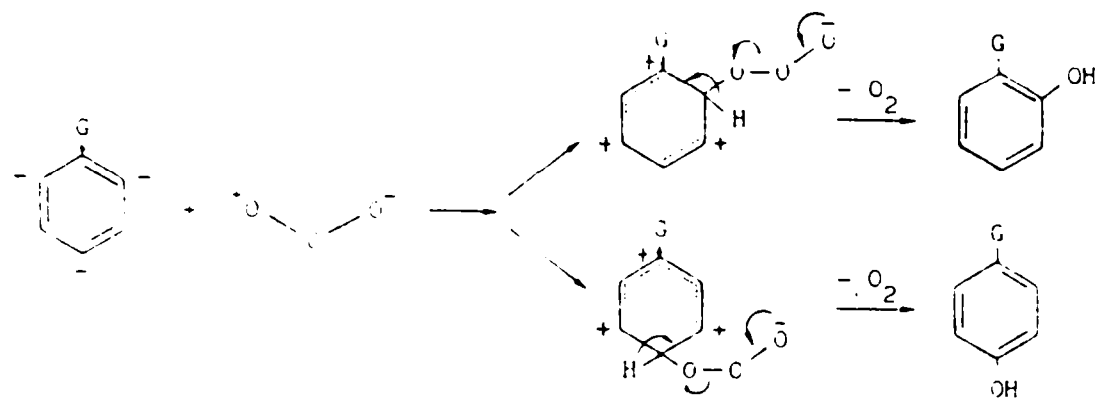


Fig. 9 Reactivitatea ozonului, substituție electrofilă pe un carbon aromatic

Acest atac inițial conduce la formarea de derivați orto și para hidroxilați cu mare reactivitate, cu toate că ciclurile aromatice purtătoare de grupări atrăgătoare de electroni vor conduce în funcție de atacul inițial la formarea de compuși meta substituți cu o reactivitate mult mai slabă.

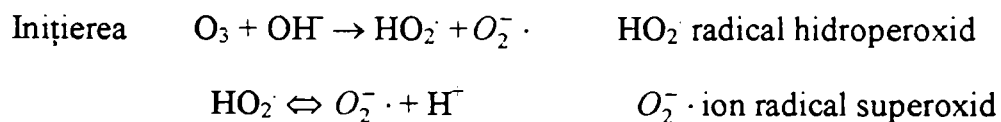
Compușii hidroxilați astfel formați sunt foarte reactivi la ozonizarea ulterioară și conduc la compuși chinonici și, prin deschiderea de ciclu aromatic la formarea de produși alifatici cu funcțiuni carbonilice și carboxilice.

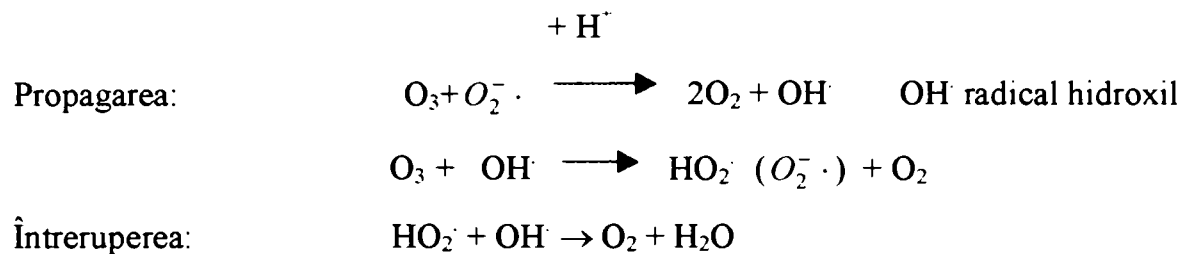
c. Reacția nucleofilă. Cel de al treilea mod de acțiune al ozonului molecular este atacul nucleofil. Prin aceste reacții nucleofile poate fi explicată acțiunea ozonului asupra carbonului din legăturile $>C=N-$ în solvenți inerti.

Acțiunea indirectă a ozonului. Cel de al doilea mod de acțiune a ozonului constă în reactivitatea entităților radicalice formate prin descompunerea ozonului în apă. Printre principalele condiții care favorizează descompunerea ozonului în apă pot fi citate:

- introducerea de ioni hidroxid, altfel spus creșterea pH-ului;
- prezența peroxidului de hidrogen;
- fotoliza prin radiații UV.

Descompunerea ozonului are loc după un mecanism în lanț care poate fi reprezentat prin reacțiile fundamentale următoare:

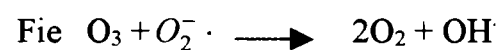
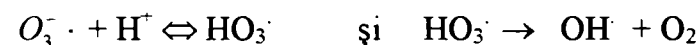




\u0219i toate reac\u021biile \u00eentre $\text{O}_2^- \cdot$, $\text{HO}_2 \cdot$ \u0219i $\text{OH} \cdot$

Cercet\u00e2ri mai recente /42,72/ au permis precizarea primei \u0219i celei de a doua etap\u00e2 de propagare a acestei reac\u021bii \u00een lan\u0219 prin interven\u021bia entitat\u00e2ilor $\text{O}_3^- \cdot$, $\text{HO}_3 \cdot$, $\text{HO}_4 \cdot$.

\u00c2n prima etap\u00e2, reac\u021biile elementare ale acestor specii vor fi urm\u00e2toarele:

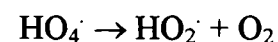


Ionii H^+ ai tamponului pot contribui la protonarea $\text{O}_3^- \cdot$.

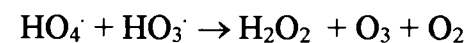
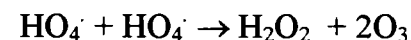


Legat de cea de a doua etap\u00e2 de propagare

$\text{O}_3 + \text{OH} \cdot \rightarrow \text{HO}_2 \cdot (\text{O}_2^- \cdot) + \text{O}_2$ studii prin radioliz\u00e2 pulsat\u00e2, a solu\u021biilor apoase de ozon au pus \u00een eviden\u021bia entitatea intermediar\u00e2 $\text{HO}_4 \cdot$ sau mai probabil un complex cu transfer de sarcin\u00e2 ($\text{HO} \cdot \text{O}_3$) care se desc\u00e2mpune eventual pentru a forma $\text{HO}_2 \cdot$ conform reac\u021biilor:



\u0219i cele dou\u00e2 principale reac\u021bii de \u00e2ntrerupere de lan\u0219 \u00een solu\u021bie neutr\u00e2 sunt:



\u00c2n rezumat, mecanismul de desc\u00e2mpunere al ozonului \u00een solu\u021bie apoas\u00e2 este prezentat \u00een fig.10.

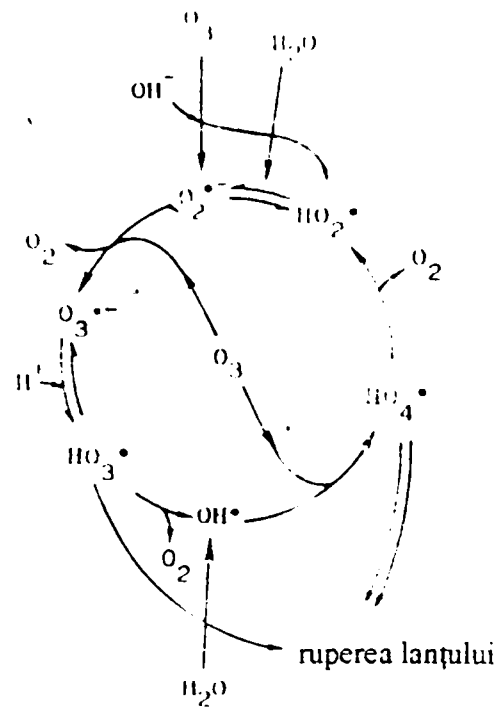


Fig.10 Descompunerea ozonului în soluție apoasă

În tab. 4 sunt redate constantele de viteză ale reacțiilor de inițiere și de propagare la descompunerea ozonului în apă /42/.

Tab. 4. Mecanismul de descompunere a ozonului. Reacții și constante cinetice.

Reacțiile	Constante cinetice
$O_3 + OH^- \xrightarrow{k_1} HO_2\cdot + O_2^{\cdot-}$	$k_1 = (7,0 \pm 0,7) 10^1 M^{-1} s^{-1}$
$O_3 + O_2^{\cdot-} \xrightarrow{k_2} O_3^{\cdot-} + O_2$	$k_2 = (1,6 \pm 0,2) 10^9 M^{-1} s^{-1}$
$O_3^{\cdot-} + H^+ \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} HO_3\cdot$	$k_3 = (5,2 \pm 0,6) 10^{10} M^{-1} s^{-1}$
	$k_{-3} = (3,3 \pm 0,3) 10^2 s^{-1}$
$HO_3\cdot \xrightarrow{k_4} HO\cdot + O_2$	$k_4 = (1,1 \pm 0,1) 10^5 s^{-1}$
$O_3 + OH\cdot \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} HO_4\cdot$	
$HO_4\cdot \xrightarrow{k_6} HO_2\cdot + O_2$	$k_5 = (2,0 \pm 0,5) 10^9 M^{-1} s^{-1}$
	$k_6 = (2,8 \pm 0,3) 10^4 s^{-1}$

Toate aceste entități au o durată de viață foarte scurtă de ordinul microsecundelor. Reacția de inițiere a lanțului radicalic, cu o constantă de viteză $k_1 = (7 \pm 0,7) 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ este evident etapa cinetică limitantă a mecanismului de descompunere al ozonului în apă, ceea ce explică ordinul global 2 al reacției ($k_1 = 1/3 k_{O_3, OH^\cdot}$).

3.4. Acțiunea ozonului asupra compușilor anorganici și organici

Acțiunea ozonului asupra compușilor anorganici. Oxidarea azotului amoniacal. Oxidarea amoniacului la nitrat are loc după următoarea reacție:



și ecuația de viteză este de forma: $-d[NH_3]/dt = k[NH_3][O_3]$

viteza de degradare a amoniacului este relativ mică și constanta de viteză aparentă descrește la valori ale pH-ului mai mici de 9 în relație cu protonarea amoniacului.

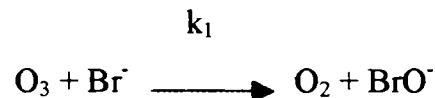


În privința mecanismului oxidării amoniacului aceasta este o suprapunere a reacției directe a ozonului molecular și a reacției indirecte prin radicali OH^\cdot formați prin descompunerea ozonului în apă. Dacă pH-ul este mai mic decât 9 reacția directă a ozonului molecular asupra amoniacului este preponderentă iar dacă pH-ul este mai mare decât 9 radicalii hidroxil formați prin descompunerea ozonului, inițiază degradarea amoniacului și în acest caz constanta de viteză este mult mai mare.

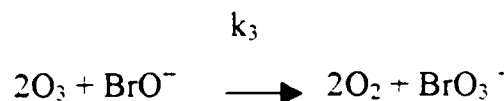
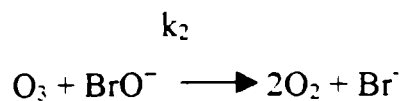
Compușii derivați ai amoniacului ca, cloraminele și bromaminele sunt de asemenea degradați prin reacția cu ozonul.

Oxidarea halogenurilor. Compararea potențialelor standard de oxidoreducere a diferitelor forme de halogenuri în apă ($HOCl/Cl^-$, ClO^-/Cl^- , $HBrO/Br^-$, etc) cu acela al cuplului O_3/O_2 conduce la presupunerea că ozonul este capabil să oxideze toate halogenurile. În realitate viteza de reacție este mare cu iodurile (reacția fiind o metodă de dozare titrimetrică a ozonului), este practic nulă cu clorurile și are o valoare intermediară pentru bromuri /42,43,70/.

Bromurile sunt oxidate de hipobromit după reacția:



cu o constantă cinetică de ordinul 2; $k_1 = 160 \pm 20 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Hipobromitul format poate suferi o dismutare fiind parțial oxidat în bromat conform reacțiilor:



fie reacția globală $3O_3 + 2BrO^- \rightarrow Br^- + BrO_3^- + 4O_2$

cu $k_2 = 330 \pm 60 M^{-1}s^{-1}$ și $k_3 = 100 \pm 20 M^{-1}s^{-1}$

Bromura formată este din nou oxidată la acid hipobromos. Hipobromitul poate în egală măsură reacționa cu compușii organici sau amoniacul și ansamblul reacțiilor posibile este redat în schema din fig.11.

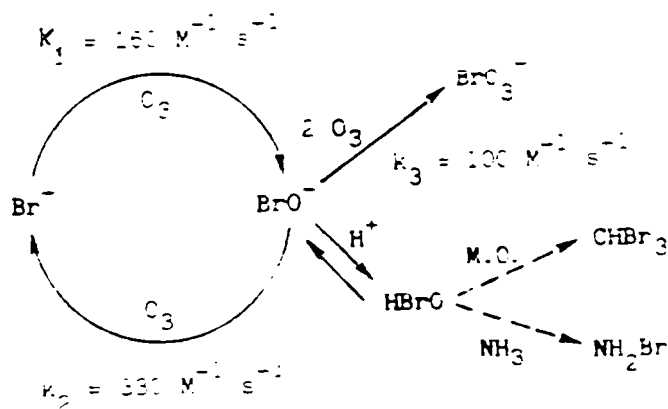
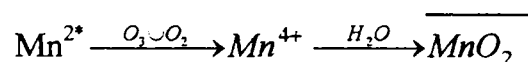
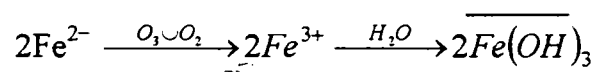
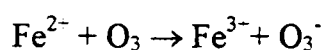


Fig. 11. Mecanismul de oxidare a bromurilor: Schemă generală

Oxidarea fierului și manganului. Fierul și manganul sunt oxidați de ozon conform reacțiilor globale:



ceea ce implică 0,43 mg de O_3 pentru 1 mg de Fe^{2+} și 0,87 mg de O_3 pentru 1 mg de Mn^{2+} . viteza de reacție este importantă: fiind superioară la $5 \cdot 10^5 M^{-1}s^{-1}$ pentru fier. Cum Fe^{2+} inițiază descompunerea ozonului, este posibil ca reacția să decurgă prin transfer de electroni:

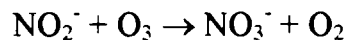


urmat de descompunerea O_3^- în OH^- .

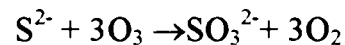
Manganul este mai dificil de eliminat decât fierul și prezența materiilor organice și a substanțelor humice în particular diminuează randamentul de reacție. Cum manganul (Mn^{2+}) este slab complexat de substanțele humice, diminuarea randamentului este datorată consumului de ozon

de către substanțele humice înainte de oxidarea sărurilor manganaose. Datorită acestui fapt ozonul nu este oxidantul cel mai bun la demanganizarea apelor de suprafață atunci când se urmărește doar eliminarea manganului.

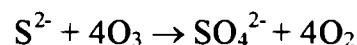
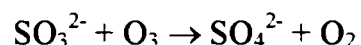
Oxidarea nitriților. Nitriții sunt oxidați rapid la nitrați de către ozon cu o constantă de viteză de $3,3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.



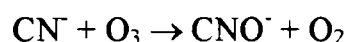
Oxidarea formelor reduse ale sulfului. Sulfurile sunt oxidate în sulfiți de către ozon conform reacției:



Oxidarea sulfiților în sulfati este o reacție rapidă ($10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pentru SO_3^{2-} ; $3,2 \times 10^3$ pentru HSO_3^- și $2 \pm 2) \times 10^4$ pentru H_2SO_3 , produsul final al ozonizării sulfurii fiind sulfatul.



Oxidarea cianurilor. Cianurile sunt oxidate la cianați de către ozon conform reacției:



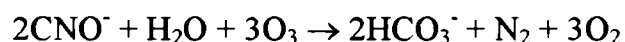
Conform stoechiometriei reacției sunt necesari $1,85 \text{ mgO}_3$ pentru 1 mg de CN^- și ea se realizează în mediu bazic. Reacția ozonului cu ionul cianură este complexă fapt care se traduce pe plan cinetic printr-o ecuație de viteză care contrar majorității altor compuși nu este de ordinul 2.

În modul general viteza de reacție este dependentă de concentrația în cianură, ceea ce este conform unei ecuații de viteză de forma $V = k_{3/2}/\text{O}_3//\text{CN}^{-1/2}$ cu $k_{3/2} = 135 \text{ M}^{-1/2}\text{s}^{-1}/42/$.

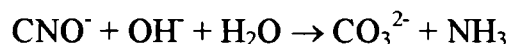
Reacția este suficient de rapidă pentru ca transferul de masă a ozonului să fie în majoritatea cazurilor etapa limitativă de viteză.

Ozonizarea cianaților este o reacție foarte lentă ($k \leq 10^{-2} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Oxidarea totală a cianaților va conduce la formarea de azot și de carbon mineral.



Totuși pentru valori ridicate ale pH-ului eliminarea cianaților poate fi datorată hidrolizei și oxidării amoniacului de către ozon. În soluție alcalină cianații sunt hidrolizați conform reacției:



și la pH ridicat, amoniacul este oxidat de către ozon conform reacției:



În practica tratamentelor de decianurare, consumul teoretic de ozon este adesea depășit datorită consumului de către speciile prezente în mediu, reactive cu ozonul în mediu bazic, ca de exemplu amoniacul.

Acțiunea ozonului asupra compușilor organici prezenți în apă. Ozonul este foarte reactiv față de compușii organici și prezintă două tipuri de reacții:

- o reacție directă foarte selectivă care decurge prin cicloadiție, atac electrofil asupra zonei cu densitate electronică mare și atac nucleofil asupra zonei deficitare în electroni;
- o reacție radicalică puțin selectivă, favorizată de ionii hidroxil și hidroperoxid, radiații UV și anumiți compuși organici.

Proporția fiecăreia din aceste căi de reacție depinde de natura apei supuse tratării. Ozonul este un reactiv pentru structurile aromatice asupra cărora acționează prin hidroxilare, apoi deschiderea ciclului aromatic conduce la formarea de aldehide, cetone, acizi și diacizi și reacția este foarte rapidă atunci când ciclul aromatic este activat. În acest timp în mediu neutru în condiții normale de tratare a apelor pentru potabilizare, reactivitatea sa cu compușii organici saturați este mică, ceea ce explică faptul că, compușii cu funcții carbonilice și carboxilice sunt adesea prezenți în apele ozonizate. Orientarea între reacția directă și reacția radicalică este în funcție de pH dar ea depinde în egală măsură de promotorii de reacții radicalice și de inhibitorii prezenți în mediu. În acest ultim domeniu bicarbonații joacă un rol important în stabilizarea ozonului în mediu favorizând reacția directă foarte selectivă.

În fig. 12 este prezentă schema generală de ozonizare a compușilor organici aromatici.

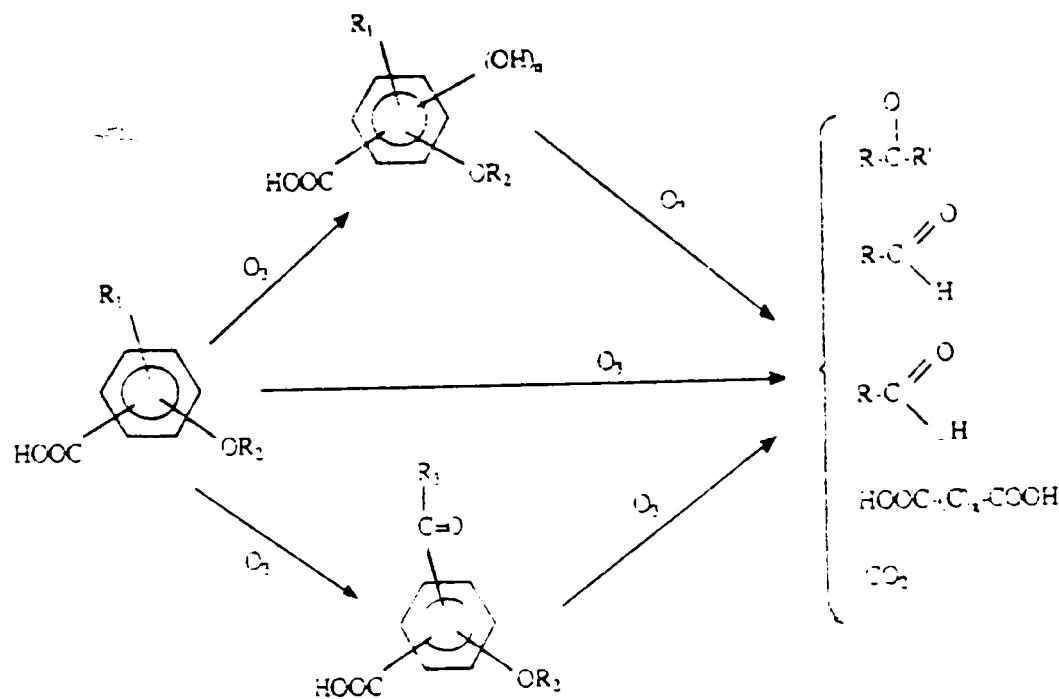


Fig.12 Schema generală de ozonizare a compușilor aromatici

Reactivitatea mare a ozonului față de structurile aromatice explică astfel scăderea concentrației precursorilor THM-ului și a compușilor organohalogenati (TOX) în urma preozonizării. Această degradare a precursorilor THM-ului poate fi accentuată de prezența bicarbonaților care favorizează reacția directă față de reacția radicalică. În fapt reacția directă a ozonului asupra structurilor aromatice fiind de natură electrofilă, ea se va face preferențial pe aceeași cale ca acidul hipocloros, ceea ce va induce o hidroxilare a moleculei în locul halogenării /75-83/.

Prin degradarea parțială a structurilor aromatice complexe, ozonul conduce la formarea de molecule mai mici, mai polare, mai oxigenate și mai biodegradabile decât moleculele inițiale. Această proprietate este utilizată pentru eliminarea materiilor organice prin cuplarea cu un filtru cu carbon activ granular (GAC) care joacă rol de adsorbant și de suport bacterian.

Acțiunea ozonului asupra compușilor aromatici. Analiza datelor de literatură privind reactivitatea compușilor aromatici cu ozonul a evidențiat următoarele aspecte: mecanismul de reacție și examinarea produșilor de reacție arată că în mediu neutru și acid reacția ozonului se desfășoară urmând trei etape /42,72,84-91/.

1. Atacul inițial, adesea de natură electrofilă, a cărui viteză depinde de grupările substituite ale ciclului aromatic. Ele conduc tranzitoriu la formarea de compuși aromatici polihidroxilați, apoi la formarea de compuși nesaturați policarbonilici prin oxidarea grupărilor hidroxil (chinone) sau prin deschiderea ciclului aromatic (diacizi și aldehide – acizi). Această primă etapă care face să intervină multe reacții cinetic competitive, este responsabilă de dispariția aromaticității.

2. Cea de a doua etapă este ozonizarea compușilor nesaturați policarbonilici probabil prin cicloadiție 1,3 dipolară a moleculei de ozon asupra acestora sau legăturilor etilenice pentru a forma dialdehide, diacizi, aldehide-acizi și monoacizi printre care acidul carbonic. Această etapă permite explicarea abaterii carbonului organic observată în cursul ozonizării compușilor aromatici.

3. Cea de a treia etapă mult mai lentă este relativă la oxidarea compușilor policarbonilici saturați, dintre care unii sunt foarte stabili în condițiile normale de ozonizare în mediul apos. Această etapă permite explicarea doar a unei mici abaterii a materiei organice observate chiar pentru cantități mari de ozon. Aceste mecanisme au un anumit număr de consecințe și permit explicarea evoluției anumitor parametri ai apelor supuse ozonizării și în particular: variația absorbantei în UV și evoluția carbonului organic total (TOC) în funcție de cantitatea de ozon.

În primul caz variația absorbantei în UV este importantă și reprezintă evoluția absorbției la 254 și respectiv 270 nm în funcție de cantitatea de ozon aplicată. Această variație se explică prin reactivitatea ozonului asupra structurilor aromatice deci asupra compușilor care absorb la aceste lungimi de undă.

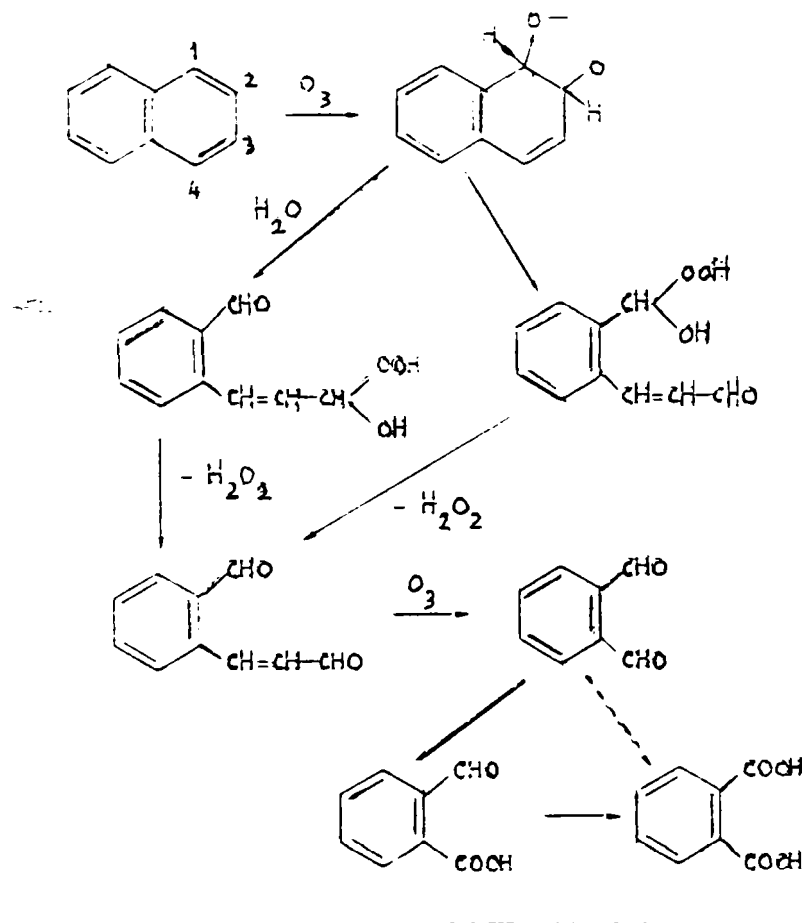
În cel de al doilea caz este vorba de variația TOC în funcție de cantitatea de ozon aplicată. Această diminuare a TOC întotdeauna mai mică de 10% se explică prin aceea că, carbonul organic din ape se poate considera ca fiind compus din două părți: carbonul organic din compușii alifatici saturați care nu este practic eliminat prin ozonizare și carbonul organic din moleculele aromatice și nesaturate care după cum s-a constatat evoluează către formarea de molecule mai mici și mai oxigenate, cu o eliberare parțială de acid carbonic cu toate că, chiar și în acest ultim caz, variația carbonului organic în funcție de cantitatea de ozon rămâne mică.

Reactivitatea ozonului cu compușii aromatici complecși. Compușii aromatici polinucleari. În cadrul acestei serii au fost raportate puține rezultate obținute la ozonizarea acestor compuși în soluții apoase diluate. Cel mai simplu compus din această serie, naftalina a fost obiectul unor studii cinetice.

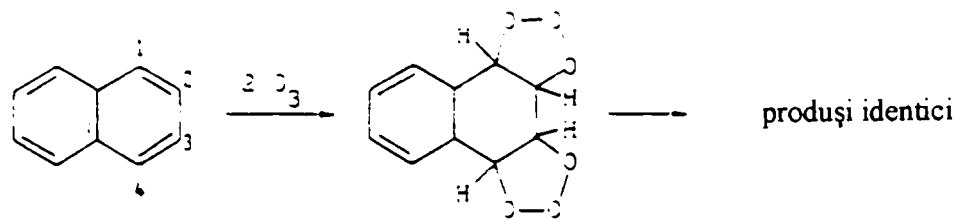
Sub aspect cinetic constanta de viteză a consumului de ozon corespunde ecuației cinetice - $d_{O_3} / dt = k_{O_3} [O_3][N]$; $k_{O_3} = 3 \times 10^3 \pm 0,6 \times 10^3 M^{-1}s^{-1}$ (N = naftalină)

Mecanismul de reacție implică probabil o substituție electrofilă asupra carbonului 1,2 sau simultan asupra legăturilor 1-2 și 3-4 a naftalinei.

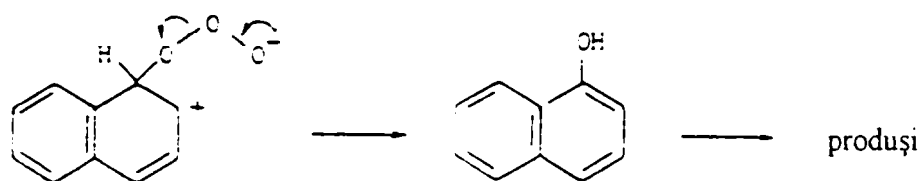
Cicloadiție asupra legăturii 1-2



Cicloadiția simultană asupra legăturilor 1,2 și 3,4.

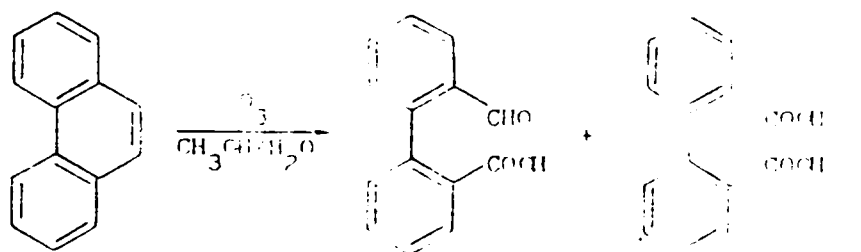


Substituție electrofilă

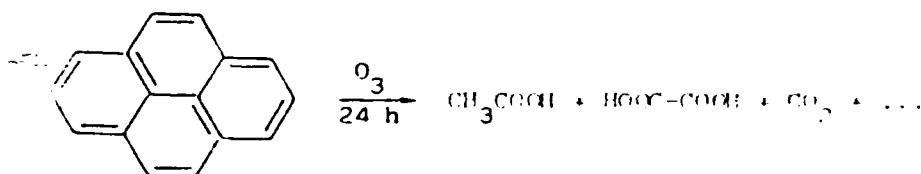


Cicloadiția este compatibilă cu consumul a doi moli de ozon pentru un mol de naftalină.

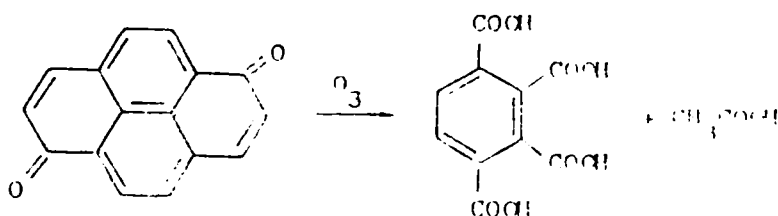
Printre alți compuși studiați, fenantrenul în soluții concentrate în amestec apă-metanol conduce la un anumit număr de compuși printre care acidul difenic și acidul 2' formilbifenilcarboxilic.



După ozonizarea pirenului timp de 24 de ore o parte din carbon este identificat ca acizi acetic, oxalic, carbonic:



În sfârșit acidul 1,2,3,4 benzentetracarboxilic și acidul acetic au fost identificați prin ozonizarea timp de 33 ore a pirenchinonei.



Toate aceste rezultate arată că reactivitatea compușilor considerați cu ozonul conduce la deschiderea ciclului aromatic cel mai reactiv (în general a ciclului care posedă legături cu cel mai mare caracter etilenic) și formarea de funcțiuni aldehide și acizi carboxilici care datorită puterii lor de dezactivare stabilizează ciclurile care rămân puțin reactive la ozonizarea ulterioară. În același timp oxidarea chiar parțială a coloranților constituiți din compuși aromatici polinucleari, adesea conjugați cu grupări diazoice, este în general suficientă pentru a obține decolorarea lor, ceea ce explică rezultatele bune obținute la decolorarea prin ozonizare a apelor reziduale.

4. PROCESUL DE COAGULARE APLICAT LA EPURAREA APELOR REZIDUALE

4.1. Considerații generale asupra procesului de coagulare

Procesele de coagulare și floculare au o mare importanță în tehnologia tratării apelor. În procesele moderne, coagularea reprezintă una din cheile succesului tratării și epurării apelor, atât în scop potabil cât și industrial. Ea se dovedește foarte eficientă și în epurarea apelor reziduale, putând contribui în ambele cazuri la realizarea unui tratament de epurare specific. În toate cazurile însă, ea reprezintă o treaptă de mare importanță în tratarea și epurarea avansată a apelor reziduale /92-97/. Procesul de coagulare nu se mărginește la eliminarea turbidității, ci asigură totodată și îndepărtarea unor substanțe dizolvate și în mare măsură a microorganismelor prezente în apă /98,99/. Astfel coagularea este definită ca procesul fizico-chimic complex de tratare a apelor cu reactivi chimici, în vederea eliminării particulelor fine și coloidale din apă, având loc totodată și eliminarea unor poluanți prezenți în apă și a microorganismelor.

Principalii poluanți asupra eliminării cărora coagularea s-a dovedit eficientă sunt:

- poluanți anorganici: turbiditate, fosfați, nitrați, amoniu, fier, mangan, cupru, zinc, bariu, cobalt, nichel, arsen, cadmiu, crom, plumb, cianuri etc.

- poluanți organici: culoare, miros, oxidabilitate, compuși cu azot, fenoli, pesticide, detergenți etc.
- microorganisme: viruși, bacterii, alge.

Datorită mecanismelor implicate în procesul de coagulare, cercetările moderne au la bază studiul sistemelor disperse în special al sistemelor coloidale. Un sistem coloidal este un sistem dispers cu particulele fazei disperse cuprinse între 1-200 μm . Sistemele coloidale sunt sisteme complexe în care unitatea de bază o reprezintă particula coloidală. Particula coloidală are o structură complexă care apare stratificată având drept rezultat încărcarea electrică a acesteia față de soluție. Împreună cu stratul de contraioni aceasta formează micela.

În structura miclei se admite existența unui dublu strat fix (Helmholtz), a unui dublu strat difuz (Gouy-Chapman) și a unui strat de contraioni (Stern). În repaus micela este neutră. La mișcarea miclei, în raport cu soluția, ia naștere un strat de alunecare la limita stratului Stern. În acest mod ia naștere o diferență de potențial numit potențial zeta (PZ) sau electrocinetic.

Orice sistem coloidal se caracterizează prin stabilitatea cinetică și stabilitatea la agregare. Stabilitatea cinetică este rezultatul interacțiunii forței gravitaționale, mișcării browniene și a

difuziunii. Dacă particulele coloidale au tendința de a precipita complet, sistemul își pierde stabilitatea cinetică.

Stabilitatea la agregare este capacitatea unui sistem coloidal de a-și menține gradul de dispersie, opunându-se măririi dimensiunii particulelor disperse /100,101/. În general sistemele coloidale sunt stabile din punct de vedere cinetic și mai puțin stabile din punct de vedere al agregării, deoarece sub influența unor factori externi își pot modifica dimensiunile particulelor. Procesele care pot duce la distrugerea stabilității coloidale se împart în două categorii: /92/

- procese de sedimentare care determină separarea particulelor fazei disperse fie prin depunere fie prin ridicarea la suprafața mediului, în funcție de greutatea specifică ale particulelor și a mediului.
- procese de coagulare care constă în mărirea dimensiunilor particulelor fazei disperse prin alipirea lor.

Eliminarea suspensiilor din apă cu ajutorul reactivilor chimici, urmărește distrugerea stabilității la agregare prin mărirea dimensiunii particulelor și depunerea lor ceea ce atrage după sine și distrugerea stabilității cinetice. Acest lucru este realizat prin coagulare. Coagularea este rezultatul a două procese independente și distincte: destabilizarea și transportul particulelor destabilizate /92,100,102,103/. Destabilizarea dispersiei coloidale se realizează cu agenți sau reactivi de coagulare (în general săruri de fier sau aluminiu) care acționează printr-un mecanism complex. Au fost elaborate mai multe teorii privind procesul de destabilizare dintre care cele mai importante sunt: teoria lui Gouy-Chapman sau teoria destabilizării prin forțe fizice, teoria destabilizării prin forțe de adsorbție și teoria lui La Mer sau a destabilizării prin forțe chimice /100/.

Conform teoriei lui La Mer, sărurile de fier sau aluminiu adăugate în apă hidrolizează conducând la produși de hidroliză care polimerizează rezultând molecule polimere care se adsorb cu unul sau mai multe puncte pe suprafața particulelor coloidale, restul moleculei rămânând îndreptat spre soluție. Aceste segmente pot acționa fie cu puncte de adsorbție libere ale altei particule coloidale, sau cu segmente libere ale altor molecule polimere, adsorbite deja pe particule coloidale. Se formează astfel punți de legătură care împânzesc sistemul coloidal producând aglomerarea particulelor sub formă de flocoane care se depun. Astfel are loc distrugerea sistemului coloidal.

Procesul de transport. Procesul de transport are rolul de a aduce particulele coloidale destabilizate în contact, putând avea loc astfel aglomerarea lor. Contactul între particule se realizează fie pe baza difuziei browniene, fie pe baza unor gradienti de viteză, în funcție de diametrul particulelor care suferă transportul, deci de faza în care se află procesul și de gradul de turbulență al mediului. Dacă particulele destabilizate au dimensiuni comparabile cu cele ale moleculelor mediului de dispersie, transportul poate fi asigurat de mișcarea browniană iar procesul

se sitează în faza pericinetică. Când dimensiunile particulelor cresc, procesul de coagulare avansând, difuzia browniană nu mai poate asigura transportul lor. În acest caz transportul particulelor este realizat de gradientii de viteză procesul situându-se în faza ortocinetică.

Între mecanismul de transport pericinetic și cel ortocinetic există o trecere continuă, în funcție de mărimea particulelor și de valoarea gradientilor de viteză. Pe măsură ce procesul de coagulare avansează, mărimea particulelor crește și preponderența se deplasează tot mai mult spre transportul ortocinetic.

Floculele care rezultă la coagulare formează prin ciocnirea lor, aglomerate de diferite mărimi, forme și greutate, viteza de sedimentare a acestor aglomerate fiind în general mai mare decât cea a floculelor neaglomerate. Compoziția particulelor destabilizate în suspensie și probabilitatea de ciocnire sunt atât de complexe încât nu este posibilă încă elaborarea unei relații matematice riguroase pentru descrierea fenomenului de creștere a vitezei de sedimentare în timpul procesului de coagulare(100).

Este cunoscut faptul că într-un proces complex, viteza întregului proces este determinată de faza cea mai lentă a procesului. Cercetările efectuate în cazul coagulării au arătat că viteza procesului de destabilizare este mult mai mare decât viteza procesului de transport /92/. Deci procesul de transport constituie faza limitativă a coagulării. El este un proces fizic, determinat de factori fizici. Rezultă de aici că factorii fizici determină viteza coagulării iar factorii chimici, care guvernează mai ales destabilizarea, determină eficiența procesului. În procesul de coagulare se admite că transportul este pericinetic și el poate fi redat de ecuația reacțiilor de ordinul II; în flocație și coprecipitare transportul este ortocinetic, se realizează prin gradientii de viteză, iar procesul poate fi redat printr-o ecuație a reacțiilor de ordinul I.

4.2. Factorii care influențează procesul de coagulare

Realizarea practică a procesului de epurare a apelor prin coagulare este condiționată de o serie de factori fizici și chimici. Dintre aceștia cei mai importanți sunt: natura și concentrația fazei disperse; potențialul zeta (PZ); condițiile hidrodinamice; pH-ul și temperatura.

4.2.1. Natura și concentrația fazei disperse.

Natura și concentrația fazei disperse din apa de tratat influențează atât doza de coagulant cât și condițiile de desfășurare a procesului.

Doza de coagulant nu este dependentă de concentrația fazei solide, supunându-se regulii lui Schulze-Hardy, în procesele de destabilizare determinate de forțe electrostatice. Dacă destabilizarea este cauzată de forțe de adsorbție sau forțe chimice de formare a punților de legătură, este de așteptat ca suprafața disponibilă a coloizilor să dicteze necesarul de agent de coagulare /92/. Relația stoichiometrică între doza de coagulant și concentrația fazei disperse se poate întâlni numai în cazul coagulării apelor cu concentrație medie de coloizi. În aceste cazuri, doza de coagulant necesară este relativ scăzută. La concentrații mari ale fazei disperse intervine coagularea nestoechiometrică sau coagularea de antrenare care este tipul cel mai des întâlnit în practică /100/.

Stabilirea dozei de coagulant, se realizează prin determinări de laborator utilizând metoda Jar Test. Având în vedere faptul că faza dispersă reprezintă doar unul din numeroșii factori care acționează asupra procesului de coagulare, putem concluziona că fiecare apă, care trebuie tratată, reprezintă un caz în parte, care necesită un studiu experimental temeinic pentru a trage concluziile asupra posibilităților ei de tratare.

4.2.2. Influența potențialului zeta (PZ)

Potențialul zeta al particulelor coloidale este cel mai important factor care condiționează stabilitatea acestor particule, stabilitate care trebuie distrusă prin coagulare. Valoarea potențialului zeta poate fi determinată prin măsurători electroforetice, fiind legată de viteza de transport a coloizilor. Literatura de specialitate prezintă o serie de date, uneori contradictorii, privind aplicabilitatea potențialului zeta în controlul și conducerea procesului de coagulare /104-107/. Cu toate acestea, utilizarea PZ prezintă un ajutor prețios în cadrul metodelor moderne de determinare a condițiilor optime de coagulare, pentru fiecare caz în parte/102/.

Metodele clasice de control ale procesului, corelate cu controlul PZ și menținerea lui într-un domeniu optim, antedeterminat pentru fiecare caz în parte, sunt tehnici care se completează reciproc.

4.2.3. Influența condițiilor hidrodinamice.

Condițiile hidrodinamice trebuie să asigure deplasarea uniformă a particulelor în toată masa lichidului, fără vârtejuri și deplasări preferențiale. De asemenea, ele trebuie să asigure o viteză corespunzătoare a lichidului care să permită un contact eficace a particulelor, o viteză prea mare putând duce la distrugerea agregatelor formate. În practica coagulării se va ține seama de toți parametrii enunțați mai sus. Camerele de reacție pot funcționa în diferite condiții /108/:

- pentru grade înalte de agitare, se poate opera cu concentrații mici de particule, caz întâlnit de obicei la camerele de reacție care preced decantoarele orizontale.

- camere de reacție care folosesc gradienti de viteză mari și concentrații mari de particule, de obicei preced decantoarele verticale. În acest caz, decantorul și camera de reacție pot face corp comun, iar nămolul de la coagulare se poate recircula în aparat.
- când camerele de reacție folosesc concentrații mari de particule și gradienti de viteză mici, ele pot deveni o zonă a decantorului folosind nămol recirculat (procedeul cu nămol de contact).

4.2.4. Influența pH-ului

Influența pH-ului se manifestă în toate fazele procesului, el putând acționa și asupra coloizilor din apa brută, încă înainte de folosirea agentului de coagulare. Astfel, acizii humici din apă, prin creșterea pH-ului, pot trece în humați solubili care nu coagulează.

Fiecare agent de coagulare are un pH optim de hidroliză și legat de acesta, un pH optim de coagulare. Hidroliza coagulantului este un proces reversibil. Echilibrul hidrolitic este influențat de pH. La micșorarea pH-ului, el este deplasat spre formarea sărurilor bazice și a hidroxizilor. La un pH mai mare, poate avea loc solubilizarea produșilor de hidroliză (exemplu coagulanții de aluminiu).

Anionii și cationii prezenți în apă au proprietatea de a deplasa, uneori foarte puternic, pH-ul optim de hidroliză și de coagulare /109,110/. Anionii puternic bazici produc deplasarea pH-ului spre valori mai mici, iar cei cu tendință de coordonare scăzută, îl deplasează spre domeniul alcalin. Anionii clorură și sulfat au o acțiune intermediară, între aceste două extreme /98,111,112/.

Valoarea optimă a pH-ului de coagulare a unei ape nu depinde numai de hidroliza coagulantului, ci și de natura chimică a impurităților din apa brută. Cazurile cele mai des întâlnite în practică, sunt ape cu alcalinitate insuficientă pentru a neutraliza aciditatea coagulantului și atingerea pH-ului optim. În aceste condiții se adaugă în apă și reactivi de alcalinizare (lapte de var, carbonat de sodiu).

În concluzie, datorită mării influențe pe care o are pH-ul asupra procesului de coagulare, este necesar un control riguros și o reglare sistematică a acestuia, în instalațiile industriale de tratare a apelor pentru a asigura desfășurarea optimă a procesului.

4.2.5. Influența temperaturii.

Influența temperaturii se manifestă asupra tuturor fazelor procesului de coagulare, dar mai ales asupra hidrolizei coagulantului. Dependența vitezei de hidroliză de temperatură este dată de relația:

$$V_t = V_0 \times 2^{0,1t}$$

în care: V_0 = viteza de hidroliză la 0°C; V_t = viteza de hidroliză la t °C; t = temperatura în °C.

În cazul coagulanților de aluminiu, la temperaturi joase sub 10°C hidroliza se înrăutățește și este îngreunat procesul de coagulare.

Coagularea cu săruri de fier II, la temperaturi joase, este avantajată într-un fel prin faptul că la aceste temperaturi solubilitatea oxigenului în apă crește și se crează condiții favorabile pentru oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} .

Fenomenul de transport, pe lângă o serie de alți parametri, în faza pericinetică a procesului, depinde de agitația termică, care este funcție de temperatură /103/. Deci coagularea browniană (pericinetică) este favorizată de creșterea temperaturii.

Caracterul flocculelor formate în procesul de coagulare a apelor depinde de temperatura de lucru. În timp ce, la temperaturi joase, se formează floccule amorfe, cu conținut ridicat de apă, care sedimentează încet, la temperatură mai ridicată, precipitatele au o structură cristalină, compactă și sedimentează mai ușor /113,114/.

Creșterea temperaturii influențează în bine întreg procesul de coagulare a apelor. Cu toate acestea, în mod obișnuit, ea nu este inclusă în cadrul celor mai importanți factori ai procesului, decât în cazurile când apele de tratat au temperaturi care depășesc limitele obișnuite și atunci când se utilizează săruri de aluminiu, care sunt mai sensibile la variațiile de temperatură, decât ceilalți coagulanți.

II. PARTEA EXPERIMENTALA

CERCETĂRI PRIVIND OXIDAREA ÎN SOLUȚIE APOASĂ CU REACTIV FENTON ȘI OZON A COLORANȚILOR AZOICI REACTIVI ROȘU MB(R 12), PORTOCALIU MG 150, GALBEN MR 125 ȘI ALBASTRU DIRECT FFN(B 15)

5. CARACTERIZAREA COLORANȚILOR AZOICI STUDIAȚI

În prezentul studiu s-au efectuat cercetări privind oxidarea cu reactiv Fenton și ozon a coloranților azoici reactivi: roșu MB (R12), portocaliu MG 150 galben MR 125 și albastru direct FFN (B15). Pentru caracterizarea coloranților studiați sunt prezentate formulele moleculare structurale, redate în fig. 13.

Astfel colorantul portocaliu reactiv MG 150 are molecula compusă din două nuclee benzenice, un nucleu naftalenic și unul triazinic; conține o grupare cromoforă „azo” precum și gruparea auxocromă –OH legată de nucleul naftalenic.

Colorantul roșu reactiv MB(R12) conține în molecula sa un nucleu benzenic, un nucleu naftalenic și unul triazinic. De asemeni conține o grupare cromoforă „azo” precum și grupările auxocromă –OH legat de nucleul naftalenic și –NH₂ legat de nucleul triazinic.

Colorantul galben reactiv MR 125 conține în molecula sa un nucleu naftalenic, un nucleu benzenic și unul triazinic. De asemeni conține o grupare cromoforă „azo” și grupările auxocrome –NHCOCH₃ legată de nucleul benzenic și –NH₂ de cel triazinic.

Colorantul albastru direct FFN(B15) are molecula compusă din două nuclee naftalenice și două nuclee benzenice. Prezintă două grupări cromofore „azo”. Conține două grupări auxocrome –NH₂ legate câte una la fiecare nucleu naftalenic, două grupări –OH legate câte una la fiecare nucleu naftalenic și două grupări –OCH₃ legate câte una la fiecare nucleu benzenic.

5.1. Proprietăți și utilizări

Principalele proprietăți ale coloranților azoici studiați sunt prezentate în tab. 5. Toți cei patru coloranți sunt solubili în apă.

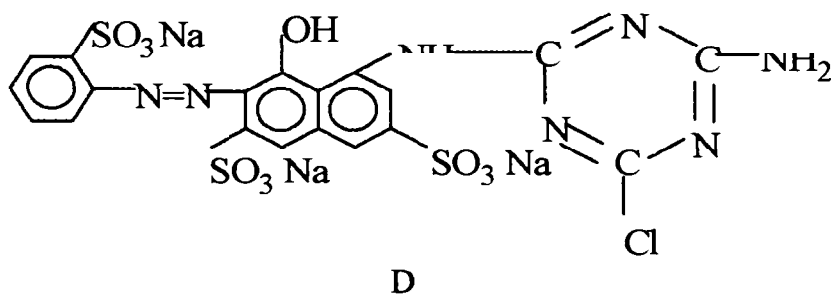
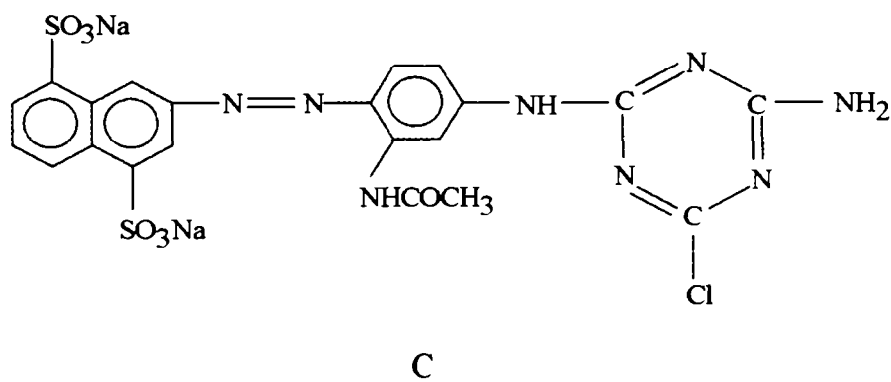
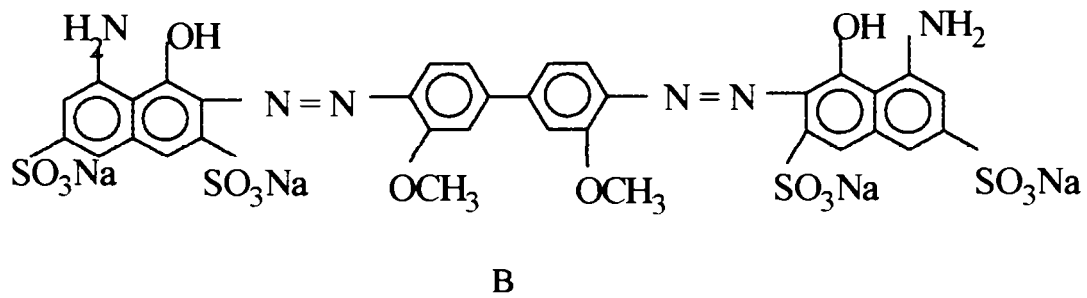
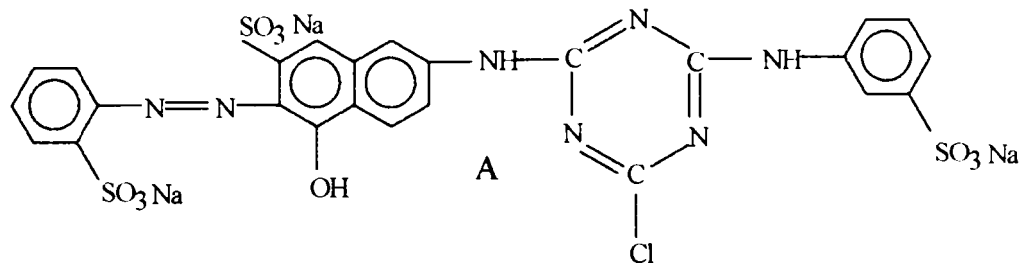


Fig. 13. Formulele moleculare ale coloranților azoici: A portocaliu reactiv MG 150; B albastru direct FFN (B 15); C roșu reactiv MB (R 12); D galben reactiv MR 125.

Tab. 5. Caracteristicile coloranților azoici reactivi: roșu MB (R12), portocaliu MG 150 galben MR 125 și albastru direct FFN (B15)

Parametru	Formula moleculară brută	Masa moleculară	λ_{\max} nm	Aspect	Proprietăți tinctoriale
Roșu reactiv MB(R12)	$C_{19}H_{11}S_3O_{10}Na_3N_7Cl$	697,5	534	Pulbere fină culoare roșu maronie	La aplicare intră în combinație chimică cu suportul formând legături covalente.*
Galben reactiv MR 125	$C_{21}H_{15}N_8S_2O_7Na_2Cl$	636,5	392	Pulbere fină de culoare galben auriu	La aplicare intră în combinație chimică cu suportul formând legături covalente.*
Portocaliu reactiv MG 150	$C_{25}H_{14}O_{10}N_7S_3Na_3Cl$	772,5	482	Pulbere fină portocaliu roșcat	La aplicare intră în combinație chimică cu suportul formând legături covalente.*
Albastru direct FFN (B15)	$C_{34}H_{24}O_{16}N_6S_4Na_4$	992,0	594	Pulbere fină albastru închis	La aplicare se leagă de suport prin legături fizice Van der Waals**

* Folosit pentru vopsire fibre celulozice și mai puțin pentru cele proteice și poliamidice sintetice.

** Folosit pentru vopsirea bumbacului dar și pentru lână, mătase naturală, fibre poliamidice, piele. La aplicarea pe materialul textil celulozic este absorbit sub formă de particule coloidale fiind necesară în soluția de vopsire și prezența unor săruri ca NaCl, Na_2SO_4 .

5.2. Studii spectrofotometrice UV-VIS

Pentru caracterizarea coloranților azoici reactivi roșu MB (R12), portocaliu MG 150 galben MR 125 și albastru direct FFN (B15) s-au efectuat studii spectrofotometrice UV-VIS. Utilizarea spectrofotometriei UV furnizează informații privind existența în moleculele coloranților a unor structuri aromatice (benzenice, naftalinice) iar spectrele VIS oferă informații privind culoarea, aceasta fiind asociată existenței grupărilor cromofore.

5.2.1. Modul de lucru

Pentru înregistrarea și trasarea spectrelor de absorbție UV-VIS pentru cei patru coloranți s-a utilizat un spectrofotometru tip Jasco V 530.

Au fost preparate soluții în apă distilată cu următoarele concentrații: pentru colorantul roșu reactiv MB(R12), $c = 10^{-3}M$; pentru colorantul galben reactiv MR 125, $c = 0,5 \cdot 10^{-4}M$; pentru colorantul portocaliu reactiv MG 150, $c = 10^{-3}M$ și pentru colorantul albastru direct FFN(B15), $c = 1,2 \cdot 10^{-3}M$.

S-au înregistrat apoi spectrele de absorbție UV-VIS în domeniul lungimilor de undă cuprins între 200-800 nm, utilizând în aparat cuve de cuarț de 1 cm.

5.2.2. Stabilirea lungimii de undă caracteristică pentru fiecare colorant studiat

Spectrele de absorbție în domeniul UV-VIS pentru coloranții albastru direct FFN(B15), portocaliu reactiv MG 150, roșu reactiv MB(R12) și galben reactiv MR 125. sunt prezentate în fig. 14-17.

Astfel din analiza spectrului UV-VIS a colorantului albastru direct FFN (B15), fig. nr. 14., se constată prezența unui maxim de absorbție în vizibil la $\lambda = 594$ nm precum și prezența a două maxime de absorbție în UV, acestea fiind la $\lambda = 208$ nm și $\lambda = 318$ nm.

Spectrul de absorbție UV-VIS al colorantului portocaliu reactiv MG 150 fig. nr. 15., a evidențiat un maxim de absorbție la $\lambda = 482$ nm precum și două maxime de absorbție în UV la $\lambda = 296$ nm și respectiv $\lambda = 274$ nm.

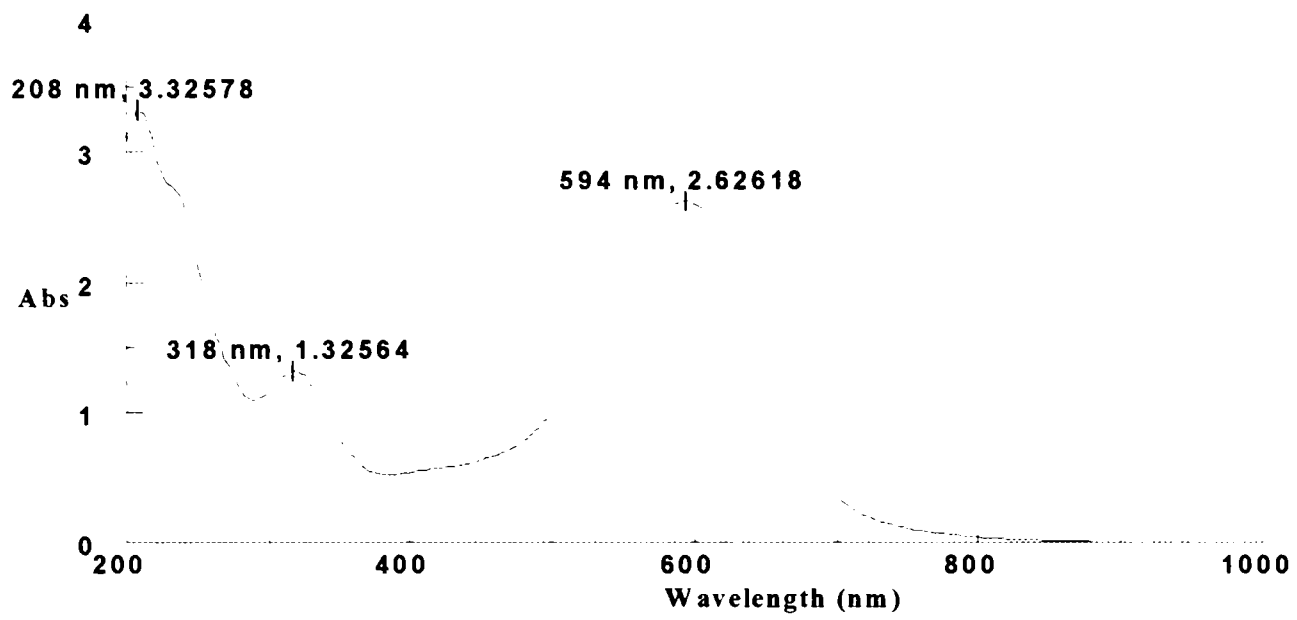


Fig.14. Spectrul de absorbție UV-VIS pentru colorantul azoic albastru direct FFN (B 15), $C = 1,2 \cdot 10^{-3} M$

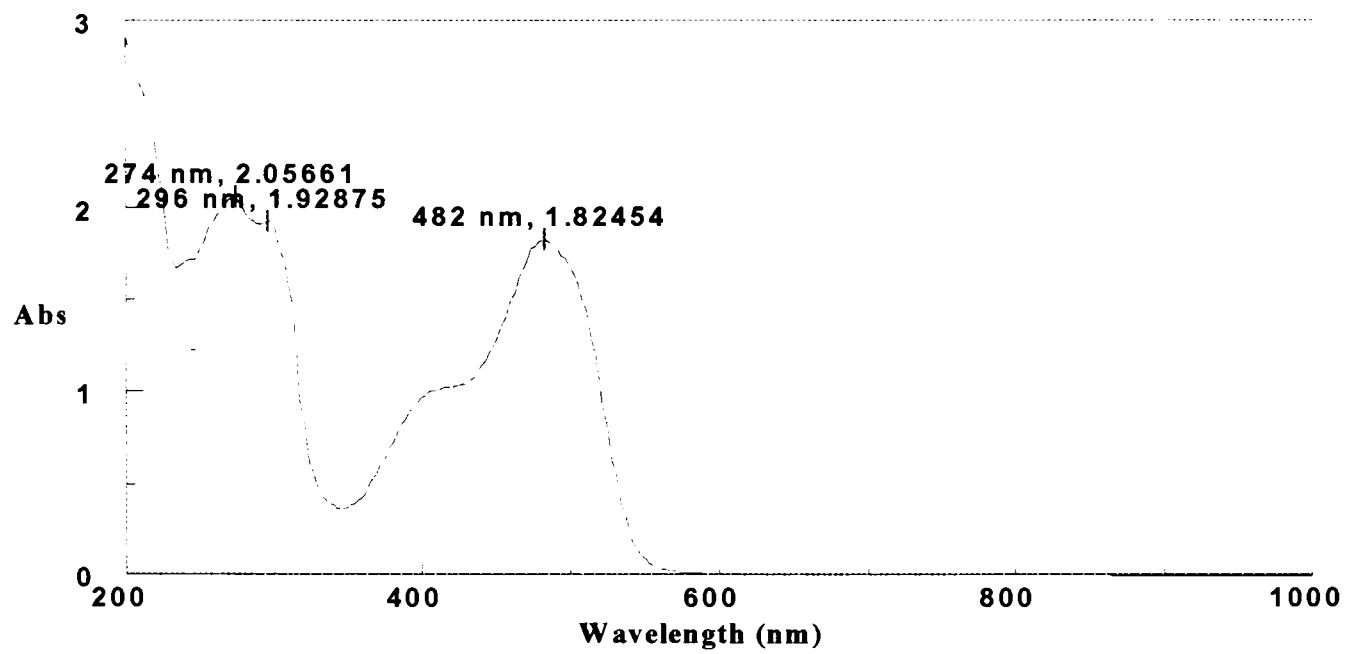


Fig.15. Spectrul de absorbție UV-VIS pentru colorantul azoic portocaliu reactiv MG 150, $C = 10^{-3} M$

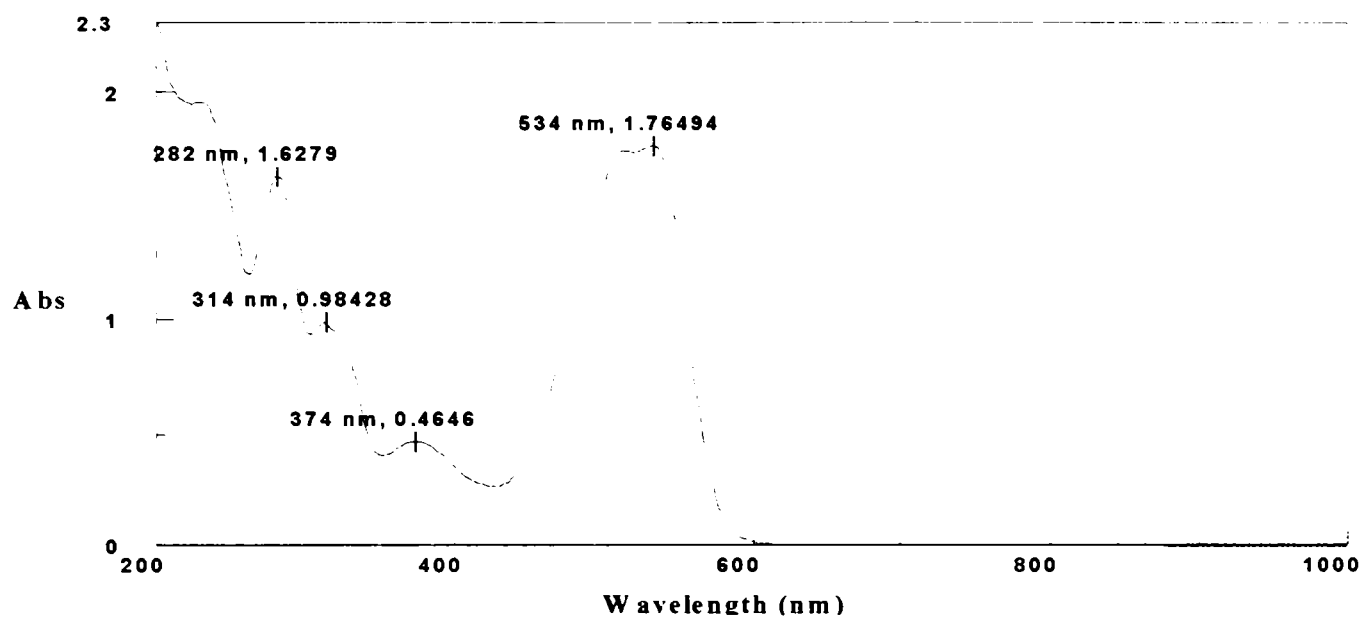


Fig. 16. Spectrul de absorbție UV-VIS pentru colorantul azoic roșu reactiv MB (R 12), $C = 10^{-3} M$

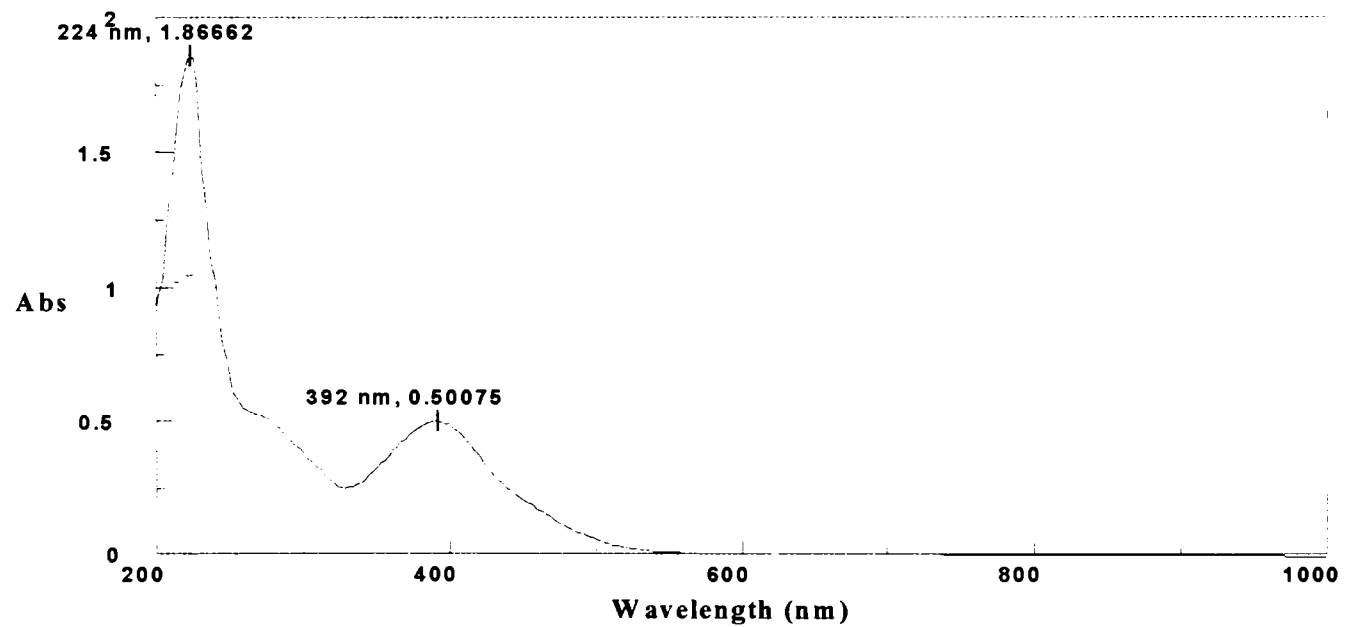


Fig. 17. Spectrul de absorbție UV-VIS pentru colorantul azoic galben reactiv MR 125, $C = 0,5 \cdot 10^{-4} M$

În cazul colorantului roșu reactiv MB (R12) al cărui spectru de absorbție UV-VIS este prezentat în fig. nr.16., se remarcă un maxim de absorbție la $\lambda = 534$ nm precum și trei maxime distincte în domeniul UV acestea fiind $\lambda = 374$ nm, $\lambda = 314$ nm și $\lambda = 282$ nm.

Analiza spectrului UV-VIS a colorantului galben reactiv MR 125 fig. nr. 17. a evidențiat prezența unui maxim de absorbție la $\lambda = 392$ nm, precum și un maxim de absorbție apropiat de 200 nm, cu valoarea $\lambda = 224$ nm.

Astfel din analiza spectrelor se remarcă pentru fiecare colorant un maxim de absorbție bine conturat în domeniul vizibil (VIS). Lungimile de undă asociate acestor maxime reprezintă parametrii de lucru importanți în stabilirea legăturii între absorbantă și concentrația colorantului.

În tab. 6 sunt redate lungimile de undă caracteristice (optime) pentru fiecare colorant studiat.

Tab.6 Lungimea de undă caracteristică (optimă) pentru fiecare colorant studiat, utilizată la stabilirea corelației absorbantă- concentrație.

Nr. crt.	1	2	3	4
Colorant	Roșu reactiv MB (R12)	Portocaliu reactiv MG 150	Galben reactiv MR 125	Albastru direct FFN (B15)
Lungimea de undă λ (nm)	534	482	392	594

Aceste lungimi de undă au fost utilizate în continuare pentru toate determinările spectrofotometrice efectuate la stabilirea corelațiilor absorbantă-concentrație colorant și apoi la determinarea concentrațiilor coloranților în probele de lucru.

5.2.3. Stabilirea dependenței între absorbantă și concentrația colorantului

Pentru stabilirea dependenței între absorbantă și concentrația colorantului s-au preparat soluții de lucru pentru fiecare colorant studiat, având concentrația de 10^{-4} M. Din aceste soluții considerate soluții de bază, s-au obținut prin diluție soluțiile de lucru cu concentrațiile situate în domeniul $0,05 - 1 \times 10^{-4}$ M. La aceste probe s-au măsurat absorbțiile în VIS, pentru fiecare colorant la lungime de undă caracteristică. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tab. 7,8,9 și 10 și grafic în fig. 18,19,20 și 21 care reprezintă de fapt curbele de etalonare pentru cei patru coloranți.

Tab. 7. Dependența absorbantei la 534 nm în funcție de concentrație pentru colorantul roșu reactiv MB (R12) în soluție apoasă.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6
Concentrație colorant x 10 ⁴ M	0,05	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Absorbanța	0,03	0,12	0,28	0,41	0,52	0,69

Tab. 8. Dependența absorbantei la 482 nm în funcție de concentrație pentru colorantul portocaliu reactiv MG 150 în soluție apoasă.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6
Concentrație colorant x 10 ⁴ M	0,05	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Absorbanța	0,04	0,15	0,24	0,34	0,47	0,59

Tab. 9. Dependența absorbantei la 392 nm în funcție de concentrație pentru colorantul galben reactiv MR 125 în soluție apoasă.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6
Concentrație colorant x 10 ⁴ M	0,05	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Absorbanța	0,24	0,51	0,80	1,25	1,70	2,00

Tab. 10. Dependența absorbantei la 594 nm în funcție de concentrație pentru colorantul albastru direct FFN (B15) în soluție apoasă.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6
Concentrație colorant x 10 ⁴ M	0,05	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
Absorbanța	0,04	0,10	0,16	0,26	0,34	0,43

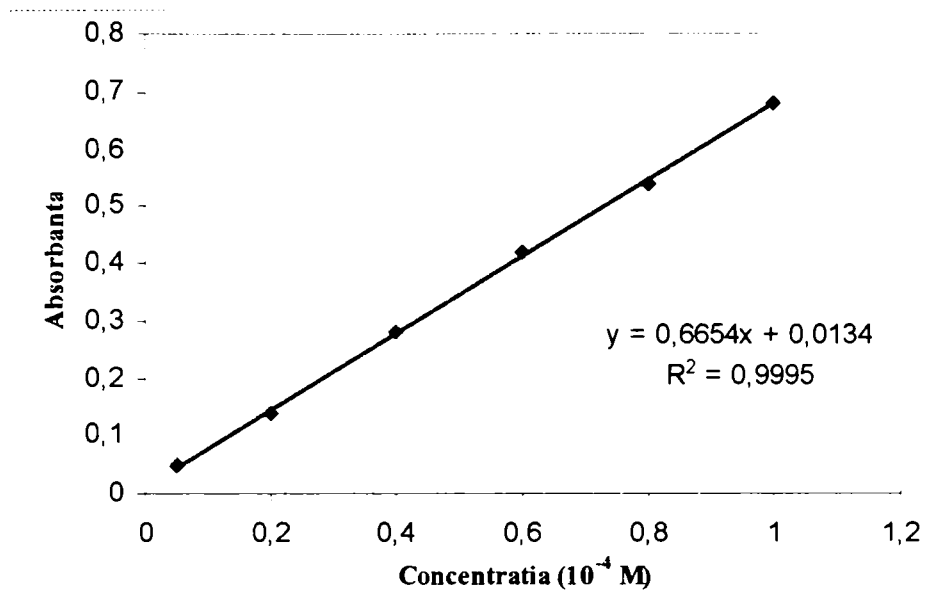


Fig. 18. Dependența absorbantei în funcție de concentrație, la 534 nm, pentru colorantul rosu reactiv MB (R 12), în soluție apoasă

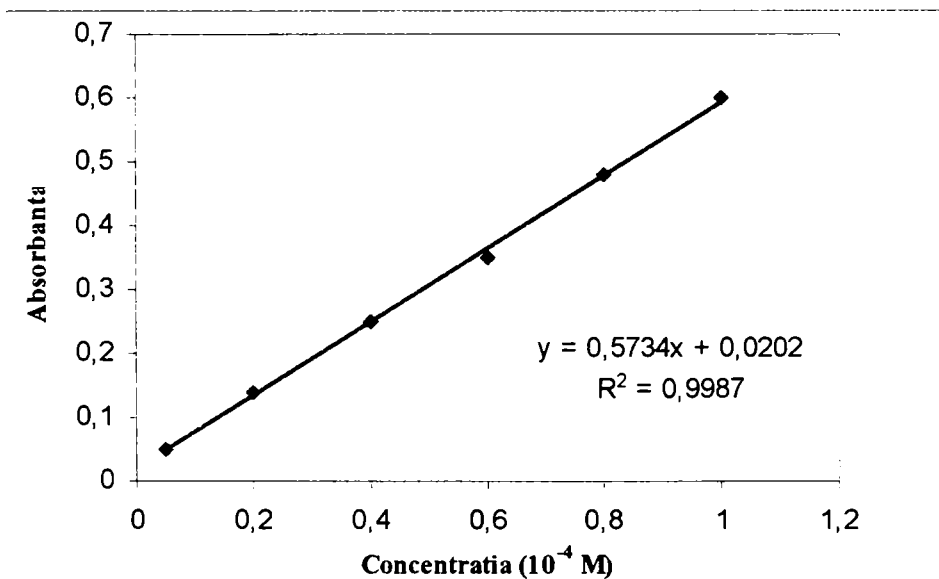


Fig. 19. Dependența absorbantei în funcție de concentrație, la 482 nm, pentru colorantul portocaliu reactiv MG 150, în soluție apoasă

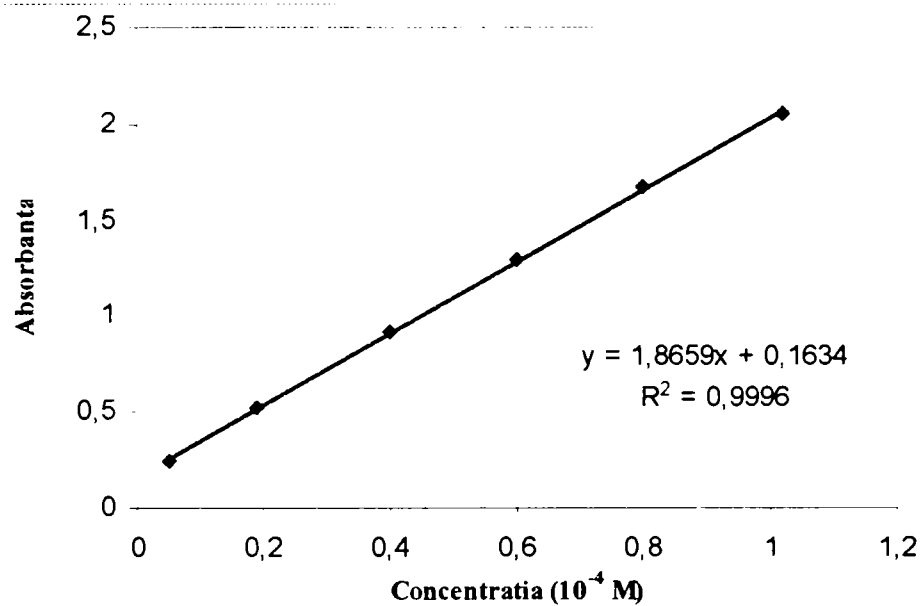


Fig. 20. Dependența absorbantei în funcție de concentrație, la 392 nm, pentru colorantul galben reactiv MR 125, în soluție apoasă

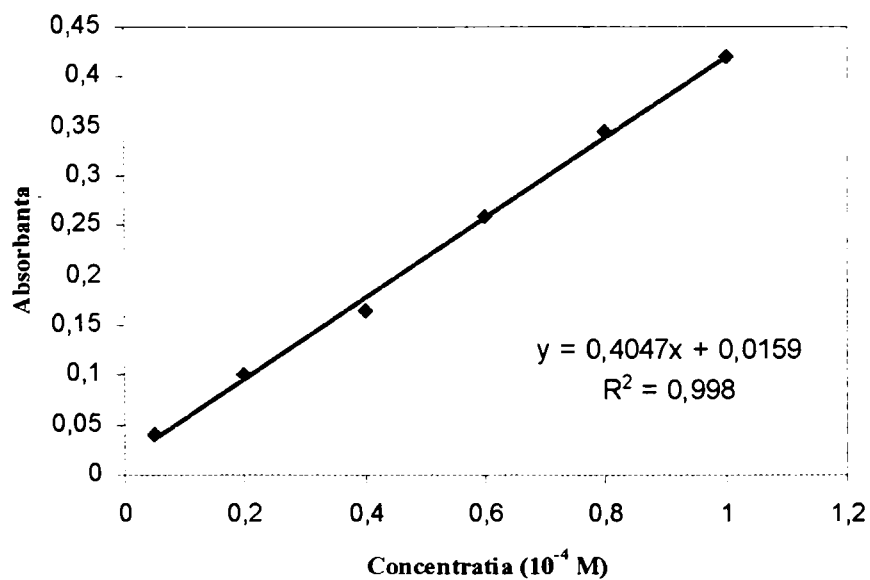


Fig. 21. Dependența absorbantei în funcție de concentrație, la 594 nm, pentru colorantul albastru direct FFN (B 15), în soluție apoasă

Utilizând un program de regresie liniară s-au stabilit ecuațiile de corelare absorbantă-concentrație și coeficienții de corelare notați R^2 .

În toate experimentele efectuate, pentru aprecierea concentrației colorantului, în soluții monocomponente, s-a utilizat corelația absorbantă-concentrație, absorbanta fiind măsurată la lungimea de undă caracteristică fiecărui colorant studiat.

5.3. Concluzii

1. Coloranții azoici studiați prezintă formule moleculare cu structuri complexe ce conțin cicluri aromatice de tip benzenic și naftalinic, fapt relevant de prezența absorbției în UV și gruparea cromoforă „azo” ce conferă culoarea și absorbție în spectrul VIS.

2. Spectrele în VIS pentru cei patru coloranți studiați au evidențiat lungimile de undă caracteristice la care absorbția este maximă, după cum urmează: pentru roșu reactiv MB(R12), $\lambda = 534$ nm, pentru colorantul portocaliu reactiv MG 150, $\lambda = 482$ nm, pentru colorantul galben reactiv MR 125, $\lambda = 392$ nm, și pentru colorantul albastru direct FFN(B15), $\lambda = 594$ nm.

3. Pentru dependențele absorbantă-concentrație colorant, s-au stabilit ecuațiile de corelare, valorile coeficienților de corelare fiind cuprinse între 0,9980 – 0,9996.

6. OXIDAREA CU REACTIV FENTON APLICATĂ UNOR SOLUȚII SINTETICE ȘI UNOR APE REZIDUALE IMPURIFICATE CU COLORANȚI AZOICI

Oxidarea cu reactiv Fenton aplicată unor soluții sintetice cu conținut de coloranți.

După cum a fost prezentată din datele de literatură, apa oxigenată datorită caracterului său oxidant, poate fi utilizată în procese de oxidare a unor compuși chimici aflați în mediu apos. Eficiența ei depinde însă de condițiile realizate în mediul de reacție și implicit de prezența catalizatorilor. În mediu omogen, descompunerea apei oxigenate este catalizată de sărurile dizolvate în apă. În general ionii hidroxil și metalele grele sunt catalizatori de descompunere.

Asemănător ozonului, apa oxigenată poate da două tipuri de reacții: reacții directe sau moleculare și reacții indirecte sau radicalice.

Încercări preliminare efectuate cu apă oxigenată privind oxidarea soluțiilor apoase cu conținut de coloranți azoici, în domeniul de $\text{pH} = 3 - 9$, au condus la rezultate ne semnificative privind randamentele de oxidare chimică a acestui tip de impurificatori. De aceea în continuare s-a lucrat în sistem catalitic cu adaos de sulfat feros, ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) numit reactiv Fenton, la $\text{pH} = 3$, situație în care potențialul de oxidare al apei oxigenate este maxim ($E^0 = 1,776 \text{ V}$).

Experimentele au fost efectuate pe soluții sintetice cu concentrația inițială $C_i = 10^{-4}$ M utilizând coloranții: galben MR 125, portocaliu MG 150, albastru direct FFN (B 15) și roșu MB (R 12), în vederea stabilirii condițiilor optime de eliminare a acestora din apă. De asemenea s-a stabilit influența raportului reactanților și a concentrației inițiale a colorantului asupra procesului.

2.1. Modul de lucru

Instalația experimentală de laborator este prezentată în fig. 22.

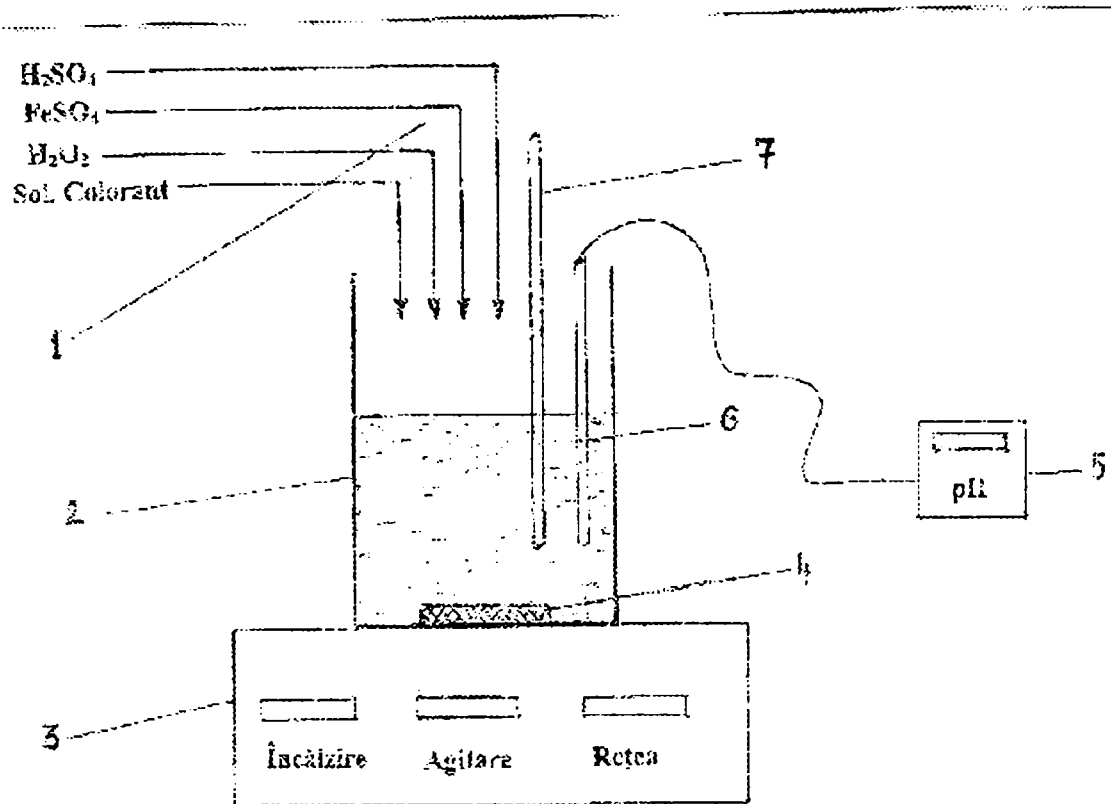


Fig. 22. Instalația de laborator. Sistemul de dozare al reactivilor (1), vasul de reacție (2), agitator cu plită magnetică (3), agitator magnetic (4), pH-metru (5), electrod de pH (6), termometru (7).

Studiile au fost realizate atât pe soluții sintetice de coloranți preparate în laborator cât și pe probe de ape reziduale industriale.

Instalația de laborator se compune dintr-un reactor (vas tip Berzelius) cu capacitatea de 500 ml prevăzut cu un agitator magnetic cu plită, un termometru pentru măsurarea temperaturii lichidului, un pH-metru TIP INOLAB 2 P și sistemul de dozare

al reactivilor. Reactivii utilizați (H_2O_2 , FeSO_4 , H_2SO_4) au fost de tip Merck și Reactivul București

Analiza concentrației apei oxigenate s-a realizat iodometric /39,115/. Astfel s-au utilizat: apă oxigenată cu concentrația de 295,95 g/l, soluție de sulfat feros cu concentrația de 10 mg/ml Fe^{2+} și acid sulfuric 25%.

Soluțiile de coloranți luate în studiu au fost de volum constant, 300 ml și având concentrații de 10^{-4} și 10^{-3} M. Temperatura de lucru a fost de 20°C fiind menținută constantă prin intermediul unui termostat ($t \pm 1,5^\circ\text{C}$). Evoluția procesului de oxidare cu reactiv Fenton s-a urmărit prin prelevarea de probe de volum constant, 10 ml, din timp în timp și analiza colorantului rezidual din acestea; stoparea reacției în probele prelevate s-a făcut cu tiosulfat de sodiu.

Determinările de analiză cantitativă a conținutului de colorant au fost efectuate prin metoda spectrofotometrică în vizibil, la lungimea de undă caracteristică fiecărui colorant studiat, pentru care absorbția în spectrul "VIS" este maximă.

Studiile au fost efectuate pe soluții cu pH-ul inițial 3. În soluția apoasă de colorant s-a adăugat H_2SO_4 25% până la $\text{pH} = 3$, apoi sulfat feros și apa oxigenată, sistemul fiind menținut sub agitare. Pentru timpi de reacție foarte mici evoluția scăderii concentrației colorantului în funcție de timp, s-a urmărit prin derularea reacției direct în cuva spectrofotometrului, citind absorbanțele (concentrațiile) la diferiți timpi.

După dispariția culorii din probe, procesul a fost continuat timp de 40 minute. S-a urmărit în acest fel realizarea unei oxidări avansate a probelor cu coloranți.

În probele finale au fost determinați: pH-ul, conținutul de azot organic regăsit ca și azot anorganic (azotat, amoniu) și spectrele de absorbție în UV în domeniul 200-400 nm.

6.2 Oxidarea cu reactiv Fenton aplicată unor soluții sintetice și ape reziduale impurificate cu coloranți

Încercări preliminare efectuate cu apă oxigenată privind oxidarea soluțiilor apoase cu conținut de coloranți, în domeniul de $\text{pH} = 3-9$, au condus la rezultate nesemnificative privind randamentele de oxidare chimică a acestui tip de impurificatori. De aceea, s-a lucrat în sistem catalitic cu adăugare de sulfat feros, la $\text{pH} = 3$, situație în care potențialul de oxidare al apei oxidante este maxim ($E = 1,776\text{V}$). Datele din literatura de specialitate arată acest lucru /42/.

Experimentele au fost efectuate pe soluții sintetice cu concentrația inițială $C_i = 10^{-4}\text{M}$ utilizând coloranții galben MR 125, portocaliu MG 150, albastru FFN (B 15) și roșu MB (R 12) precum și ape reziduale cu conținut de colorant albastru tip FFN (B 15) /116-118/.

Într-un prim set de experimente a fost utilizat colorantul azoic reactiv roșu MB (R12) în soluție apoasă cu concentrația 10^{-4}M . Probele au fost tratate cu reactiv Fenton, la pH -ul de lucru $\text{pH} = 3$, fiind utilizate trei rapoarte molare diferite ale reactanților Colorant (C) : Fier (Fe): apă oxigenată (H_2O_2).

Scăderea în timp a concentrației colorantului a fost urmărită spectrofotometric.

Practic are loc o decolorare a soluțiilor de lucru în funcție de timpul de reacție.

În fig. 22, 23 și tab. 11, 12 sunt redată variațiile concentrației colorantului roșu reactiv MB (R12) în funcție de timpul de reacție pentru diferite rapoarte molare ale reactanților C : Fe : H_2O_2 . De asemenea în tab. 11, 12 sunt prezentate și randamentele de reacție privind eliminarea colorantului.

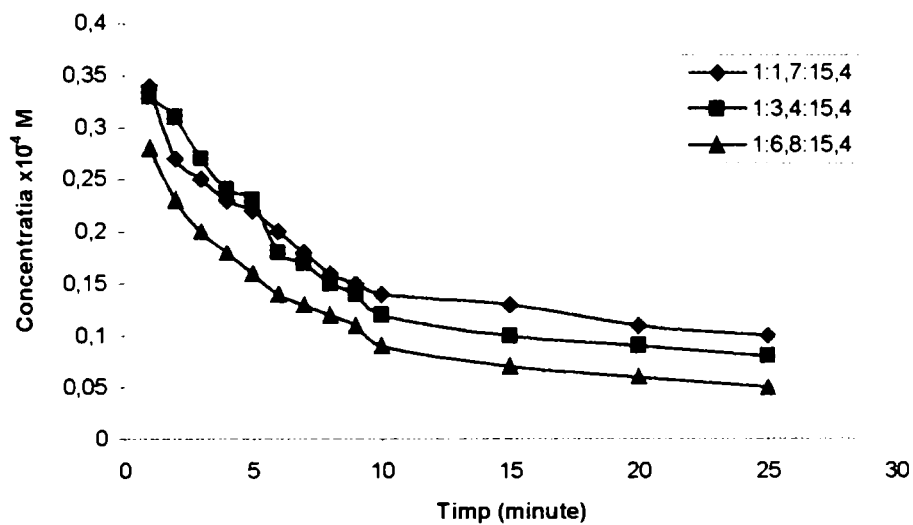


Fig.22. Dependența concentrației colorantului rosu reactiv MB (R 12) 10^{-4} M, in functie de timpul de reactie, la tratarea cu reactiv Fenton, pH 3, la diferite rapoarte molare
Colorant:Fe:Apa oxigenata

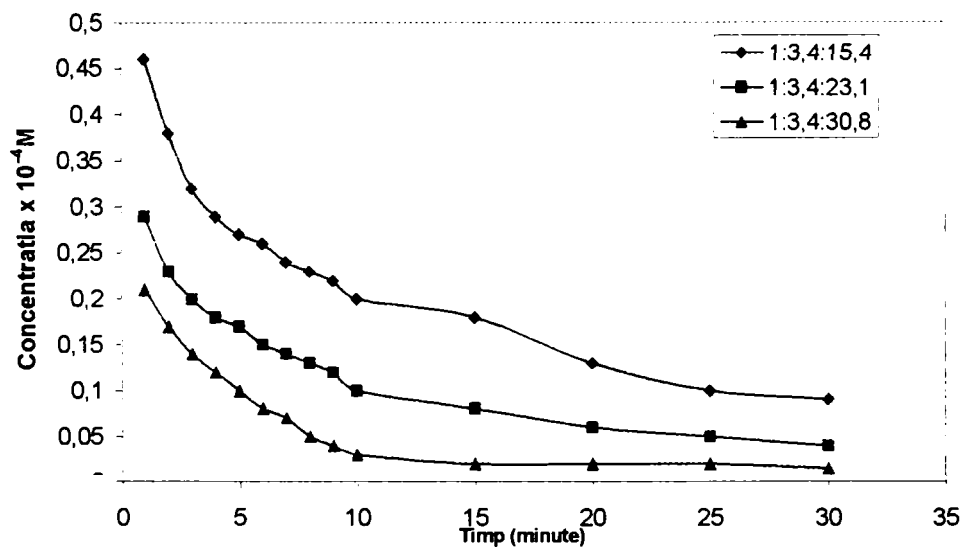


Fig.23. Dependența concentrației colorantului rosu reactiv MB (R 12) 10^{-4} M, in functie de timpul de reactie, la tratarea cu reactiv Fenton, pH 3, la diferite rapoarte molare
Colorant:Fe:Apa oxigenata

Tab. 11

Dependența concentrației colorantului rezidual și a randamentelor de reacție în funcție de timp, la tratarea cu reactiv Fenton, pentru colorantul Roșu reactiv MB (R12), concentrația inițială 10^{-4} M, pH = 3, t = 20°C, la diferite rapoarte molare colorant : Fe(II) : H₂O₂ a) 1 : 1,7 : 15,4; b) 1 : 3,4 : 15,4; c) 1 : 6,8 : 15,4

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Timp minute	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25
a) C _r ·10 ⁻⁴ M	0,34	0,27	0,25	0,24	0,23	0,20	0,18	0,17	0,16	0,15	0,135	0,127	0,118
a) R %	66	73	75	76	77	80	82	83	84	85	86,5	87,3	88,2
b) C _r ·10 ⁻⁴ M	0,33	0,32	0,27	0,24	0,23	0,18	0,17	0,16	0,15	0,13	0,114	0,10	0,08
b) R %	67	68	73	76	77	82	83	84	85	87	88,6	90	92
c) C _r ·10 ⁻⁴ M	0,28	0,23	0,2	0,18	0,16	0,14	0,13	0,12	0,11	0,09	0,071	0,060	0,059
c) R %	72	77	80	82	84	86	87	88	89	91	92,9	93,8	94

Din analiza variației $C = f(\text{timp})$ se constată o scădere semnificativă a concentrației colorantului în primele minute de reacție urmată în continuare de o scădere mai lentă și în final o stabilizare a sistemului. Practic se poate afirma că reacția decurge rapid în primele 8-10 minute, apoi mai lent în următoarele 20 de minute după care are loc stabilizarea sistemului.

Tab. 12

Dependența concentrației colorantului rezidual și a randamentelor de reacție în funcție de timp, la tratarea cu reactiv Fenton, pentru colorantul Roșu reactiv MB (R12), concentrația inițială 10^{-4} M, pH = 3, t = 20°C, la diferite rapoarte molare colorant : Fe(II) : H₂O₂ a) 1 : 3,4 : 10,4; b) 1 : 3,4 : 23,1; c) 1 : 3,4 : 30,8

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Timp minute	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
a) C _r ·10 ⁻⁴ M	0,46	0,38	0,32	0,28	0,27	0,26	0,24	0,23	0,22	0,20	0,18	0,14	0,12	0,10
a) R %	54	62	68	72	73	74	76	77	78	80	82	86	88	89
b) C _r ·10 ⁻⁴ M	0,29	0,23	0,20	0,18	0,16	0,15	0,14	0,13	0,12	0,11	0,08	0,07	0,06	0,05
b) R %	71	77	80	82	84	85	86	87	88	89	91	93	94	95
c) C _r ·10 ⁻⁴ M	0,22	0,17	0,13	0,12	0,10	0,08	0,07	0,05	0,04	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02
c) R %	78	83	87	88	90	92	93	95	96	97	98	98	98	98

Apare evidentă și influența raportului reactanților în sistem, la creșterea conținutului de Fe (II) (fig. 22) și a conținutului de apă oxigenată (fig. 23), determinând alura curbelor de variație C = f(timp).

Creșterea concentrației de fier din sistem determină majorarea randamentelor de eliminare a culorii. (fig. 7,8)

Pentru soluția cu colorant roșu MB (R 12) cu C_i = 10⁻⁴ M, la un raport molar 1:3,4:15,4 și timp de contact de 5 minute, randamentul de eliminarea culorii a fost de

77%, iar la 10 minute de 87% (tab.11) Creșterea concentrației de apă oxigenată (1:3,4:23,1) și timp de contact 10 minute a condus la un randament de eliminare a culorii de 89%.

În condițiile experimentale menționate, creșterea cantității de fier determină majorarea randamentelor de oxidare (tab.11), iar în cazul apei oxigenate dependența eliminării colorantului în funcție de concentrația inițială a apei oxigenate pune în evidență un maxim (fig.23.)

Pentru un alt set de determinări s-au utilizat soluții cu concentrația de 10^{-4} M cu colorant galben reactiv MR 125. Rezultatele experimentale sunt prezentate în fig. 24, 25 și tab. 13, 14.

Asemănător cazului prezentat anterior se pot observa două intervale distincte de desfășurare a procesului, marcate de o inflexiune a curbei de variație, primul mai rapid pe parcursul a 8-10 minute de reacție și al doilea mai lent în intervalul 10-30 minute urmat de stabilizarea sistemului. Influența raportului reactanților în sistem determină alura curbelor de concentrație, acestea înregistrând o scădere mai pronunțată la majorarea conținutului de Fe (II), fig.24 și al conținutului de apă oxigenată în mediul de reacție (fig. 25).

Astfel, pentru o soluție cu colorant galben MR 125 cu $C_i = 10^{-4}$ M la un raport colorant: Fe : H₂O₂ de 1 : 3,4 : 15,4 și timp de reacție 5 minute, randamentul de eliminare a culorii a fost de 70% în timp ce la un raport molar de 1: 3,4 : 7,7 și același timp de reacție randamentul obținut a fost de 65% (tab. 13)

Majorarea conținutului de fier în sistem (1 : 5,1 : 15,4), la același timp de reacție de 5 minute a determinat creșterea randamentului de oxidare la 75 %. Deci în condițiile experimentale utilizate, creșterea cantității de fier determină majorarea randamentelor de oxidare (tab. 14) iar în cazul apei oxigenate dependența eliminării colorantului în funcție de concentrația inițială a apei oxigenate pune în evidență un maxim (fig.24).

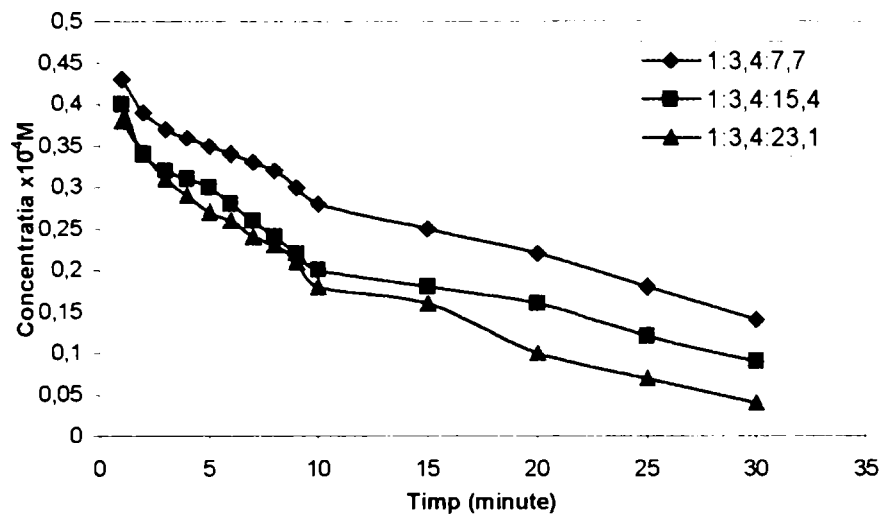


Fig. 24. Dependența concentrației colorantului galben reactiv MR 125 10^{-4} M, în funcție de timpul de reacție la tratarea cu reactiv Fenton, pH 3, la diferite rapoarte molare Colorant : Fe : Apa oxigenata

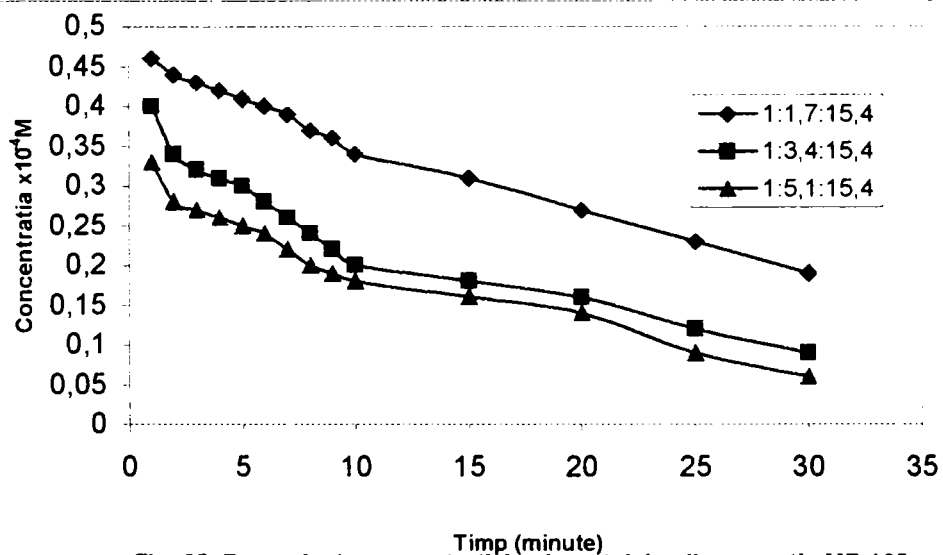


Fig. 25. Dependența concentrației colorantului galben reactiv MR 125 10^{-4} M, în funcție de timpul de reacție la tratarea cu reactiv Fenton, pH 3, la diferite rapoarte molare Colorant : Fe : Apa oxigenata

Tab. 13

Dependența concentrației colorantului rezidual și a randamentelor de reacție în funcție de timp, la tratarea cu reactiv Fenton, pentru colorantul Galben reactiv MR 125, concentrația inițială 10^{-4} M, pH = 3, t = 20°C, la diferite rapoarte molare colorant : Fe(II) : H₂O₂ a) 1 : 3,4 : 7,7; b) 1 : 3,4 : 15,4; c) 1 : 3,4 : 23,1

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Timp minute	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
a) $C_r \cdot 10^{-4}$ M	0,43	0,38	0,37	0,36	0,35	0,34	0,33	0,32	0,30	0,28	0,25	0,23	0,18	0,15
a)R %	57	62	63	64	65	66	67	68	70	72	75	77	82	85
b) $C_r \cdot 10^{-4}$ M	0,40	0,34	0,33	0,32	0,30	0,28	0,26	0,24	0,22	0,20	0,18	0,16	0,14	0,10
b)R %	60	66	67	68	70	72	74	76	78	80	82	84	86	90
c) $C_r \cdot 10^{-4}$ M	0,38	0,33	0,30	0,27	0,26	0,25	0,23	0,22	0,21	0,18	0,16	0,10	0,07	0,05
c)R %	62	67	70	73	74	75	77	78	79	82	84	90	93	95

Tab. 14

Dependența concentrației colorantului rezidual și a randamentelor de reacție în funcție de timp, la tratarea cu reactiv Fenton, pentru colorantul Galben reactiv MR 125, concentrația inițială 10^{-4} M, pH = 3, t = 20°C, la diferite rapoarte molare colorant : Fe(II) : H₂O₂ a) 1 : 1,7 : 15,4; b) 1 : 3,4 : 15,4; c) 1 : 5,1 : 15,4

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Timp minute	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
a) C _r · 10 ⁻⁴ M	0,47	0,44	0,43	0,42	0,41	0,40	0,39	0,38	0,36	0,34	0,32	0,27	0,23	0,20
a) R %	53	56	57	58	59	60	61	62	64	66	68	73	77	80
b) C _r · 10 ⁻⁴ M	0,40	0,34	0,32	0,31	0,30	0,28	0,26	0,24	0,22	0,20	0,18	0,16	0,14	0,10
b) R %	60	66	68	69	70	72	74	76	78	80	82	84	86	90
c) C _r · 10 ⁻⁴ M	0,33	0,27	0,26	0,26	0,25	0,23	0,22	0,20	0,19	0,18	0,16	0,14	0,09	0,06
c) R %	67	73	74	74	75	77	78	80	81	82	84	86	91	94

Determinările de laborator efectuate pe soluții cu concentrația inițială de 10^{-4} M cu colorant portocaliu reactiv MG 150, au condus la rezultatele experimentale prezentate în fig. 26, 27 și tab. 15, 16.

Și de această dată se pot observa intervalele distincte de desfășurare a procesului: rapid în primele 8-10 minute și mai lent în următoarele 10-30 minute. Și în acest caz influența raportului reactanților în sistem se materializează prin modificarea alurei curbelor de concentrație.

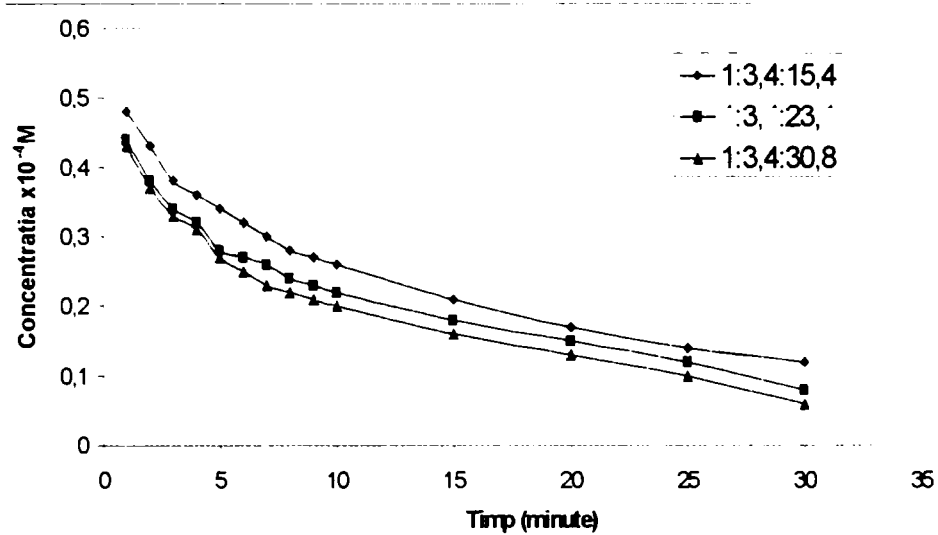


Fig.26 . Dependența concentrației colorantului portocaliu reactiv MG 150 10^{-4} M, în funcție de timpul de reacție la tratarea cu reactiv Fenton, pH3, la diferite rapoarte molare Colorant : Fe : Apa oxigenata,

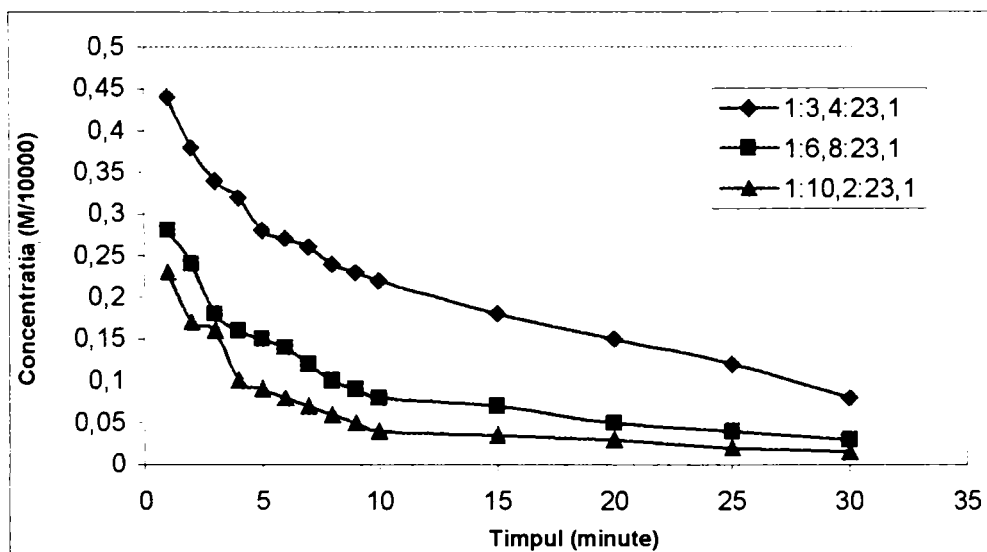


Fig. 27. Dependența concentrației colorantului portocaliu reactiv MG 150 10^{-4} M în funcție de timpul de reacție la tratarea cu reactiv Fenton, pH 3, la diferite rapoarte molare Colorant : Fe : Apa oxigenata

Tab. 15

Dependența concentrației colorantului rezidual și a randamentelor de reacție în funcție de timp, la tratarea cu reactiv Fenton, pentru colorantul Portocaliu reactiv MG 150, concentrația inițială 10^{-4} M, pH = 3, t = 20°C, la diferite rapoarte molare colorant : Fe(II) : H₂O₂ a) 1 : 3,4 : 15,4; b) 1 : 3,4 : 23,1; c) 1 : 3,4 : 30,8

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Timp minute	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
a) C _r · 10 ⁻⁴ M	0,48	0,44	0,36	0,34	0,32	0,31	0,30	0,28	0,27	0,25	0,21	0,18	0,16	0,14
a) R %	52	56	64	66	68	69	70	72	73	75	79	82	84	86
b) C _r · 10 ⁻⁴ M	0,45	0,38	0,33	0,31	0,28	0,27	0,26	0,23	0,22	0,21	0,19	0,17	0,12	0,09
b) R %	55	62	67	69	72	73	74	77	78	79	81	83	88	91
c) C _r · 10 ⁻⁴ M	0,44	0,37	0,33	0,31	0,27	0,25	0,24	0,22	0,21	0,20	0,17	0,15	0,11	0,07
c) R %	56	63	67	69	73	75	76	78	79	80	83	85	89	93

Tabel 16.

Dependența concentrației colorantului rezidual și a randamentelor de reacție în funcție de timp, la tratarea cu reactiv Fenton, pentru colorantul Portocaliu reactiv MG 150, concentrația inițială 10^{-4} M, pH = 3, t = 20°C, la diferite rapoarte molare colorant : Fe(II) : H₂O₂ a) 1 : 3,4 : 23,1; b) 1 : 6,84 : 23,1; c) 1 : 10,2 : 23,1

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Timp minute	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
a) C _r ·10 ⁻⁴ M	0,45	0,38	0,33	0,31	0,28	0,27	0,26	0,23	0,22	0,21	0,19	0,17	0,12	0,09
a) R %	55	62	67	69	72	73	74	77	78	79	81	83	88	91
b) C _r ·10 ⁻⁴ M	0,28	0,24	0,17	0,16	0,15	0,14	0,13	0,12	0,09	0,08	0,07	0,06	0,05	0,05
b) R %	72	76	83	84	85	86	87	88	91	92	93	94	95	95
c) C _r ·10 ⁻⁴ M	0,24	0,17	0,15	0,10	0,09	0,08	0,07	0,06	0,05	0,04	0,03	0,03	0,02	0,02
c) R %	76	83	85	90	91	92	93	94	95	96	97	97	98	98

Pentru soluția cu colorant portocaliu MG 150 cu C_i = 10⁻⁴M la un raport colorant: Fe : H₂O₂ de 1 : 3,4 : 30,8 și timp de contract de 5 minute randamentul de eliminare a culorii a fost de 72%, iar la 10 minute de 79% (tab. 15). Majorarea conținutului de fier în sistem (1:6,8:23,1) pentru același timp de reacție de 10 minute a condus la creșterea randamentului la 92% (tab. 16).

Creșterea conținutului de apă oxigenată în sistem nu conduce la o majorare semnificativă a randamentelor de oxidare fiind evidențiat un maxim cel puțin în prima etapă de reacție (timp de contact 1-10 minute) tab. 15.

În tab. 16 și fig.27 se evidențiază creșterea randamentului de oxidare la majorarea conținutului de fier din sistem.

Experimentele efectuate cu soluții de colorant albastru direct FFN (B15), cu concentrația inițială de 10^{-4} M, au condus la rezultatele prezentate în fig. 28, 29 și tab. 17, 18. Au fost utilizate rapoarte molare ale reactanților C : Fe : H₂O₂ cuprinsă între 1 : 3,4 : 15,4 și 1 : 10,2 : 46,2.

Tab. 17

Dependența concentrației colorantului rezidual și a randamentelor de reacție în funcție de timp, la tratarea cu reactiv Fenton, pentru colorantul Albastru direct FFN (B15), concentrația inițială 10^{-4} M, pH = 3, t = 20°C, la diferite rapoarte molare colorant : Fe(II) : H₂O₂ a) 1 : 3,4 : 15,4; b) 1 : 3,4 : 30,8; c) 1 : 3,4 : 46,2

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Timp minute	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
a) C _r · 10 ⁻⁴ M	0,46	0,39	0,36	0,34	0,33	0,28	0,27	0,26	0,25	0,25	0,25	0,24	0,23	0,20
a) R %	54	61	64	66	67	72	73	74	75	75	75	76	77	80
b) C _r · 10 ⁻⁴ M	0,35	0,34	0,33	0,29	0,27	0,26	0,25	0,24	0,22	0,20	0,19	0,18	0,15	0,13
b) R %	65	66	67	71	73	74	75	76	78	80	81	82	85	87
c) C _r · 10 ⁻⁴ M	0,33	0,30	0,27	0,26	0,24	0,23	0,22	0,19	0,18	0,16	0,14	0,13	0,11	0,08
c) R %	67	70	73	74	76	77	78	81	82	84	86	87	89	92

Se constată și de această dată că reacția decurge în două etape: prima rapidă pe parcursul a 8-10 minute, iar cea de a doua mai lentă în intervalul 10-35 minute urmată de stabilizarea sistemului. Influența raportului reactanților în sistemul de reacție și de această dată determină forma curbelor de concentrație, acestea înregistrând o scădere mai pronunțată la majorarea conținutului de Fe (II), fig.29 și al conținutului de apă oxigenată în mediu de reacție fig. 28.

Tab 18.

Dependența concentrației colorantului rezidual și a randamentelor de reacție în funcție de timp, la tratarea cu reactiv Fenton, pentru colorantul Albastru direct FFN (B15), concentrația inițială 10^{-4} M, pH = 3, t = 20°C, la diferite rapoarte molare colorant : Fe(II) : H₂O₂ a) 1 : 2,8 : 46,2; b) 1 : 6,8 : 46,2; c) 1 : 10,2 : 46,2

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Timp minute	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
a) C _r ·10 ⁻⁴ M	0,35	0,33	0,28	0,27	0,23	0,22	0,21	0,20	0,18	0,16	0,14	0,13
a) R %	65	67	72	73	77	78	79	80	82	84	86	87
b) C _r ·10 ⁻⁴ M	0,28	0,26	0,24	0,23	0,20	0,18	0,16	0,15	0,13	0,12	0,11	0,08
b) R %	72	74	76	77	80	82	84	85	87	88	89	92
c) C _r ·10 ⁻⁴ M	0,25	0,22	0,18	0,16	0,14	0,13	0,12	0,10	0,09	0,08	0,06	0,05
c) R %	75	78	82	84	86	87	88	90	91	92	94	95

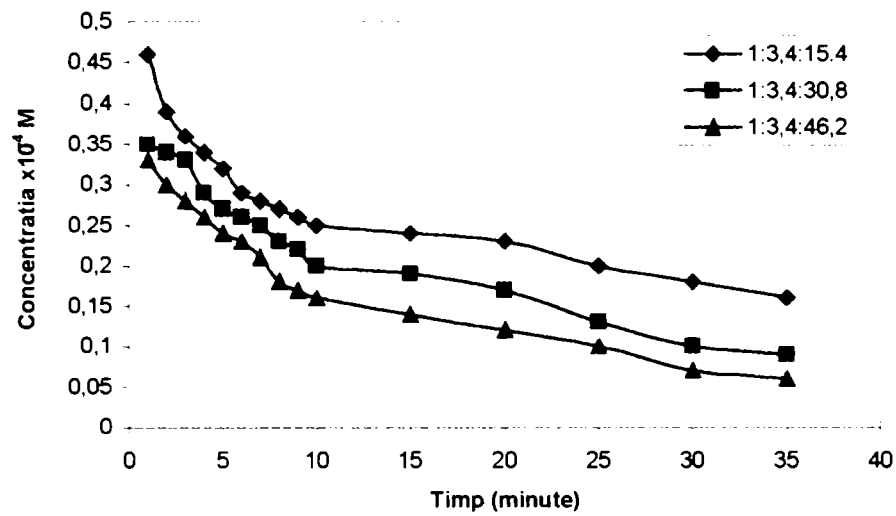


Fig.28. Dependența concentrației colorantului albastru direct FFN (B15) 10^{-4} M, în funcție de timpul de reacție, la tratarea cu reactiv Fenton, pH 3, la diferite rapoarte molare Colorant:Fe:Apa oxigenata

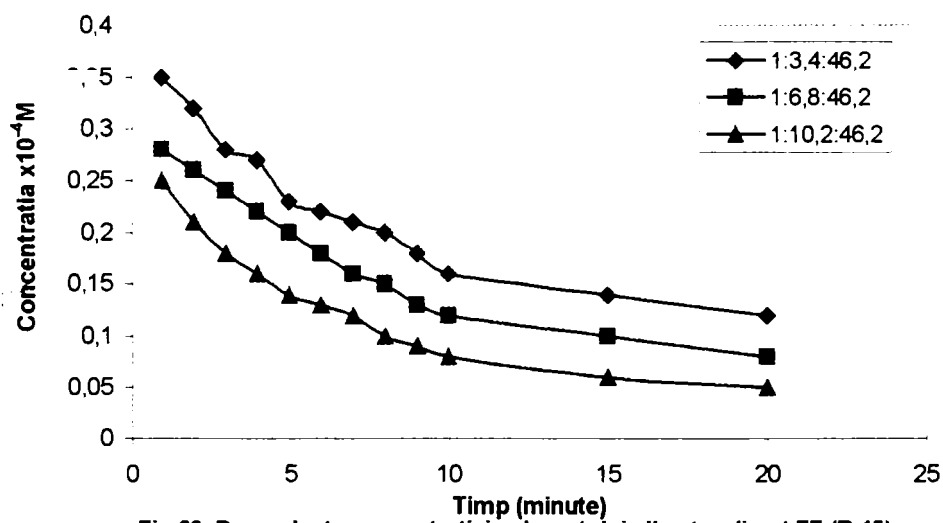


Fig.29. Dependența concentrației colorantului albastru direct FF (B 15) 10^{-4} M, în funcție de timpul de reacție la tratarea cu reactiv Fenton, pH 3, la diferite rapoarte molare Colorant:Fe:Apa oxigenata

Pentru soluția cu colorant albastru FFN (B 15) cu $C_i = 10^{-4}$ M la un raport de 1:3,4: 46,2 și timp de contact 5 minute, randamentul de eliminare a culorii a fost de 76% iar la 10 minute 83%. Majorarea concentrației de fier din sistem, raport molar 1:6,8:46,2;și timp de contact 5 minute, conduce la un randament de 80%. Și în acest caz creșterea concentrației de fier din sistem determină majorarea randamentelor de eliminare a culorii (tab. 18).

Într-un alt set de experimente s-au utilizat soluții din cei patru coloranți azoici roșu reactiv MB(R12), portocaliu reactiv MG 150, galben reactiv MR 125 și albastru direct FFN(B15) cu concentrația inițială de 10^{-3} M. Folosind un raport al reactanților C : Fe(II) : H₂O₂ de 1 : 3,4 : 15,4, la pH = 3 și temperatura de 20°C s-a trasat variația concentrație = f(timp) pentru cele patru probe. Rezultatele experimentale sunt prezentate în Fig. 30.

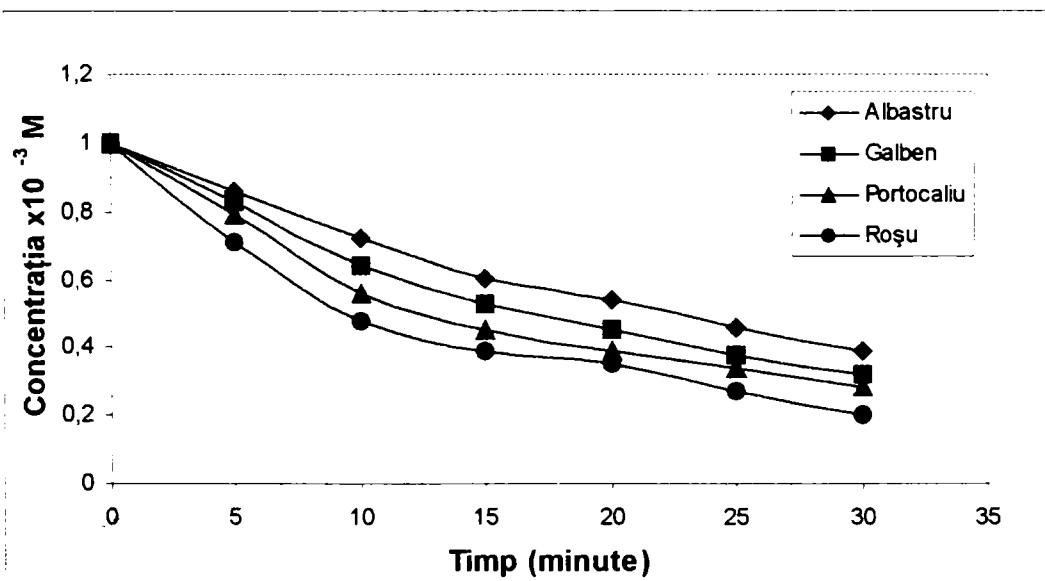


Fig. 30 Dependența concentrației coloranților albastru FFN (B15), galben MR 125, portocaliu MG 150, roșu MB (R12), în funcție de timpul de reacție, la tratarea cu reactiv Fenton. Concentrația inițială colorant este 10^{-3} M, raportul reactanților Color:Fe:H₂O₂ 1:3,4:15,4; pH = 3; t =20°C

Din analiza curbelor de concentrație rezultă faptul că scăderea concentrației colorantului este mai lentă și după cca 30 minute sistemul se stabilizează. Probele rămân colorate dar intensitatea culorii este mult mai mică decât în probele inițiale. Pe de altă parte curbele de concentrație indică o variație diferită pentru fiecare colorant, deci în

condițiile de reacție date identice pentru cele 4 cazuri, randamentul de eliminare a culorii depinde de tipul colorantului.

În concluzie, eliminarea culorii respectiv a coloranților azoici roșu reactiv MB(R12), portocaliu reactiv MG150, galben reactiv MR 125 și albastru direct FFN (B15) din soluții apoase se poate realiza prin tratare cu reactiv Fenton la $\text{pH} = 3$. Eficiența procesului depinde însă de condițiile de reacție și este influențată de pH -ul de lucru, de raportul reactanților din sistem $\text{C} : \text{Fe(II)} : \text{H}_2\text{O}_2$, de concentrația inițială a colorantului și de tipul acestuia.

S-au efectuat și experimente de tratare cu reactiv Fenton în condiții de laborator, pe probe de ape reziduale.

Pentru probele de ape reziduale 1a și 2a cu conținut de colorant albastru direct de tip FFN (B 15) rezultatele experimentale sunt prezentate în tab. 19 și fig. 31. S-a lucrat la un raport molar impurif.: $\text{Fe} : \text{H}_2\text{O}_2$ de 1:3,4:15,4 și $\text{pH} = 3$. Randamentele de eliminare a încărcării organice (CCO-Cr) au fost cuprinse între 32,6 – 59,8% la un timp de contact de 10-40 minute.

Tab. 19. Oxidare cu reactiv Fenton; ape reziduale cu colorant albastru tip FFN (B15).

Apă reziduală CCO-Cr _i mg/l	Timp de contact Min	CCO-Cr mg/l	R eliminare %
Proba 1 a 660 mg/l	10	444,8	32,6
	20	329,3	50,1
	30	308,8	53,2
	40	285,4	58,4
Proba 2 a 380 mg/l	10	234,0	38,4
	20	182,0	52,1
	30	172,5	54,6
	40	152,7	59,8

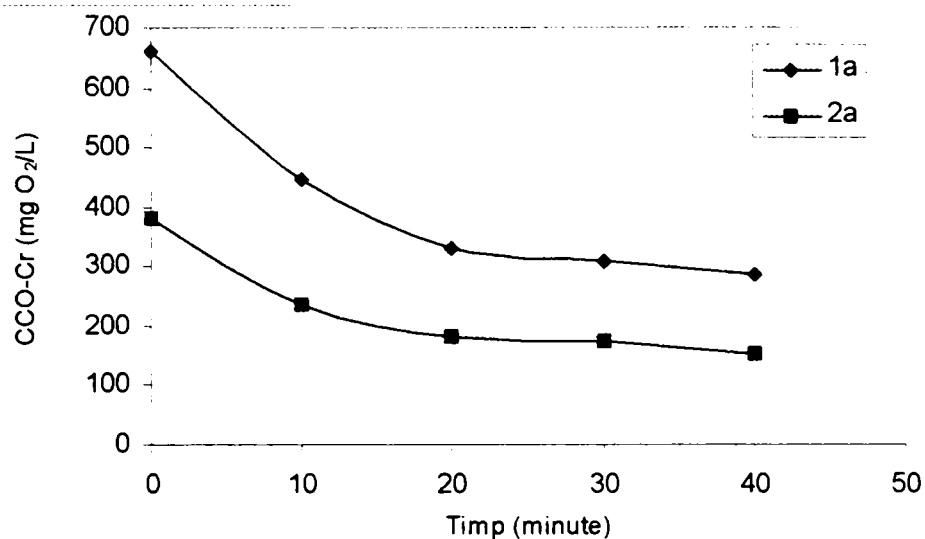


Fig. 31. Dependența oxidabilității chimice (CCO-Cr) de timpul de reacție, la tratarea cu reactiv Fenton, pentru probele de ape reziduale 1a și 2a

Experimentele de laborator privind tratarea cu reactiv Fenton, efectuată pe două probe de ape reziduale cu conținut de colorant roșu reactiv MB (R12), notate I și II, în condițiile optime de desfășurare a procesului stabilite în laborator, au condus la rezultatele prezentate în tabelul 20.

Tab.20. Eficiențe de tratare pentru probele de ape reziduale I și II în condițiile optime de desfășurare a proceselor de oxidare cu reactiv Fenton.

Proba de apă reziduală	Oxidant condiții	pH	CCOCr		Culoare	
			mgO ₂ /l	Eficiență %	abs	Eficiență %
Proba I CCOCr=425,2 mgO ₂ /l T=16°SiO ₂ abs =0,74	Reactiv Fenton R 1:3:15 Timp 60 minute	pH= 3	228,76	46,2	0,08	89,84
Proba II CCOCr=245,7 mgO ₂ /l T=9,2°SiO ₂ abs =0,78	Reactiv Fenton R 1:3:15 Timp 60 minute	pH= 3	116,47	52,6	0,05	90,47

Se constată astfel că pentru un raport molar al reactanților colorant: Fe(II):H₂O₂ de 1:3:15, la un timp de reacție de 60 minute se obțin randamente de 46,2-52,6% în eliminarea încărcării organice (CCOCr) și de 89,8-90,4% în eliminarea culorii. pH-ul de lucru a fost 3 iar corecția de pH s-a realizat cu acid sulfuric 25%.

În concluzie, oxidarea cu apă oxigenată în sistem catalitic cu adaus de sulfat feros poate fi aplicată ca procedeu de tratare a apelor reziduale cu conținut de coloranți azoici. Viteza de reacție este mai mare în primele minute ale desfășurării procesului după care se diminuează lucru explicabil și prin scăderea efectului catalitic al fierului.

Randamentele de eliminare a culorii depind de cantitatea de apă oxigenată inițială introdusă în sistem înregistrând un maxim în funcție și de tipul de impurificator după care se produce o scădere.

La aceeași cantitate de oxidant introdusă în sistem, randamentele de oxidare depind de concentrația impurificatorului,(colorantului) fiind mai mici la concentrații mari ale acestuia.

- pH-ul reprezintă un parametru important al procesului, oxidarea în sistem catalitic colorant : Fe : H₂O₂ având loc la pH = 3.

6.3. Concluzii

1. Procedeu de oxidare cu reactiv Fenton aplicat la tratarea apelor cu conținut de coloranți azoici determină eliminarea culorii și implicit distrugerea coloranților respectivi
2. Viteza de reacție este mare în primele 8-10 minute ale desfășurării procesului după care se diminuează lucru explicabil prin scăderea efectului catalitic al Fe(II)
3. Eficiența procesului depinde de tipul colorantului și de concentrația inițială a acestuia în sistem
4. Eficiența procesului depinde de raportul reactanților din sistem colorant : Fe(II): H₂O₂ și de pH-ul de lucru, pH-ul optim fiind 3.

7. OXIDAREA CU OZON APLICATĂ UNOR SOLUȚII SINTETICE ȘI APE REZIDUALE IMPURIFICATE CU COLORANȚI AZOICI

Datorită capacității de oxidare remarcabile a ozonului față de majoritatea compușilor organici, atât cei ușori cât și cei greu biodegradabili, în limite largi de concentrație, în ultimii ani, între metodele oxidative curente de tratare și epurare a apelor, s-a impus din ce în ce mai mult oxidarea cu ozon [42,70,119,120].

După cum a fost prezentat din datele de literatură, ozonul este cel mai frecvent utilizat datorită reactivității sale mari asupra majorității tipurilor de coloranți respectiv vopsele, exceptând vopselele dispersate și cele insolubile în apă.

Problema oxidării compușilor organici din apă, atât în sistem de reacție omogen, cât mai ales în sistem eterogen de reacție gaz-lichid, nu este pe deplin elucidată fiind necesară obținerea de noi date experimentale pentru diverse substanțe organice testate și interpretarea lor teoretică. Datorită eficienței mărite a sistemelor de reacție dinamice, în continuare sunt analizate unele aspecte privind chimismul ozonizării a patru coloranți azoici : roșu reactiv MB(R 12), galben reactiv MR 125, portocaliu reactiv MG 150 și albastru direct FFN(B15) în soluție apoasă, în sistem de reacție cu barbotare, în vederea stabilirii condițiilor optime de eliminare a acestora din apă. De asemenea s-a stabilit influența pH-ului și a concentrației inițiale a coloranților asupra procesului.

7.1. Mod de lucru

Instalația experimentală de laborator este prezentată în fig. 32.

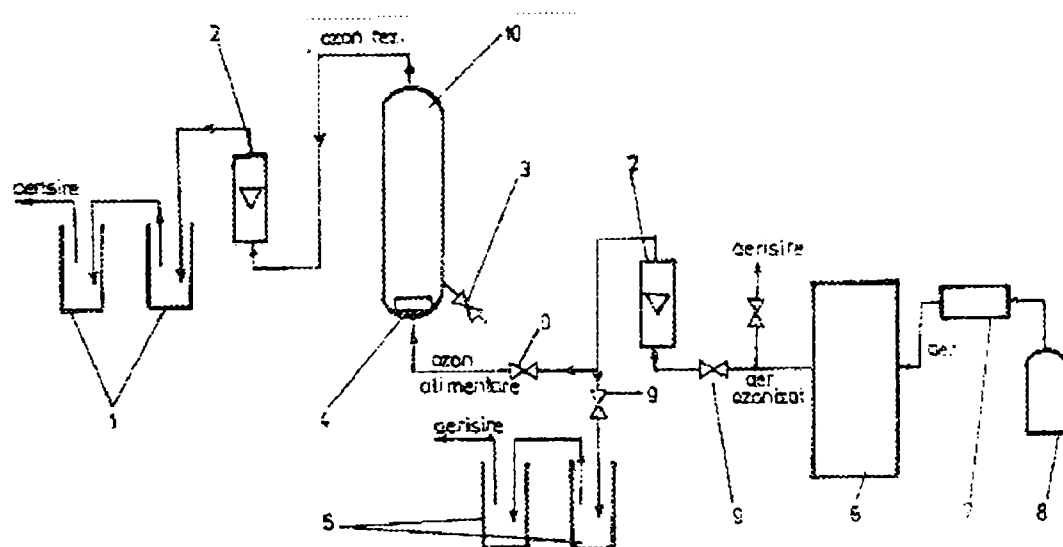


Fig. 32 .Schema instalației experimentale de ozonizare

1. captatoare cu iodură de potasiu; 2. rotametri; 3. robinet de prelevare probe; 4. frită; 5. captatoare cu iodură de potasiu; 6. ozonizator; 7. filtru pentru aer; 8. butelie de aer; 9. robinete.

Studiile au fost realizate pe soluții sintetice de coloranți preparate în laborator și pe probe de ape reziduale industriale.

Aerul ozonizat necesar experimentelor a fost obținut din aer purificat și uscat în prealabil, prin folosirea unor filtre cu hidroxid de sodiu, silicagel și cărbune activ. S-a utilizat un ozonizator tip FISCHER Model OZT 35. Pentru dozarea ozonului din fluxul

de aer ozonizat, s-au folosit barbotoare de construcție specială înseriate câte două, pentru a asigura reținerea cantitativă a ozonului. Analiza concentrației ozonului s-a realizat iodometric /39,115,121/: în fiecare barbotor s-au introdus 100 cm^3 apă distilată, în care s-au dizolvat 20 g iodură de potasiu, înainte de începerea barbotării, s-au mai introdus câte 10 cm^3 acid acetic glacial.

Aerul ozonizat a fost barbotat prin această soluție. Iodul pus în libertate a fost apoi titrat cu o soluție 1 N de tiosulfat de sodiu în prezență de amidon. Debitul fluxului de aer ozonizat a fost măsurat cu ajutorul unui rotametrului de precizie (acuratețe $\pm 5\%$). În toate determinările experimentale, debitul de aer ozonizat folosit la alimentarea coloanei a fost de 50 l/h. Limitele debitului de barbotare a aerului ozonizat au fost impuse de factorii constructivi ai coloanei și caracteristicile sistemului de reacție; la debite mai mici de $142,8 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$ rezistența hidraulică a stratului de soluție era prea mare și de aceea barbotarea era necorespunzătoare, iar la valori mai mari de $314,3 \text{ m}^3/\text{m}^3\text{h}$ apărea fenomenul de antrenare din coloană a spumei formate. Concentrația de ozon în fluxul de aer ozonizat a fost de 10^{-4} M/l min .

Drept contactor de ozonizare, s-a folosit o coloană de sticlă cu capacitatea de 800 ml, prevăzută la bază cu un difuzor poros din sticlă sinterizată, robinet pentru prelevarea probelor și manta de termostatare. Soluțiile de coloranți luate în studiu au fost de volum constant, 400 ml și de concentrații de 10^{-4} M și 10^{-3} M . Temperatura de lucru a fost de 20°C fiind menținută constantă prin intermediul unui termostat ($t \pm 1,5^\circ\text{C}$). Evoluția procesului de ozonizare s-a urmărit prin prelevarea de probe de volum constant, 10 ml, din timp în timp și analiza colorantului rezidual din ele; stoparea reacției în probele prelevate s-a făcut cu tiosulfat de sodiu. Determinările de analiză cantitativă a conținutului de colorant au fost efectuate prin metoda spectrofotometrică în vizibil (VIS), la lungimea de undă caracteristică fiecărui colorant studiat, pentru care absorbția în spectrul VIS este maximă.

Studiile au fost efectuate pe soluții cu pH inițial 6 și respectiv 9. Nu s-a lucrat în sistem tamponat, pH-ul înregistrând modificări pe parcursul desfășurării procesului.

După dispariția culorii din probe, procesul de ozonizare a continuat timp de 40 minute. S-a urmărit astfel realizarea unei oxidări avansate a probelor cu coloranți.

În probele finale au fost determinate: pH-ul, conținutul de azot organic regăsit ca și azot anorganic (azotat, amoniu) și spectrele de absorbție în UV în domeniul 200-400 nm.

7.2.Oxidarea cu ozon aplicată unor soluții sintetice și ape reziduale impurificate cu coloranți

După cum a fost prezentat din datele de literatură, ozonul este cel mai frecvent utilizat datorită reactivității sale mari asupra majorității tipurilor de coloranți respectiv vopsele, exceptând vopselele dispersate și cele insolubile în apă /122-124/.

Un prim set de experimente a utilizat tratarea cu ozon în vederea testării posibilităților de eliminare a coloranților azoici reactivi roșu MB(R12), portocaliu MG150, galben MR 125 și albastru direct FFN (B15) din soluții apoase. Condițiile de lucru au fost cele prezentate anterior.

S-a lucrat la un debit constant de ozon de 10^{-4} M/l min, la două pH-uri de lucru pH = 6 și pH = 9. Soluțiile de coloranți au avut concentrațiile inițiale de 10^{-4} M și respectiv 10^{-3} M. Temperatura de lucru a fost pentru toate cazurile studiate de 20°C.

Astfel, aplicarea ozonizării asupra unor soluții cu colorant galben reactiv MR 125, a condus la rezultatele prezentate în tab. 21-24 și fig. 33, 34.

Tab. 21. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorantul galben reactiv MR 125, în soluție apoasă, $C_i = 10^{-4}$ M; pH = 6.

Nr.crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Timp, minute	0,5	1	1.5	2	3	4	5	6	7
$C \times 10^{-4}, M$	0,90	0,81	0,72	0,66	0,58	0,52	0,49	0,43	0,40
R, %	10	19	28	34	42	48	51	57	60
Consum O_3 , mg	0,25	0,51	0,76	1,02	1,53	2,04	2,55	3,06	3,57

Tab. 22. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorantul galben reactiv MR 125, în soluție apoasă, $C_i = 10^{-4}$ M; pH = 9.

Nr.crt.	1	2	3	4	5	6
Timp, minute	0,5	1	1.5	2	3	4
$C \times 10^{-4}$, M	0,62	0,39	0,27	0,18	0,12	0,012
R, %	38	61	73	82	88	98
Consum O_3 , mg	0,25	0,51	0,76	1,02	1,10	1,27

Tab. 23. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorantul galben reactiv MR 125, în soluție apoasă, $C_i = 10^{-3}$ M; pH = 6.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7
Timp, minute	1	3	5	10	15	20	25
$C \times 10^{-3}$, M	0,83	0,80	0,78	0,56	0,40	0,32	0,27
R, %	17	20	22	44	60	68	73
Consum O_3 , mg	0,51	1,53	2,55	5,1	7,65	10,2	12,7

Tab. 24. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorantul galben reactiv MR 125, în soluție apoasă, $C_i = 10^{-3}$ M; pH = 9.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7
Timp, minute	1	3	5	10	15	20	25
$C \times 10^{-3}$, M	0,72	0,54	0,45	0,24	0,10	0,06	0,04
R, %	28	46	55	76	90	94	96
Consum O_3 , mg	0,51	1,53	2,55	5,1	7,65	9,18	10,2

În cazul soluțiilor cu concentrația inițială a colorantului de 10^{-4} M (fig. 33) din analiza curbelor de variație concentrație = f(timp) se remarcă faptul că procesul decurge rapid la pH = 9 (cca 4 minute) în timp ce la pH = 6 reacția se desfășoară mai lent, după 7 minute de contact concentrația reziduală a colorantului în soluție fiind de $0,4 \times 10^{-4}$ M.

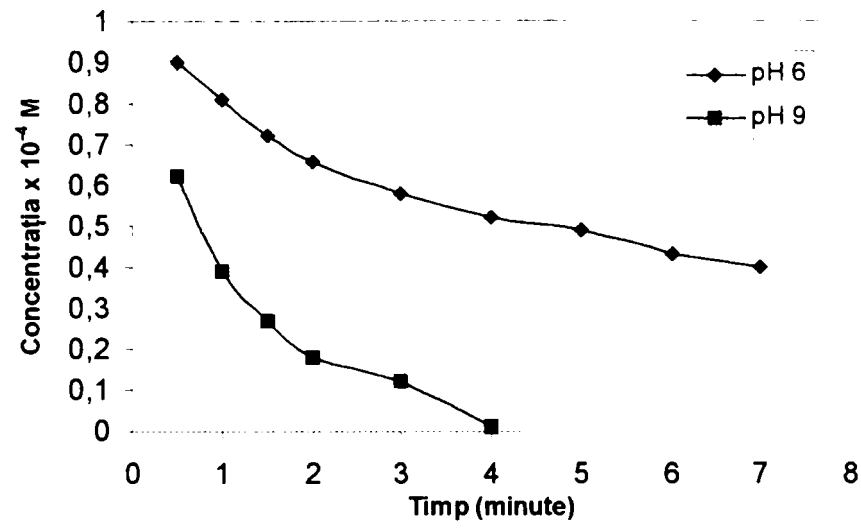


Fig.33. Dependența concentrației colorantului galben reactiv MR125, 10^{-4} M, în funcție de timpul de reacție, la tratarea cu ozon. Debit de ozon: 10^{-4} M/L min, pH6; 9

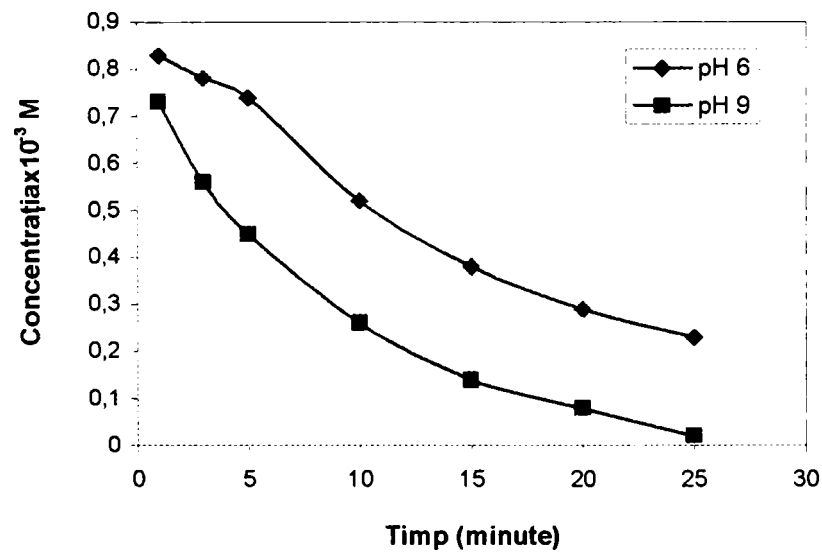


Fig.34. Dependența concentrației colorantului galben reactiv MR 125, 10^{-3} M, în funcție de timpul de reacție, la tratarea cu ozon. Debit d ozon: 10^{-4} M/L min. pH 6;9

În fig. 34 sunt redată dependențele concentrație = f(timp) în cazul soluțiilor de colorant cu concentrația inițială de 10^{-3} M. Timpul de reacție necesar eliminării culorii, este mai lung astfel încât decolorarea are loc după 25 minute la pH = 9 în timp ce la pH = 6, concentrația colorantului în probă după 25 minute este de $0,27 \cdot 10^{-3}$ M.

Randamentele de eliminare a culorii au fost dependente de timpul de contact, deci implicit de cantitatea de ozon introdusă în sistem. Reacția decurge rapid în primele minute după care viteza procesului de oxidare se diminuează. Astfel, pentru o probă cu concentrația inițială de colorant galben MR 125, $C_i = 10^{-4}$ M la pH = 6 și timp de contact 3 min, s-a obținut un randament de eliminare a culorii de 42% în timp ce pentru o probă similară dar cu $C_i = 10^{-3}$ M tot după un timp de contact de 3 minute, randamentul de eliminare a culorii a fost doar de 20 %.

Lucrând în aceleași condiții dar la pH = 9, s-a constatat că viteza de reacție este mult mai mare astfel că pentru proba cu $C_i = 10^{-4}$ M. după un timp de reacție de 4 minute s-a obținut eliminarea integrală a culorii iar pentru proba cu $C_i = 10^{-3}$ M, după 5 minute, randamentul de eliminare a culorii a fost de 55%.

Precizăm că pentru decolorarea azoidelor, eliminarea culorii este asociată cu ruperea legăturilor nesaturate conjugate din moleculă. Acest lucru este realizat prin oxidarea chimică.

Aplicarea ozonizării în aceleași condiții asupra unor soluții cu colorant portocaliu reactiv MG 150, a condus la rezultatele prezentate în tab. 25-28 și fig. 35-36.

Tab. 25. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorantul portocaliu reactiv MG 150, $C_i = 10^{-4}$ M; pH = 6.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Timp, minute	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	7	9
$C \times 10^{-4}$, M	0,59	0,55	0,53	0,42	0,38	0,30	0,26	0,17	0,07	0,02
R, %	41	45	47	58	62	70	74	83	93	98
Consum O_3 , mg	0,51	0,76	1,02	1,20	1,53	1,72	2,04	2,55	3,57	4,59

Tab. 26. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorantul portocaliu reactiv MG 150, $C_i = 10^{-4}$ M; pH = 9.

Nr.crt.	1	2	3	4	5	6
Timp, minute	1	1,5	2	2,5	3	3,5
$C \times 10^{-4}$, M	0,33	0,25	0,15	0,07	0,05	0,02
R, %	67	75	85	93	95	98
Consum O_3 , mg	0,51	0,80	1,02	1,27	1,53	1,78

Tab. 27. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorantul portocaliu reactiv MG 150, $C_i = 10^{-3}$ M; pH = 6.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Timp, minute	1	5	10	15	20	25	30	35	40	60
$C \times 10^{-3}$, M	0,84	0,78	0,67	0,55	0,49	0,40	0,38	0,34	0,24	0,22
R, %	16	22	33	45	51	60	65	68	75	78
Consum O_3 , mg	0,51	2,55	5,1	7,65	10,2	12,4	15,3	17,0	20,4	30,6

Tab. 28. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorantul portocaliu reactiv MG 150, $C_i = 10^{-3}$ M; pH = 9.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Timp, minute	5	10	15	20	25	30	35	40	60
$C \times 10^{-3}$, M	0,42	0,24	0,16	0,11	0,08	0,055	0,03	0,02	0,009
R, %	58	76	84	89	92	94,5	96,5	97	99,0
Consum O_3 , mg	2,55	5,1	7,65	10,2	12,7	15,3	17,8	22,3	30,6

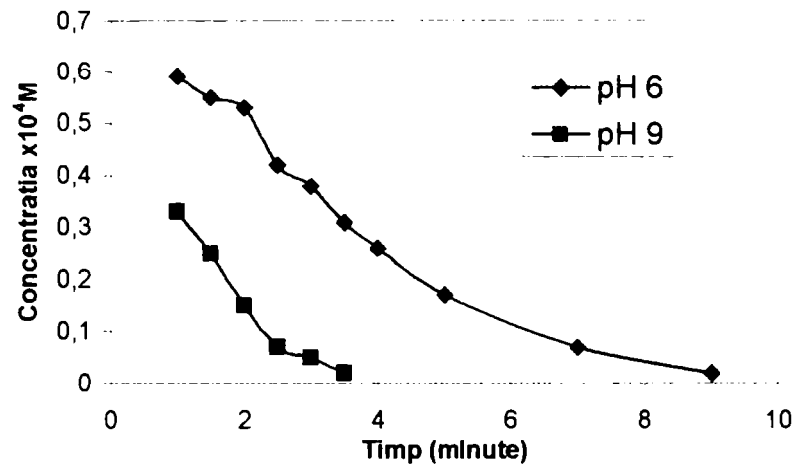


Fig. 35. Dependența concentrației colorantului portocaliu reactiv MG 150 10^{-4} M, în funcție de timpul de reacție, la tratarea cu ozon. Debit de ozon: 10^{-4} M/L.min. pH 6;9

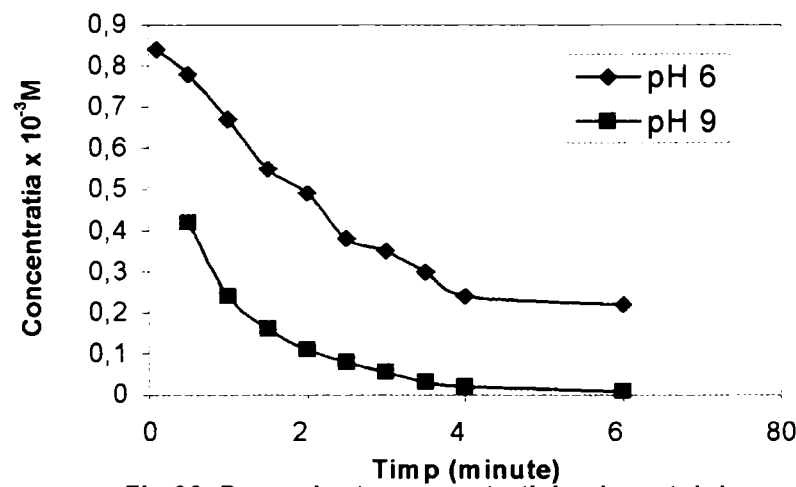


Fig.36. Dependența concentrației colorantului portocaliu reactiv MG 150, 10^{-3} M, în funcție de timpul de reacție, la tratarea cu ozon. Debit de ozon: 10^{-4} M/L.min. pH 6;9

Experimentele efectuate pe soluții apoase cu concentrația inițială de 10^{-4} M cu colorant portocaliu reactiv MG 150, au condus la rezultatele prezentate în fig. 35.

Curbele de variație concentrație = $f(\text{timp})$ indică faptul că procesul decurge rapid la $\text{pH} = 9$, în mai puțin de 4 minute, în timp ce la $\text{pH} = 6$, timpul necesar eliminării culorii (colorantului) din sistem se dublează.

Evoluția rapidă a reacției la $\text{pH} = 9$ este un indiciu al desfășurării acesteia după un mecanism radicalic, fapt asigurat de altfel de pH -ul alcalin al probei.

În fig. 36 sunt redate dependențele concentrație = $f(\text{timp})$ în situația utilizării soluțiilor inițiale cu concentrația colorantului de 10^{-3} M.

Se constată că și în acest caz, timpul de reacție cu ozonul, necesar eliminării colorantului din sistem este mai lung decât în cazul anterior. Astfel la $\text{pH} = 9$, eliminarea culorii are loc în cca 50-60 minute în timp ce la $\text{pH} = 6$ după un timp de reacție de 60 minute, culoarea persistă în sistem, concentrația colorantului fiind de $0,22 \cdot 10^{-3}$ M.

Randamentele de eliminare a culorii au fost dependente de cantitatea de ozon introdusă în sistem. Reacția decurge rapid în primele minute, după care viteza procesului de oxidare se diminuează.

Pentru o probă cu concentrația inițială de colorant portocaliu MG 150, $C_i = 10^{-4}$ M, la $\text{pH} = 6$ și timp de contact 3 minute s-a obținut un randament de eliminare a culorii de 62% în timp pentru o probă similară dar cu $C_i = 10^{-3}$ M, după un timp de contact de 5 minute, randamentul de eliminare a culorii a fost doar de 22%.

În aceleași condiții de experimentare, dar la $\text{pH} = 9$, viteza de reacție este mult mai mare astfel că pentru proba cu $C_i = 10^{-4}$ M, după un timp de reacție de 3 minute, randamentul de eliminare a culorii a fost de 95% iar pentru proba cu $C_i = 10^{-3}$ M, după 5 minute randamentul de eliminare a culorii a fost de 58%.

Atunci când au fost utilizate pentru experimentele de tratare cu ozon, soluții apoase cu conținut de colorant albastru direct FFN (B15), s-au obținut rezultatele prezentate în tab. 29-32 și fig. 37-38.

Pentru probele cu concentrația inițială a colorantului de 10^{-4} M (fig. 37) din analiza curbelor de variație concentrație = $f(\text{timp})$ se constată că procesul decurge rapid la $\text{pH} = 9$ (cca 4 minute) în timp ce la $\text{pH} 6$ reacția decurge mai lent decolorarea având loc după 7 minute de contact.

Tab. 29. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorant albastru FFN (B15), $C_i = 10^{-4}$ M; pH = 6.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Timp, minute	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	7
$C \times 10^{-4}$, M	0,3	0,23	0,16	0,13	0,10	0,09	0,07	0,05	0,03	0,01
R, %	70	77	84	87	90	91	93	95	97	99
Consum O_3 , mg	0,51	0,67	1,02	1,24	1,53	1,72	2,04	2,55	3,06	3,57

Tab. 30. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorant albastru FFN (B15), $C_i = 10^{-4}$ M; pH = 9.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8
Timp, minute	0,5	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
$C \times 10^{-4}$, M	0,35	0,18	0,09	0,06	0,04	0,03	0,02	0,01
R, %	65	82	91	94	96	97	98	99
Consum O_3 , mg	0,25	0,51	0,76	1,02	1,27	1,53	1,78	2,04

Tab. 31. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorant albastru FFN (B15), $C_i = 10^{-3}$ M; pH = 6.

Nr.crt.	1	2	3	4	5	6	7
Timp, minute	1	5	10	15	20	25	30
$C \times 10^{-3}$, M	0,60	0,50	0,45	0,35	0,26	0,19	0,11
R, %	40	50	55	65	74	81	89
Consum O_3 , mg	0,51	2,1	5,1	7,6	10,2	12,7	15,3

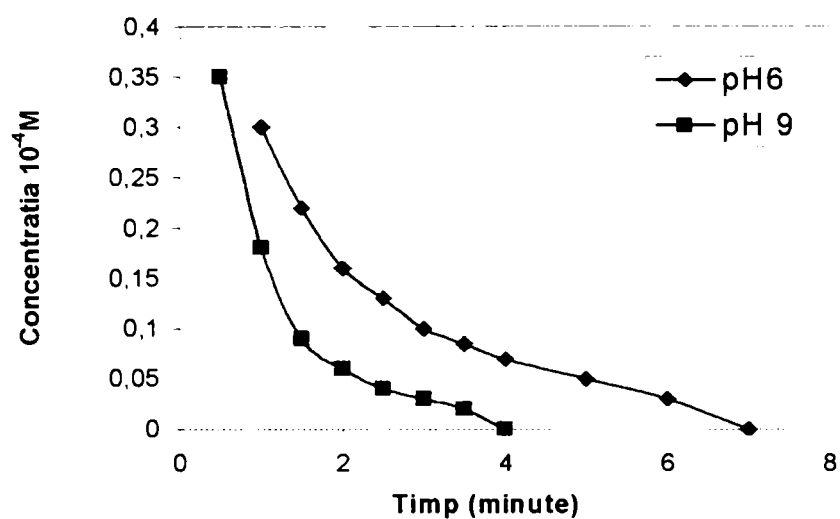


Fig. 37. Dependența concentrației colorantului albastru direct FFN (B 15), 10⁻⁴M în funcție de timpul de reacție, la tratarea ozon. Debit de ozon: 10⁻⁴ M/L.min. pH 6;9

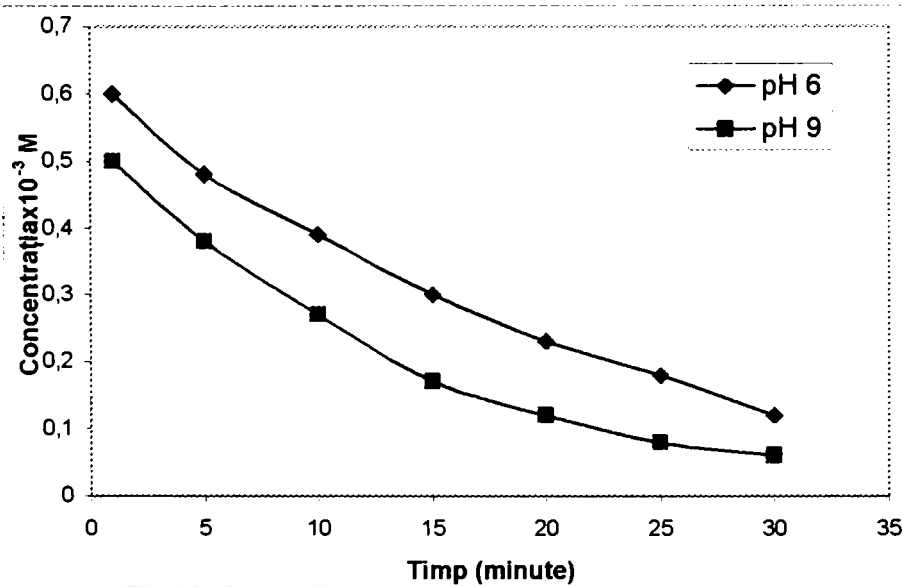


Fig.38. Dependența concentrației colorantului albastru direct FFN (B 15) 10⁻³ M, în funcție de timpul de reacție, la tratarea cu ozon. Debit de ozon: 10⁻⁴ M/L.min. pH 6;9

Tab. 32. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorant albastru FFN (B15), $C_i = 10^{-3}$ M; pH = 9.

Nr.crt.	1	2	3	4	5	6	7
Timp, minute	1	5	10	15	20	25	30
$C \times 10^{-3}, M$	0,50	0,39	0,28	0,19	0,12	0,10	0,08
R, %	50	61	72	81	88	90	92
Consum O_3 , mg	0,51	2,55	5,1	7,65	10,2	13,4	15,8

În fig. 38 sunt redate dependențele concentrație = $f(\text{timp})$ la tratarea cu ozon pentru soluțiile de colorant cu concentrația inițială 10^{-3} M. Timpul necesar de această dată pentru eliminarea colorantului din soluție este mult mai lung, astfel că după 30 minute de contact, concentrația reziduală în soluție este de $0,11 \cdot 10^{-3}$ M în proba cu pH = 6 și $0,08 \cdot 10^{-3}$ M în proba cu pH = 9.

Pentru soluțiile de lucru cu colorant roșu reactiv MB (R 12) rezultatele experimentale sunt prezentate în tab. 33-36 și fig. 39 – 40.

Tab. 33. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorant roșu reactiv MB (R12), $C_i = 10^{-4}$ M; pH = 6.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7
Timp, minute	1	2	3	4	5	6	7
$C \times 10^{-4}, M$	0,67	0,4	0,32	0,22	0,18	0,08	0,02
R, %	33	60	68	78	82	90	94
Consum O_3 , mg	0,51	1,02	1,53	2,04	2,55	3,06	3,57

Tab. 34. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorant roșu reactiv MB (R12), $C_i = 10^{-4}$ M; pH = 9.

Nr.crt.	1	2	3	4	5
Timp, minute	0,5	1	2	3	4
$C \times 10^{-4}$, M	0,58	0,25	0,1	0,06	0,03
R, %	42	75	90	94	97
Consum O_3 , mg	0,25	0,51	0,76	1,02	1,27

Tab. 35. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorant roșu reactiv MB (R12), $C_i = 10^{-3}$ M; pH = 6.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7	8
Timp, minute	1	5	10	15	20	30	40	50
$C \times 10^{-3}$, M	0,87	0,79	0,71	0,65	0,60	0,50	0,34	0,27
R, %	13	21	29	35	40	50	66	73
Consum O_3 , mg	0,51	2,55	5,1	7,8	10,2	15,3	20,4	25,5

Tab. 36. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon pentru colorant roșu reactiv MB (R12), $C_i = 10^{-3}$ M; pH = 9.

Nr.crt.	1	2	3	4	5	6	7
Timp, minute	1	5	10	15	20	30	40
$C \times 10^{-3}$, M	0,64	0,48	0,39	0,15	0,07	0,05	0,02
R, %	36	52	61	85	93	95	98
Consum O_3 , mg	0,51	2,55	5,1	7,65	10,2	13,1	16,4

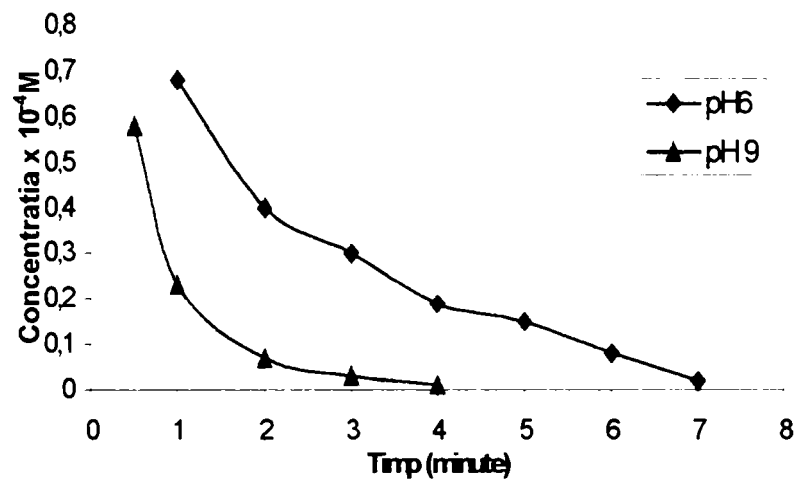


Fig.39. Dependența concentrației colorantului rosu reactiv MB (R 12), 10^{-4} M, in functie de timpul de reactie la tratarea cu ozon. Debit de ozon 10^{-4} ML/min. pH6;9

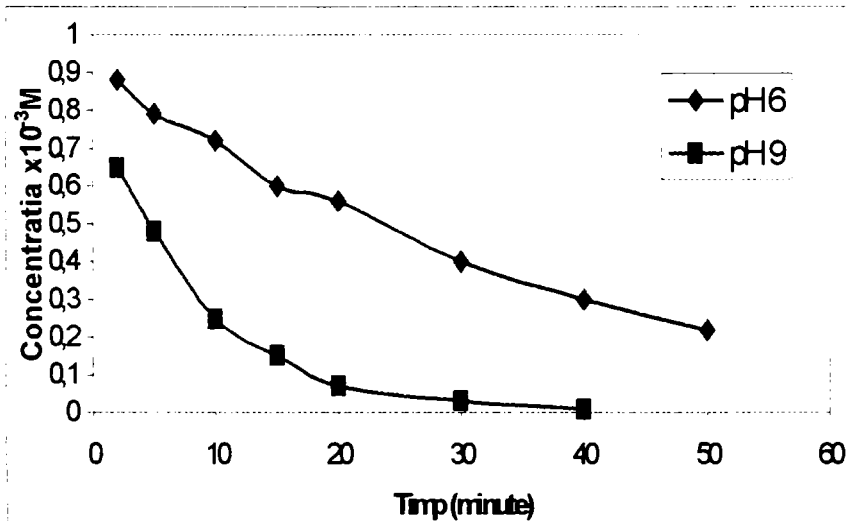


Fig. 40. Dependența concentrației colorantului rosu reactiv MB(R12), 10^{-3} M, in functie de timpul de reactie la tratarea cu ozon. Debit de ozon: 10^{-4} ML/min. pH6;9

Astfel experimentele de laborator efectuate pe soluții apoase cu concentrația inițială de 10^{-4} M cu colorant roșu reactiv MB(R12), au condus la rezultatele prezentate în fig. 39.

Din examinarea curbelor de variație concentrație = f(timp) se poate observa că procesul decurge mai rapid la pH = 9, situație în care soluția de lucru este practic decolorată complet după 4 minute, în timp ce la pH 6 reacția decurge mai lent, eliminarea culorii având loc după un timp de reacție aproape dublu.

În situația utilizării unor soluții de colorant cu concentrația inițială de 10^{-3} M, forma curbelor de variație se modifică fapt prezentat în fig. 40.

Se observă astfel că timpul de reacție cu ozonul, necesar eliminării culorii din sistem este mult mai lung decât în cazul anterior. Astfel în condiții de lucru la pH = 9, eliminarea culorii are loc în 40 de minute în timp ce la pH 6 după 50 minute de reacție, culoarea persistă în sistem fiind însă mult mai puțin intensă decât în proba inițială, concentrația colorantului determinată în probă fiind de $0,27 \cdot 10^{-3}$ M.

În cazul probei cu concentrația inițială $C_i = 10^{-4}$ M la pH = 6, timp de contact 3 minute, randamentul de eliminare a culorii a fost de 68%, iar pentru o probă cu concentrația inițială $C_i = 10^{-3}$ M, pH = 6, randamentul a fost de 29% după 10 minute timp de reacție.

La proba cu concentrația $C_i = 10^{-4}$ M, la pH = 9, după 2,5 minute s-a obținut un randament de eliminare a culorii de 97% în timp ce pentru proba cu $C_i = 10^{-3}$ M, la pH = 9, după 5 minute randamentul a fost de 52%.

În concluzie, eliminarea coloranților azoici roșu reactiv MB(R12), portocaliu reactiv MG 150, galben reactiv MR 125 și albastru direct FFN (B15) din soluții apoase se poate realiza prin tratare cu ozon atât în mediu cu pH acid cât și alcalin. Eficiența procesului depinde însă de condițiile de reacție și este influențată de pH-ul de lucru, de timpul de contact, de concentrația inițială a colorantului și de tipul de colorant.

Evoluția rapidă a reacției în condiții de pH alcalin (pH = 9) reprezintă un indiciu al desfășurării procesului printr-un mecanism radicalic, specific ozonului.

Pentru probele de ape reziduale cu conținut de colorant albastru tip FFN (B 15) luate în lucru, rezultatele experimentate sunt prezentate în tab. 37-40.

Tab. 37. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon a probei de apă reziduală 1 a, cu colorant albastru FFN (B15), $C_i = 2,3 \cdot 10^{-4}$ M; pH = 6.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6	7
Timp, minute	1	5	10	15	20	25	30
$C \times 10^{-4}$, M	1,7	0,9	0,32	0,17	0,11	0,07	0,05
R, %	26	60,8	86	92,6	95,2	96,9	97,8
Consum O_3 , mg	0,51	2,55	5,1	7,65	10,2	12,75	15,3

Tab. 38. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon a probei de apă reziduală 1 a, cu colorant albastru FFN (B15), $C_i = 2,3 \cdot 10^{-4}$ M; pH = 9.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6
Timp, minute	5	10	15	20	25	30
$C \times 10^{-4}$, M	0,94	0,34	0,14	0,07	0,03	0
R, %	59,1	85,2	93,9	96,9	98,6	-
Consum O_3 , mg	2,55	5,1	7,65	10,2	12,7	15,3

Tab. 39. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon a probei de apă reziduală 2 a, cu colorant albastru FFN (B15), $C_i = 1,15 \cdot 10^{-4}$ M; pH = 6.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6
Timp, minute	1	5	10	15	20	25
$C \times 10^{-4}$, M	0,54	0,25	0,11	0,06	0,04	0,03
R, %	53	78,2	90,4	94,7	96,5	97,3
Consum O_3 , mg	0,51	2,55	5,1	7,65	10,2	12,7

Tab. 40. Dependența concentrației colorantului rezidual, a randamentului de reacție și a consumului de ozon în funcție de timp la tratarea cu ozon a probei de apă reziduală 2 a, cu colorant albastru FFN (B15), $C_i = 1,15 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 9$.

Nr. crt.	1	2	3	4	5	6
Timp, minute	1	5	10	15	20	25
$C \times 10^{-4}, \text{M}$	0,61	0,17	0,07	0,05	0,03	0,02
R, %	47	85,2	93,9	95,6	97,3	98,2
Consum O_3 , mg	0,51	2,55	5,1	7,65	10,2	12,7

Probele de ape reziduale au fost caracterizate și prin consumul chimic de oxigen.

Astfel la aplicarea ozonizării pe aceste ape reziduale, la un timp de reacție de 25 minute, debit de ozon 10^{-4} moli/l minut, $\text{pH} = 6$, s-a obținut pentru proba 1 a. ($C_i = 2,3 \times 10^{-4} \text{ M}$) un randament de eliminare a CCO Cr de 53,2% (CCO Cr_i = 660 mgO₂/l., CCO Cr_f = 308,8 mgO₂/l.) și 55,4% pentru proba 2 a ($C_i = 1,15 \times 10^{-4} \text{ M}$) cu CCO Cr_i = 380 mgO₂/l și CCO Cr_f = 169,48 mgO₂/l.

Experimente privind tratarea cu ozon efectuate pe două probe de ape reziduale cu conținut de colorant roșu reactiv MB (R12) notate I și II, în condițiile optime de desfășurare a procesului stabilite în laborator, au condus la rezultatele prezentate în tab.41
Tab.41. Eficiențe de tratare pentru probele de apă reziduală I și II, în condițiile optime de desfășurare a proceselor de oxidare cu ozon.

Proba de apă reziduală	Oxidant condiții	pH	CCOCr		Culoare	
			mgO ₂ /l	Eficiență %	abs	Eficiență %
Proba I CCOCr= 425,2 mgO ₂ /l T=16°SiO ₂ abs =0,74	Ozon Q=10 ⁻⁴ mol/l.min Timp 40 minute	pH=9	172,64	59,4	0,01	98,65
Proba II CCOCr= 245,7 mgO ₂ /l T=9,2°SiO ₂ abs =0,78	Ozon Q=10 ⁻⁴ mol/l.min Timp 40 minute	pH= 9	78,14	68,2	0,008	98,99

În cazul ozonului, la un debit de ozon de 10^{-4} M/l min și un timp de contact de 40 minute, randamentul de eliminare a încărcării organice (CCOCr) a fost de 59,4-68,2% iar a culorii de 98-99%. pH-ul de lucru a fost 9 iar corecția de pH s-a realizat cu lapte de var 10%.

În concluzie oxidarea cu ozon poate fi aplicată în vederea eliminării culorii datorate coloranților azoici din ape reziduale cu astfel de impurificatori.

Viteza de reacție este mare în primele minute iar apoi se diminuează. Randamentele de eliminare a culorii depind de cantitatea de ozon introdusă în sistem fiind într-o relație de proporționalitate. Pentru aceeași cantitate de oxidant introdus în sistem, randamentele de oxidare depind de concentrația colorantului fiind mai mici la concentrații mari ale acestuia.

pH-ul reprezintă un parametru important al procesului. Oxidarea poate decurge în pH acid (pH = 6) dar mai lent în timp ce la pH alcalin (pH = 9) este mult mai rapidă. Aceasta evidențiază dublul mecanism al procesului de oxidare cu ozon – oxidare directă și oxidare prin mecanism radicalic. (OH).

7.3. Concluzii

1. Procedul de oxidare cu ozon aplicat la tratarea apelor cu conținut de coloranți azoici determină eliminarea culorii și implicit distrugerea coloranților respectivi.
2. Viteza de reacție este mare în primele minute ale desfășurării procesului iar apoi se diminuează. Ea este influențată de pH fiind mai mare la pH alcalin (pH = 9).
3. Eficiența procesului depinde de condițiile de reacție și este influențată de pH-ul de lucru, timpul de contact, concentrația inițială a colorantului și de tipul acestuia.
4. Evoluția rapidă a reacției în condiții de pH alcalin (pH = 9) reprezintă un indiciu al desfășurării procesului printr-un mecanism radicalic specific ozonului.

8. STUDII PRIVIND ASPECTE CINETICE ALE OXIDĂRII CU REACTIV FENTON ȘI OZON ÎN SOLUȚII APOASE, A COLORANȚILOR AZOICI REACTIVI ROȘU MB(R 12), PORTOCALIU MG 150, GALBEN MR 125 ȘI ALBASTRU DIRECT FFN(B 15)

Pentru caracterizarea și evaluarea proceselor de oxidare aplicate asupra coloranților azoici reactivi roșu MB (R12), galben MR 125, portocaliu MG 150 și albastru direct FFN (B15), este necesară definirea corectă a expresiei cinetice care descrie în modul cel mai corect procesul. În acest scop în general sunt luate în considerare ecuațiile cinetice pentru reacții de ordinul I și de ordinul II care sunt redată prin următoarele expresii diferențiale: / 125-127/.

$$dc/dt = -k_1C \quad (1) \text{ pentru reacții de ordinul 1}$$

$$dc/dt = -k_2C^2 \quad (2) \text{ pentru reacții de ordinul 2}$$

Prin integrarea ecuațiilor 1 și 2 rezultă expresiile :

$$\lg(C_0/C_t) = k_1t \quad (3) \text{ dimensiunea lui } k \text{ fiind } [\text{timp}]^{-1}$$

$$C_t^{-1} - C_0^{-1} = K_2t \quad (4) \text{ dimensiunea lui } k \text{ fiind } [\text{conc.}]^{-1} [\text{timp}]^{-1}$$

Datele din literatură evidențiază utilizarea acestui model cinetic pentru diferite sisteme de reacție, cuprinzând o gamă foarte largă de compuși.

Astfel Evans și colab. /72/ a aplicat cele două modele cinetice, descrise de ecuațiile 1 și 2 la ozonizarea unor ape reziduale, care au fost caracterizate prin parametrul global COD (carbon organic dizolvat). Experimentele au fost efectuate la pH = 9, derularea reacției fiind urmărită prin monitorizarea parametrului COD. Constantele de viteză k_1 și k_2 calculate, au fost relativ apropiate fiind cuprinse în intervalul $0,1 - 2 \text{ mg}^{-1}\text{h}^{-1}$, gradul de dispersie al valorilor fiind mai mare pentru constantele de viteză de ordinul I.

Studii privind ozonizarea unor soluții fenolice în mediu apos /128/, la pH = 6-8 și un debit de aer ozonizat de 100 l/h, cu un conținut de ozon de 3,5 – 5 mg/l. min. au indicat o pseudocinetică de ordinul I. Constantele de viteză calculate au fost cuprinse în intervalul $0,3 - 0,3 \text{ min}^{-1}$ fiind dependente de pH ($0,8 \text{ min}^{-1}$ la pH = 8. Studiile au fost efectuate pe soluții cu pH controlat, tampon fosfat și tărie ionică constantă, evitându-se dezvoltarea și propagarea unor lanțuri de oxidare radicalice.

Cercetări privind oxidarea avansată a atrazinei cu ozon în soluții apoase /129/ au fost efectuate în vederea eliminării acestui erbicid de largă utilizare, din apă. Atrazina prezintă o structură complexă. Procesul de oxidare decurge printr-un mecanism radicalic, chiar și la pH = 2 fapt datorat probabil impurităților aflate în probele supuse experimentărilor. Constantele de viteză determinate la 20°C și pH = 2 au fost de $4,5M^{-1}s^{-1}$

Experimentele efectuate în laborator pentru a stabili cinetica procesului de oxidare în soluții apoase cu ozon și reactiv Fenton a coloranților azoici menționați anterior, au fost efectuate în conformitate cu modul de lucru descris în capitolul anterior.

S-a utilizat procedeul cineticii izoterme, la temperatura standard de 20°C, procedeu unanim acceptat și frecvent utilizat în studiile cinetice, atât fundamentale cât și cu caracter aplicativ.

Soluțiile de lucru au fost preparate în laborator, cu apă distilată, concentrația colorantului fiind de $10^{-4}M$ și respectiv $10^{-3}M$.

8.1. Determinarea ordinului de reacție, în cazul proceselor de oxidare cu reactiv Fenton și ozon aplicate la tratarea soluțiilor apoase de coloranți azoici reactivi roșu MB(R12), portocaliu MG 150, galben MR 125 și albastru direct FFN (B15)

Datele analitice prezentate anterior au analizat 16 sisteme de reacție la tratarea cu ozon și 28 sisteme de reacție la tratarea cu reactiv Fenton pentru cei 4 coloranți studiați.

Curbele de variație concentrație = f(timp) oferă în continuare date importante pentru caracterizarea din punct de vedere cinetic a sistemelor de reacție analizate.

Astfel pentru stabilirea ordinului de reacție a fost utilizată metoda de calcul propusă de W. Ostwald bazată pe timpul de înjumătățire /125/. Timpul de înjumătățire definește timpul de reacție necesar unui sistem reactant, pentru a reduce concentrația compusului studiat la jumătate din concentrația sa inițială.

Lucrând cu două sisteme de reacție identice dar pornind de la două concentrații inițiale diferite ale compusului studiat, se obțin timpi de înjumătățire diferiți. Acești parametri devin importanți în calculul ordinului de reacție care practic se calculează cu formula :

$$n = 1 + \frac{\lg t_{1/2}^1 - \lg t_{1/2}^2}{\lg C_{01} - \lg C_{02}}$$

în care C_{01} și C_{02} sunt cele două concentrații inițiale diferite.

$t_{1/2}^1$ și $t_{1/2}^2$ timpii de înjumătățire corespunzători.

Timpul de înjumătățire a fost stabilit pentru fiecare sistem reactant în parte, pe cale grafică din curba cinetică concentrație = f(timp)

În tab.42 și 43 sunt redați timpii de înjumătățire determinați la oxidarea în soluții apoase cu reactiv Fenton a coloranților roșu reactiv MB(R12), portocaliu reactiv MG150, galben reactiv MR 125 și albastru direct FFN (B15).

Tab. 42

Timpii de înjumătățire determinați la oxidarea în soluție apoasă cu reactiv Fenton a coloranților roșu reactiv MB(R12), portocaliu reactiv MG150, galben reactiv MR 125 și albastru direct FFN (B15)

Nr. crt.	Raport molar reactanți	$t_{1/2}$ minute roșu MB-R12	$t_{1/2}$ minute galben MR-125	$t_{1/2}$ minute portocaliu MG 150	$t_{1/2}$ minute albastru FFN B15
1	R 1 : 1,7 : 15,4	0,85	0,85	1,60	1,45
2	R 1 : 3,4 : 15,4	0,70	0,80	1,00	1,20
3	R 1 : 6,8 : 15,4	0,65	0,70	0,95	1,10
4	R 1 : 3,4 : 23,1	0,50	0,75	0,80	0,95
5	R 1 : 3,4 : 30,8	0,45	0,65	0,60	0,85
6	R 1 : 3,4 : 46,2	0,40	0,55	0,45	0,50
7	R 1 : 6,8 : 46,2	0,35	0,45	0,40	0,30
8	R 1 : 10,2 : 46,2	0,30	0,40	0,35	0,25
9	R 1 : 3,4 : 7,7	1,30	0,90	1,20	1,80
10	R 1 : 5,1 : 15,4	0,60	0,60	1,10	1,20
11	R 1 : 6,8 : 23,1	0,45	0,55	0,50	0,60
12	R 1 : 10,2 : 23,1	0,40	0,50	0,40	0,55

Condiții de reacție: $C_i = 10^{-4}$ M; pH = 3; t = 20°C

R = raport molar reactanți (colorant/Fe(II)/H₂O₂).

Tab. 43

Timpii de înjumătățire determinați la oxidarea în soluție apoasă cu reactiv Fenton a coloranților roșu reactiv MB(R12), portocaliu reactiv MG150, galben reactiv MR 125 și albastru direct FFN (B15) din soluții cu concentrația de 10^{-3} M.

Nr. crt.	Condiții de reacție	$t_{1/2}$ minute roșu MB-R12	$t_{1/2}$ minute galben MR-125	$t_{1/2}$ minute portocaliu MG 150	$t_{1/2}$ minute albastru FFN B15
1	$C_i = 10^{-3}$ M pH = 3 R 1 : 3,4 : 15,4	8,0	12,0	10,8	16,2

Pentru sistemele de reacție cu ozon, valorile timpilor de înjumătățire sunt redată în tabelul 44.

Tab. 44

Timpii de înjumătățire determinați la oxidarea în soluție apoasă cu ozon a coloranților roșu reactiv MB(R12), portocaliu reactiv MG150, galben reactiv MR 125 și albastru direct FFN (B15)

Nr. crt.	Condiții de reacție	$t_{1/2}$ minute roșu MB-R12	$t_{1/2}$ minute galben MR-125	$t_{1/2}$ minute portocaliu MG 150	$t_{1/2}$ minute albastru FFN B15
	$C_i = 10^{-4}$ M $Q = 10^{-4}$ M/l min				
1	pH = 6	1,5	2,1	2,3	0,9
2	pH = 9	0,45	0,7	0,2	0,18
	$C_i = 10^{-3}$ M $Q = 10^{-4}$ M/l min				
3	pH = 6	25,5	12,2	20,2	5,8
4	pH = 9	5	4,3	5	1,2

Pe baza datelor obținute s-a calculat ordinul de reacție pentru sistemele reactante analizate. Astfel în cazul utilizării reactivului Fenton s-au obținut valorile prezentate în tabelul 45.

Tabelul 45.

Valori ale ordinului de reacție calculate din timpii de înjumătățire, stabiliți pentru sistemele de reacție cu reactiv Fenton .

Nr. crt.	Condiții de reacție	Ordin de reacție n			
		Colorant roșu MB-R12	Colorant galben MR-125	Colorant portocaliu MG 150	Colorant albastru FFN B15
1	Reactiv Fenton pH = 3 R 1 : 3,4 : 15,4	2,057	2,176	2,033	2,288

În cazul utilizării ozonului, valorile calculate pentru ordinul de reacție pentru sistemele reactante analizate sunt prezentate în tabelul 46.

Tab. 46

Valori ale ordinului de reacție calculate din timpii de înjumătățire stabiliți pentru sistemele de reacție cu ozon.

Nr. crt.	Condiții de reacție	Ordin de reacție n			
		Colorant roșu MB-R12	Colorant galben MR-125	Colorant portocaliu MG 150	Colorant albastru FFN B15
1	$Q = 10^{-4}$ M/l min pH = 6	2,23	1,76	1,944	1,808
2	$Q = 10^{-4}$ M/l min pH = 9	2,044	1,789	2,396	1,824

Astfel pe baza datelor obținute se constată și se poate afirma faptul că ambele sisteme de reacție analizate sunt de ordinul 2.

După evaluarea ordinului de reacție, cunoscând expresia cinetică pe care o respectă sistemul respectiv poate fi determinată constanta de viteză, care permite caracterizarea sistemelor, ea fiind o constantă pentru o reacție dată și reprezentând viteza specifică.

8.2. Determinarea constantelor de viteză în procesele de oxidare cu reactiv Fenton și ozon aplicate la tratarea soluțiilor apoase cu coloranți azoici reactivi roșu MB(R 12), portocaliu MG 150, galben MR 125 și albastru direct FFN(B 15)

Metodele utilizate în evaluarea constantelor de viteză se bazează pe forma integrală a ecuației de viteză iar după modul de aplicare se cunosc două variante: a) metoda de calcul și metoda grafică.

În studiul cinetic efectuat s-a utilizat metoda grafică pentru evaluarea constantelor de viteză.

În mod practic metoda grafică este apreciată pentru operativitatea ei și constă în urmărirea grafică a dependenței dintre funcția concentrației indicată de ecuația integrală și timp, care conduce la o dreaptă din a cărei pantă se poate evalua constanta de viteză.

În cazul reacțiilor chimie de ordinul 2 caracterizate de ecuația cinetică diferențială – $(dc/dt) = k_2 c^2 / 125,127$, expresia integrală a relației este:

$$\frac{1}{c_t} = \frac{1}{c_0} + k_2 t$$

deci reprezentarea rezultatelor experimentale se realizează în coordonate concentrație⁻¹ – (timp)

Constanta de viteză are astfel dimensiunea concentrația⁻¹ timp⁻¹.

Prelucrarea rezultatelor experimentale s-a realizat utilizând un program de calcul (Matheas) de regresie liniară, stabilindu-se dependențele $1/C_t = f(\text{timp})$ pentru toate sistemele de reacție analizate.

Rezultatele obținute sunt prezentate în continuare tabelar și grafic.

Astfel pentru colorantul roșu reactiv MB(R12) în sistem de reacție cu reactiv Fenton, rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 47 și fig. 41 iar constantele de viteză calculate sunt redată în tab. 48.

Tab. 47 Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu reactiv Fenton; colorant roșu reactiv MB(R12), $C_i = 10^{-4}M$, $pH = 3$, $t = 20^\circ C$.

Nr.crt.	Rap.molar reactanți	Timp (minute)													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
	Color:Fe(II):H ₂ O ₂	$1/c_t$													
1	1:1,7:15,4	2,94	3,70	4,0	4,16	4,34	5,0	5,55	5,88	6,25	6,66	7,4	7,87	8,47	
2	1:3,4:15,4	3,03	3,12	3,7	4,16	4,34	5,5	5,8	6,25	6,6	7,69	8,77	10,0	12,5	
3	1:6,8:15,4	3,57	4,34	5,0	5,5	6,25	7,14	7,69	8,33	9,09	11,1	14,0	16,47	16,72	
4	1:3,4:23,1	3,44	4,34	5,0	5,5	6,25	6,6	7,14	7,69	8,33	9,09	11,8	14,1	16,39	20,0
5	1:3,4:30,8	4,54	5,88	7,69	8,33	10,0	12,5	14,2	20,0	25,0	33,3	50,0	50,0	50,0	50,0

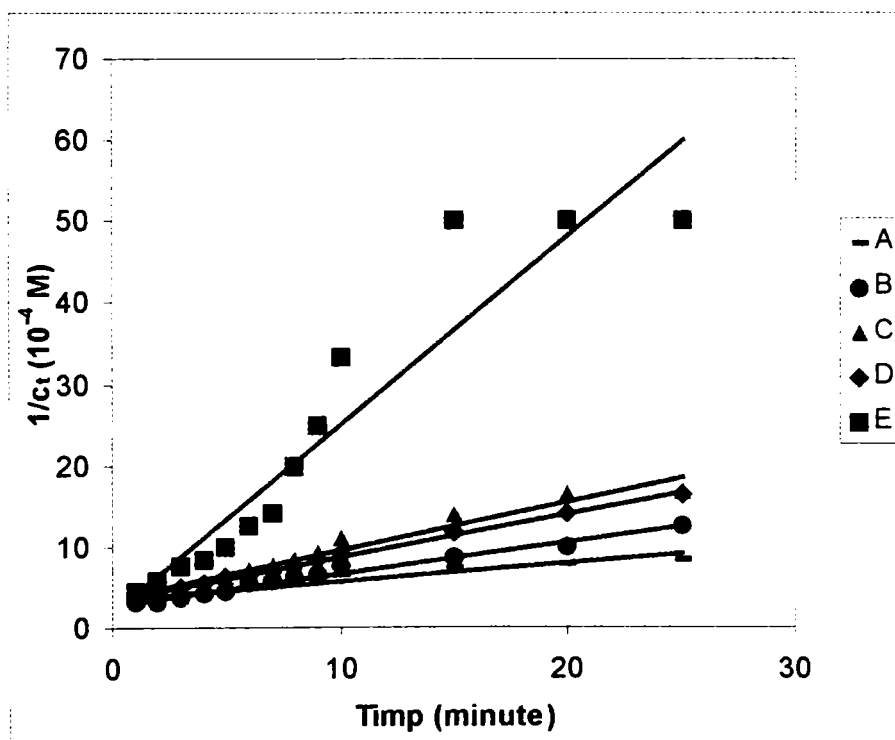


Fig.41. Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu reactiv Fenton; colorant roșu reactiv MB(R12), $C_i = 10^{-4} M$, $t = 20^\circ C$, $pH = 3$, la diferite rapoarte molare colorant:Fe:H₂O₂ :
 A. 1:1,7:15,4; B. 1:3,4:15,4; C. 1:6,8:15,4; D. 1:3,4:23,1; E. 1:3,4:30,8

Ecuatiile dreptelor din fig. 41 sunt următoarele:

A. $y = 0,2278 x + 3,5404$ $R^2 = 0,9501$

B. $y = 0,3919 x + 2,8041$ $R^2 = 0,9880$

C. $y = 0,6066 x + 3,4992$ $R^2 = 0,9795$

D. $y = 0,5364 x + 3,3836$ $R^2 = 0,9980$

E. $y = 2,3261 x + 1,8475$ $R^2 = 0,9452$

Tab. 48. Constantele de viteză determinate la oxidarea în soluție apoasă cu reactiv

Fenton a colorantului roșu reactiv MB – R 12 (concentrația inițială) $C_i = 10^{-4}M$, $pH = 3$, $t = 20^\circ C$.

Nr. crt.	Raport molar colorant: Fe(II): H ₂ O ₂	$k_2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \times 10^4$	R^2
1	R 1:1,7:15,4	0,2278	0,9501
2	R 1:3,4:15,4	0,3919	0,9880
3	R 1:6,8:15,4	0,6066	0,9795
4	R 1:3,4:23,1	0,5364	0,9980
5	R 1:3,4:30,8	2,3261	0,9452

R^2 = coeficient de corelare

Rezultatele experimentale obținute la tratarea cu reactiv Fenton a soluțiilor de colorant galben reactiv MR 125 sunt prezentate în tabelul 49 și fig. 51 iar constantele de viteză calculate sunt redată în tab 50.

Tab. 49 Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu reactiv Fenton; colorant galben reactiv MR 125, $C_i = 10^{-4}M$, $pH = 3$, $t = 20^\circ C$.

Nr.crt.	Rap.molar reactanți	Timp (minute)													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
	Color:Fe(II):H ₂ O ₂	$1/c_t$													
1	1:3,4:7,7	2,32	2,63	2,70	2,77	2,85	2,94	3,03	3,12	3,3	3,57	4,0	4,34	5,55	6,6
2	1:3,4:15,4	2,5	2,94	3,03	3,12	3,33	3,57	3,84	4,16	4,54	5,0	5,5	6,25	7,14	10,0
3	1:3,4:23,1	2,63	3,03	3,3	3,7	3,84	4,0	4,34	4,54	4,76	5,5	6,25	10,0	14,28	20,0
4	1:1,7:15,4	2,12	2,27	2,32	2,38	2,43	2,5	2,56	2,63	2,77	2,94	3,12	3,7	4,34	5,0
5	1:5,1:15,4	3,03	3,7	3,8	3,84	4,0	4,37	4,54	5,0	5,26	5,5	6,25	7,14	11,1	16,6

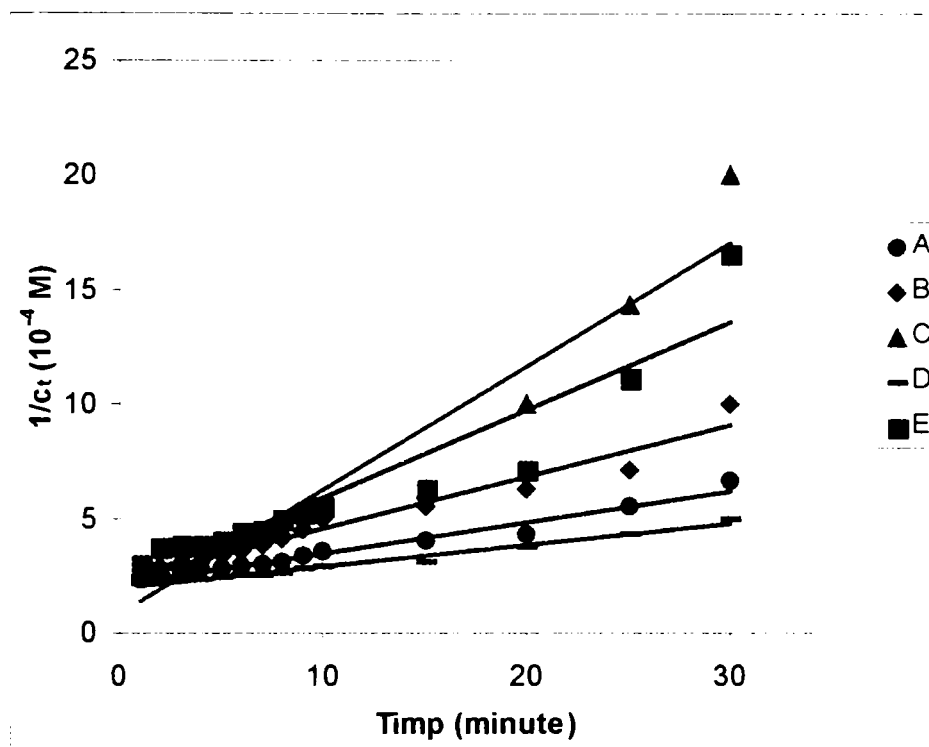


Fig.42. Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu reactiv Fenton; colorant galben reactiv MR125, $C_i = 10^{-4}$ M, $t = 20$ °C, pH = 3, la diferite rapoarte molare colorant:Fe:H₂O₂ :
 A. 1:3,4:7,7; B. 1:3,4:15,4; C. 1:3,4:23,1; D. 1:1,7:15,4; E. 1:5,1:15,4

Ecuțiile dreptelor din fig. 42 sunt următoarele:

A. $y = 0,1355 x + 2,155$	$R^2 = 0,9845$
B. $y = 0,2254 x + 2,3062$	$R^2 = 0,9801$
C. $y = 0,5398 x + 0,8556$	$R^2 = 0,9614$
D. $y = 0,0943 x + 1,9578$	$R^2 = 0,9907$
E. $y = 0,3856 x + 2,0203$	$R^2 = 0,9395$

Tab. 50 Constantele de viteză determinate la oxidarea în soluție apoasă cu reactiv Fenton a colorantului galben reactiv MR – 125 (concentrația inițială) $C_i = 10^{-4}M$, $pH = 3$, $t = 20^\circ C$.

Nr. crt.	Raport molar colorant: Fe(II): H ₂ O ₂	$k_2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \times 10^4$	R^2
1	R 1:3,4:7,7	0,1355	0,9845
2	R 1:3,4:15,4	0,2254	0,9801
3	R 1:3,4:23,1	0,5398	0,9614
4	R 1:1,7:15,4	0,0943	0,9907
5	R 1:5,1:15,4	0,3856	0,9395

R^2 = coeficient de corelare

În cazul colorantului portocaliu reactiv MG 150 rezultatele experimentale sunt prezentate în tabelul 51 și fig. 43 iar constantele de viteză calculate sunt redade în tabelul 52.

Tab.51 Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu reactiv Fenton; colorant portocaliu reactiv MG150, $C_i = 10^{-4}M$, $pH = 3$, $t = 20^\circ C$.

Nr.crt.	Timp (minute)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
Rap.molar reactanți														
Color:Fe(II):H ₂ O ₂	$1/c_t$													
1 1:3,4:15,4	2,08	2,27	2,77	2,94	3,12	3,22	3,3	3,57	3,7	4,0	4,76	5,5	6,25	7,14
2 1:3,4:23,1	2,22	2,63	3,03	3,22	3,57	3,7	3,84	4,34	4,54	4,76	5,5	5,88	8,33	11,1
3 1:3,4:30,8	2,27	2,70	3,03	3,22	3,7	4,0	4,16	4,54	4,76	5,0	5,88	6,6	9,09	14,28
4 1:6,8:23,1	3,57	4,16	5,88	6,25	6,6	7,14	7,69	8,33	11,1	12,5	14,28	16,6	18,1	20,0
5 1:10,2:23,1	4,16	5,88	6,6	10,0	11,1	12,5	14,28	16,6	20,0	25,0	33,3	33,3	50,0	50,0

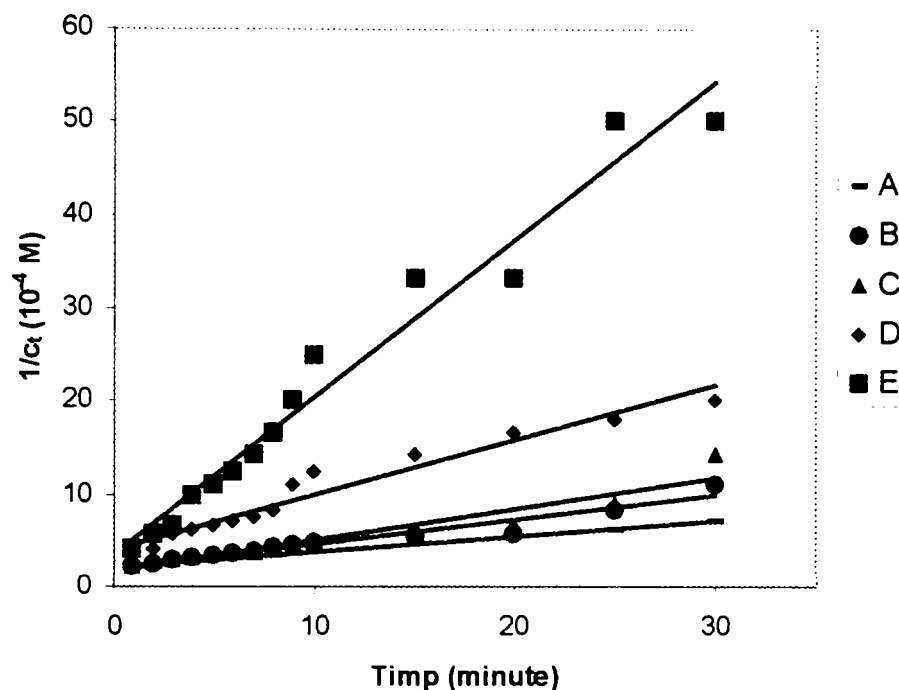


Fig.43. Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu reactiv Fenton; colorant portocaliu reactiv MG150, $C_i = 10^{-4}$ M, $t = 20$ °C, $\text{pH} = 3$, la diferite rapoarte molare colorant:Fe:H₂O₂ :

A. 1:3,4:15,4; B. 1:3,4:23,1; C. 1:3,4:30,8; D. 1:6,8:23,1; E. 1:10,2:23,1

Ecuțiile dreptelor din fig. 43 sunt următoarele:

A. $y = 0,1675 x + 2,172$ $R^2 = 0,9964$

B. $y = 0,2622 x + 2,0498$ $R^2 = 0,9738$

C. $y = 0,3372 x + 1,7426$ $R^2 = 0,9540$

D. $y = 0,5806 x + 4,1335$ $R^2 = 0,9745$

E. $y = 1,696 x + 3,3475$ $R^2 = 0,9830$

Tab. 52. Constantele de viteză determinate la oxidarea în soluție apoasă cu reactiv Fenton a colorantului portocaliu reactiv MG – 150 (concentrația inițială) $C_i = 10^{-4}$ M, $\text{pH} = 3$, $t = 20$ °C.

Nr. crt.	Raport molar Colorant: Fe(II): H ₂ O ₂	$k_2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \times 10^4$	R^2
1	R 1:3,4:15,4	0,1675	0,9964
2	R 1:3,4:23,1	0,2622	0,9738
3	R 1:3,4: 30,8	0,3372	0,9540
4	R 1:6,8:23,1	0,5806	0,9745
5	R 1:10,2:23,1	1,6960	0,9830

R^2 = coeficient de corelare

Pentru soluțiile de colorant albastru direct FFN (B 15) tratate cu reactiv Fenton, rezultatele experimentale sunt prezentate în tab. nr. 53 și fig. 44 iar constantele de viteză calculate sunt redate în tabelul 54.

Tab. 53 Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu reactiv Fenton; colorant albastru direct FFN (B15), $C_i = 10^{-4}M$, $pH = 3$, $t = 20^\circ C$.

Nr. crt.	Timp (minute)													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	25	30
Rap.molar reactanți														
Color:Fe(II):H ₂ O ₂	$1/c_t$													
1 1:3,4:15,4	2,17	2,56	2,77	2,94	3,03	3,57	3,7	3,84	3,92	4,0	4,08	4,16	4,34	5,0
2 1:3,4:30,8	2,85	2,94	3,03	3,44	3,7	3,84	4,0	4,16	4,54	5,0	5,26	5,5	6,6	7,69
3 1:3,4:46,2	3,03	3,33	3,7	3,84	4,16	4,34	4,54	5,26	5,55	6,25	7,14	7,69	9,09	12,5
4 1:6,8:46,2	3,57	3,84	4,16	4,34	5,0	5,5	6,25	6,6	7,69	8,33	9,09	12,5		
5 1:10,2:46,2	4,0	4,54	5,55	6,25	7,14	7,69	8,33	10,0	11,1	12,5	16,6	20,0		

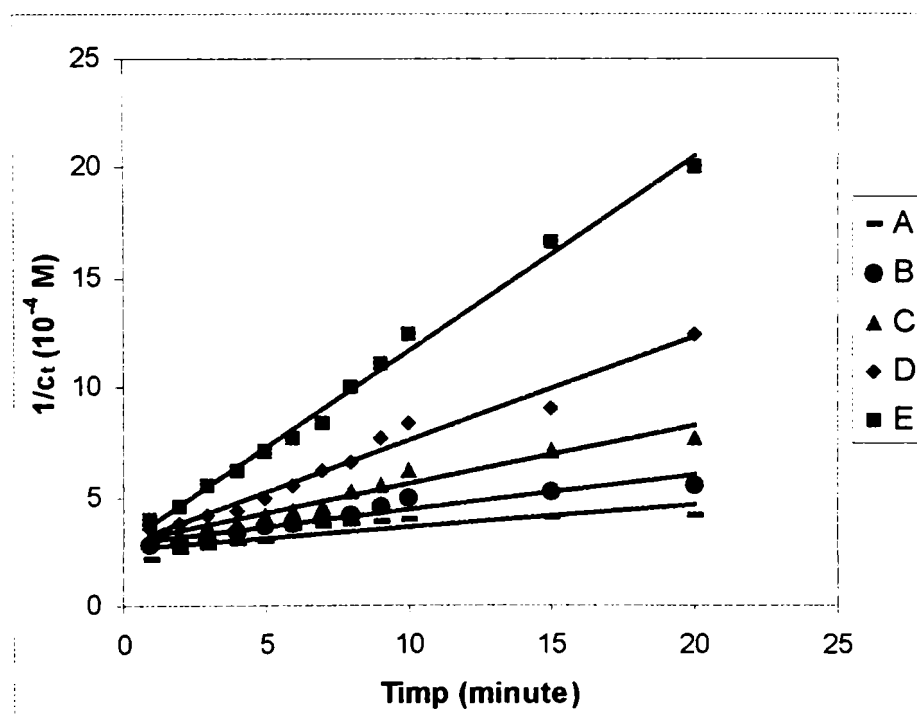


Fig.44. Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu reactiv Fenton; colorant albastru direct FFN(B15), $C_i = 10^{-4} M$, $t = 20^\circ C$, $pH = 3$, la diferite rapoarte molare colorant:Fe:H₂O₂ :
A. 1:3,4:15,4; B. 1:3,4:30,8; C. 1:3,4:46,2; D. 1:6,8:46,2; E. 1:10,2:46,2

Ecuatiile dreptelor din fig. 44 sunt următoarele:

A. $y = 0,1035 x + 2,6186$ $R^2 = 0,8519$

B. $y = 0,1577 x + 2,843$ $R^2 = 0,9561$

C. $y = 0,2656 x + 2,9105$ $R^2 = 0,9782$

D. $y = 0,4714 x + 2,8793$ $R^2 = 0,9869$

E. $y = 0,8837 x + 2,8475$ $R^2 = 0,9960$

Tab. 54 Constantele de viteză determinate la oxidarea în soluție apoasă cu reactiv

Fenton a colorantului albastru direct FFN – B 15 (concentrația inițială) $C_i = 10^{-4}M$, $pH = 3$, $t = 20^\circ C$.

Nr. crt.	Raport molar colorant: Fe(II): H ₂ O ₂	$k_2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \times 10^4$	R^2
1	R 1:3,4:15,4	0,1035	0,8519
2	R 1:3,4:30,8	0,1577	0,9561
3	R 1:3,4:46,2	0,2656	0,9782
4	R 1:6,8:46,2	0,4714	0,9869
5	R 1:10,2:46,2	0,8837	0,9960

R^2 = coeficient de corelare

Forma curbelor de concentrație în funcție de timpul de reacție, prezentate anterior, au evidențiat o desfășurare a procesului asemănătoare pentru toți cei patru coloranți studiați. Procedul se desfășoară mai rapid în primele 8-10 minute de reacție, după care viteza scade, fapt evidențiat de modificarea curbelor de concentrație în raport cu timpul. După cca 25-30 minute are loc stabilizarea sistemelor de reacție analizate.

Rezultatele obținute au arătat faptul că pentru toate sistemele de reacție analizate și prezentate anterior, viteza de reacție este dependentă de raportul reactanților în sistem.

Pentru condiții de reacție identice, viteza de reacție depinde de tipul colorantului aflat în sistem. Astfel, pentru un raport molar al reactanților colorant : Fe(II): H₂O₂ de 1 : 3,4 : 15,4, și concentrația inițială a colorantului $10^{-4}M$, pentru cei patru coloranți roșu reactiv MB(R12), portocaliu reactiv MG 150, galben reactiv MR 125 și albastru direct FFN (B15), s-a înregistrat următoarea dependență:

$$k_{\text{roșuMB R12}} > k_{\text{galben MR 125}} > k_{\text{portocaliu MG 150}} > k_{\text{albastru FFN (B15)}}$$

În cazul utilizării soluțiilor de coloranți cu concentrația inițială de 10^{-3} M, la același raport al reactanților, s-a obținut rezultatele prezentate în tabelul nr. 55 și fig. 45.

Tab.55 Dependența $1/c_t = f(\text{timp})$ pentru soluțiile apoase de coloranți roșu reactiv MB(R12), portocaliu reactiv MG 150, galben reactiv MR 125 și albastru direct FFN (B15), $C_i = 10^{-3}$ M, raport molar al reactanților C : Fe(II) : H₂O₂ 1 : 3,4 : 15,4; pH 3; t = 20°C.

Timp(roșu)	5	10	15	20	25	30
Roșu MB (R12)	1,408	2,083	2,564	2,857	3,703	5,000
Portocaliu MG 150	1,265	1,785	2,222	2,564	2,941	3,571
Galben MR 125	1,204	1,562	1,886	2,222	2,631	3,125
Albastru FFN (B15)	1,162	1,388	1,666	1,851	2,173	2,564

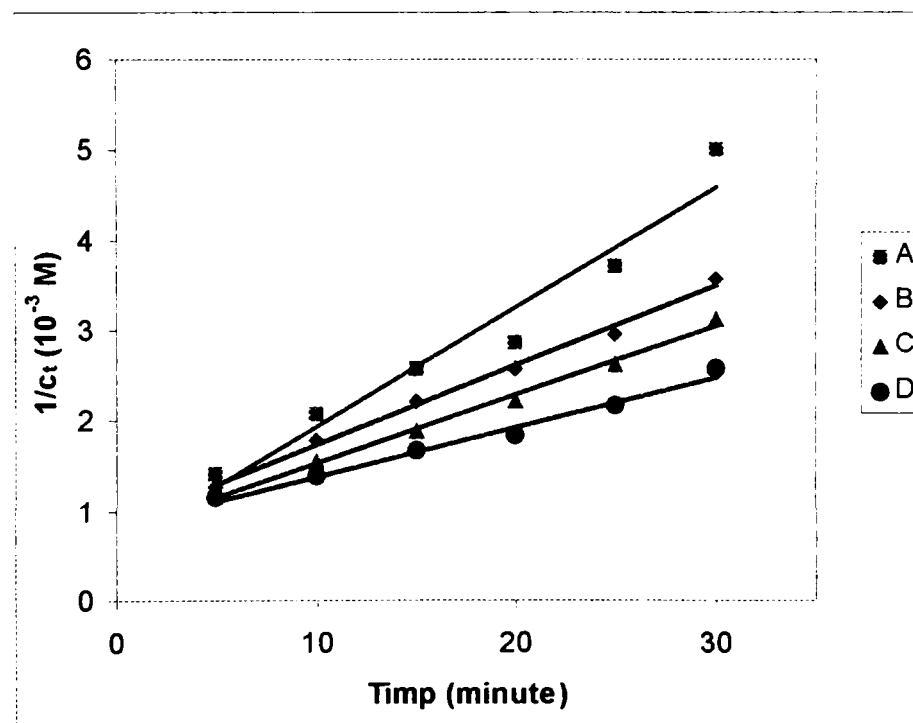


Fig.45. Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu reactiv Fenton a soluțiilor apoase de coloranți reactivi: A. roșu MB(R12); B. portocaliu MG150; C. galben MR125 și D. albastru direct FFN(B15), $C_i = 10^{-3}$ M, t = 20 °C, pH = 3, raport molar colorant:Fe:H₂O₂ : 1:3,4:15,4

Ecuatiile dreptelor din fig. 45 sunt următoarele:

A. $y = 0,1321 x + 0,6245$ $R^2 = 0,9733$

B. $y = 0,0877 x + 0,8573$ $R^2 = 0,9960$

C. $y = 0,0751 x + 0,7902$ $R^2 = 0,9968$

D. $y = 0,0546 x + 0,8457$ $R^2 = 0,9934$

Constantele de viteză calculate pentru cele patru cazuri sunt redată în tabelul 56.

Tab. 56 Constantele de viteză determinate la tratarea cu reactiv Fenton a soluțiilor de colorant roșu reactiv MB(R12), portocaliu reactiv MG 150, galben reactiv MR 125 și albastru direct FFN (B15), cu concentrația inițială 10^{-3} M; raport reactanți 1 : 3,4 : 15,4; pH = 3; t = 20°C.

Nr. crt.	Colorant	$k \text{ mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot 10^3$	R^2
1	Roșu MB (R12)	0,1321	0,9733
2	Portocaliu MG 150	0,0877	0,9960
3	Galben MR 125	0,0751	0,9968
4	Albastru FFN (B15)	0,0546	0,9934

R^2 - coeficient de corelare

Astfel pentru cei patru coloranți s-a înregistrat următoarea dependență:

$$k_{\text{roșuMB R12}} > k_{\text{portocaliu MG 150}} > k_{\text{galben MR 125}} > k_{\text{albastru FFN (B15)}}$$

Un alt set de experimente s-a efectuat utilizând ozonul la tratarea soluțiilor apoase de coloranți studiați.

Rezultatele experimentale obținute la tratarea cu ozon a soluțiilor de colorant roșu reactiv MB (R 12) sunt prezentate în tab. 57, 58 și fig. 46, 47.

Tab. 57 Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant roșu reactiv MB(R12),

$C_i = 10^{-4}$ M, t = 20°C, debit de ozon 10^{-4} M/l.min, la pH = 6 și pH = 9.

Nr.crt.	Timp (minute)						
	1	2	3	4	5	6	7
	$1/c_t$						
1. (pH=6)	1,49	2,50	3,12	4,54	5,55	12,5	50,0
2. (pH=9)	4,0	10,0	16,6	33,3			

Tab. 58 Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant roșu reactiv MB(R12), $C_i = 10^{-3}M$, $t = 20^\circ C$, debit de ozon $10^{-4} M/l.min$, la $pH = 6$ și $pH = 9$.

Nr.crt.	Timp (minute)							
	1	5	10	15	20	30	40	50
	$1/c_t$							
1. (pH=6)	1,14	1,26	1,40	1,53	1,66	2,0	2,94	3,70
2. (pH=9)	1,56	2,08	2,56	6,66	14,28	20,0	50,0	

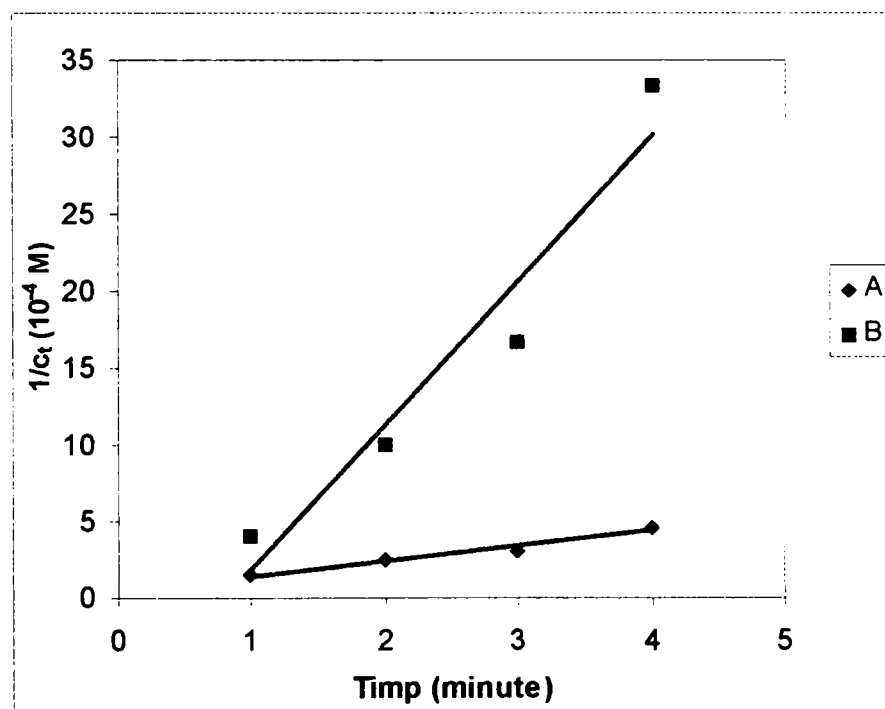


Fig.46. Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant roșu reactiv MB(R12), $C_i = 10^{-4} M$, $t = 20^\circ C$, la: $pH=6$ (A) și $pH=9$ (B)

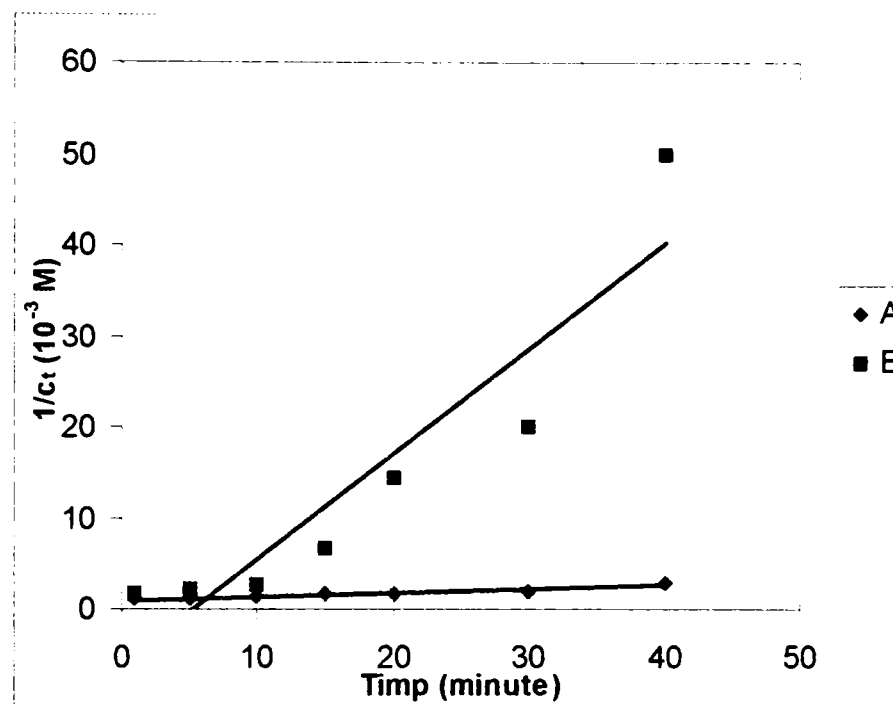


Fig.47. Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant roșu reactiv MB(R12), $C_i = 10^{-3}$ M, $t = 20$ °C, la: pH=6 (A) și pH=9 (B)

Utilizând un program de calcul de regresie liniară s-au stabilit ecuațiile dreptelor prezentate în fig. 46 și 47.

Ecuațiile dreptelor din fig. 46 sunt următoarele:

$$A. y = 0,977 x + 0,47 \quad R^2 = 0,9883$$

$$B. y = 9,45 x - 7,65 \quad R^2 = 0,9648$$

Ecuațiile dreptelor din fig. 47 sunt următoarele:

$$A. y = 0,0422 x + 0,9742 \quad R^2 = 0,9577$$

$$B. y = 1,1591 x - 6,1592 \quad R^2 = 0,9268$$

Astfel în tab. 59 sunt prezentate constantele de viteză stabilite la tratarea cu ozon a unei soluții apoase cu colorant roșu reactiv MB(R12), concentrația inițială de 10^{-4} M. Se constată că viteza de reacție este mult mai mare atunci când reacția se desfășoară în mediu alcalin (pH = 9), fapt datorat desfășurării procesului preponderent printr-un mecanism radicalic.

Tab. 59 Constantele de viteză determinate la oxidarea cu ozon în soluție apoasă a colorantului roșu reactiv MB – R 12.

Nr. crt.	Condiții de reacție	$k_2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	R^2
1	$C_i = 10^{-4} \text{ M}$; pH = 6; t = 20°C Q = 10^{-4} M/l min	$0,977 \times 10^4$	0,9883
2	$C_i = 10^{-4} \text{ M}$; pH = 9; t = 20°C Q = 10^{-4} M/l min	$9,45 \times 10^4$	0,9648
3	$C_i = 10^{-3} \text{ M}$; pH = 6; t = 20°C Q = 10^{-4} M/l min	$0,0422 \times 10^3$	0,9577
4	$C_i = 10^{-3} \text{ M}$; pH = 9; t = 20°C Q = 10^{-4} M/l min	$1,1591 \times 10^3$	0,9268

C_i = concentrația inițială colorant

Q = debit de ozon

În condiții de pH acid (pH = 6), viteza de desfășurare a procesului este mai mică, fapt evidențiat de valoarea constantei de viteză $k = 0,977 \cdot 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ (procesul decurge în principal prin reacția directă a ozonului).

În situația utilizării soluțiilor de lucru cu concentrația inițială a colorantului de 10^{-3} M , în aceleași condiții de desfășurare a experimentelor, s-au înregistrat constante de viteze mai mici decât în cazul anterior, atât la pH = 6 cât și la pH = 9. Procesul însă și de această dată este mai rapid în condiții de pH alcalin. Măsurarea pH-ului mediului de reacție după un timp de contact de 30 min. a indicat o scădere a acestui indicator la pH = 8,2.

Pentru soluțiile de colorant albastru direct FFN (B15), tratate cu ozon, rezultatele experimentale sunt prezentate în tab. 60, 61 și fig. 48, 49.

Tab. 60 Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant albastru direct FFN (B15), $C_i = 10^{-4} \text{ M}$, t = 20°C, debit de ozon 10^{-4} M/l.min , la pH = 6 și pH = 9.

Nr.crt.	Timp (minute)									
	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	6	7
	$1/c_t$									
1. (pH=6)	3,33	4,34	6,25	7,69	10,0	11,1	14,28	20,0	33,3	100,0
2. (pH=9)	5,55	11,1	16,6	25,0	33,3	50,0	50,0			

Tab. 61 Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant albastru direct FFN (B15), $C_i = 10^{-3} M$, $t = 20^\circ C$, debit de ozon $10^{-4} M/l.min$, la $pH = 6$ și $pH = 9$.

Nr.crt.	Timp (minute)						
	1	5	10	15	20	25	30
	$1/c_t$						
1. (pH=6)	1,66	2,0	2,22	2,85	3,84	5,26	9,09
2. (pH=9)	2,0	2,56	3,57	5,26	8,33	10,0	12,5

Prin calcul de regresie liniară s-au obținut ecuațiile dreptelor din fig. 48 și 49.

Ecuțiile dreptelor din fig. 48 sunt următoarele:

A. $y = 3,58 x - 0,808$ $R^2 = 0,99914$

B. $y = 16,275 x - 13,3232$ $R^2 = 0,9822$

Ecuțiile dreptelor din fig. 49 sunt următoarele:

A. $y = 0,2235 x + 0,4607$ $R^2 = 0,9007$

B. $y = 0,3747 x + 0,6428$ $R^2 = 0,9841$

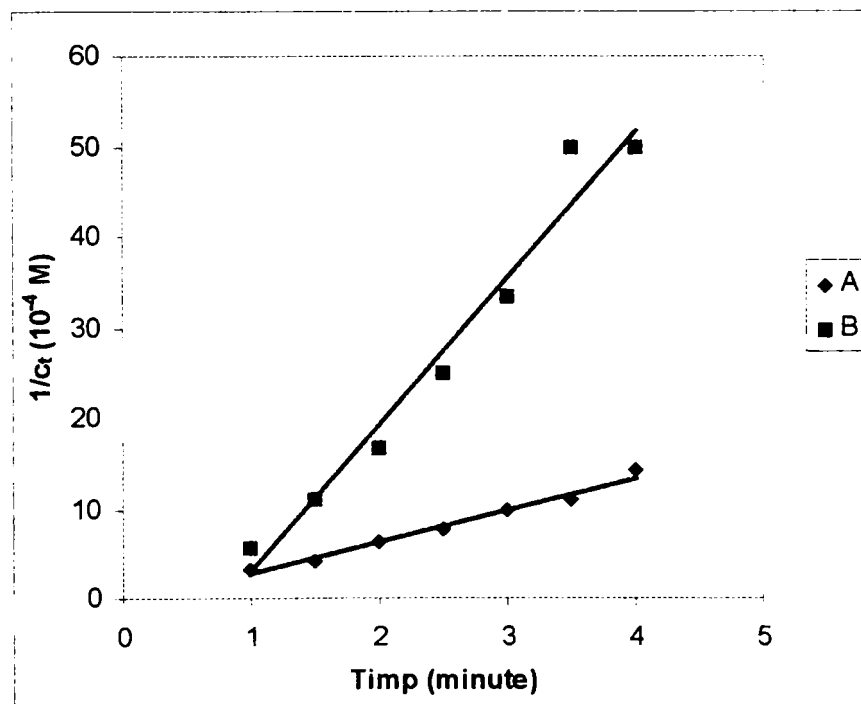


Fig.48. Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant albastru direct FFN(B15), $C_i = 10^{-4} M$, $t = 20^\circ C$, la: $pH=6$ (A) și $pH=9$ (B)

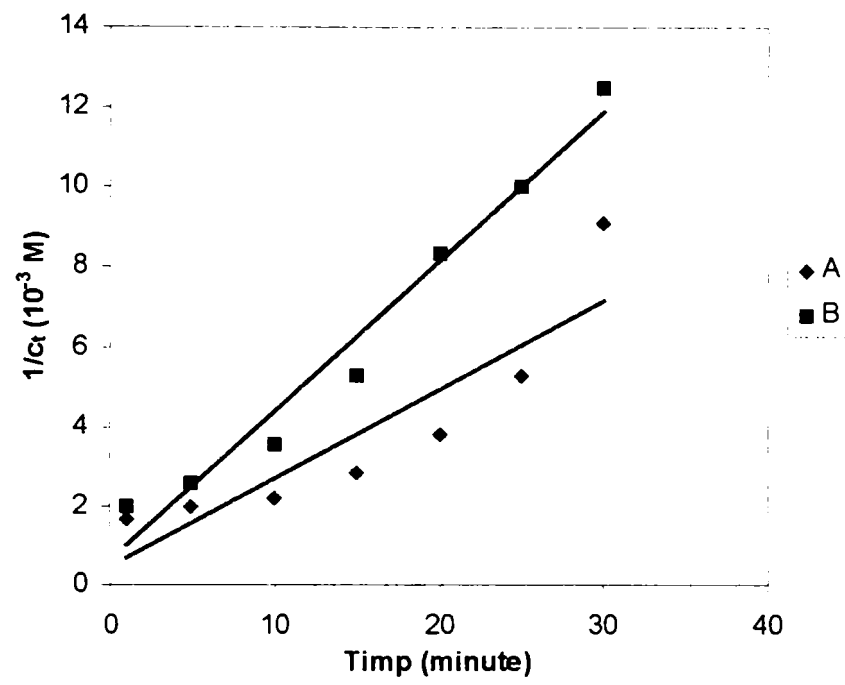


Fig.49. Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant albastru direct FFN(B15), $C_i = 10^{-3}$ M, $t = 20$ °C, la: pH=6 (A) și pH=9 (B)

În tab. 62 sunt redate constantele de viteză stabilite la tratarea cu ozon a soluțiilor de colorant albastru direct FFN (B 15).

Valoarea constantei de viteză pentru reacția desfășurată în mediu alcalin este cu un ordin de mărime mai mare decât cea stabilită în mediu de reacție acid (pH = 6).

Tab. 62. Constantele de viteză determinate la oxidarea cu ozon în soluție apoasă a colorantului albastru direct FFN – B 15.

Nr.crt.	Condiții de reacție	$k_2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	R^2
1	$C_i = 10^{-4}$ M; pH = 6; $t = 20^\circ\text{C}$ $Q = 10^{-4}$ M/l min	$3,58 \times 10^4$	0,9914
2	$C_i = 10^{-4}$ M; pH = 9; $t = 20^\circ\text{C}$ $Q = 10^{-4}$ M/l min	$16,275 \times 10^4$	0,9822
3	$C_i = 10^{-3}$ M; pH = 6; $t = 20^\circ\text{C}$ $Q = 10^{-4}$ M/l min	$0,2235 \times 10^3$	0,9007
4	$C_i = 10^{-3}$ M; pH = 9; $t = 20^\circ\text{C}$ $Q = 10^{-4}$ M/l min	$0,3747 \times 10^3$	0,9841

C_i = concentrația inițială colorant; Q = debit de ozon

De asemenea la utilizarea soluțiilor de lucru cu concentrația inițială a colorantului de $10^{-3}M$, în aceleași condiții de experimentare s-au obținut constante de viteză mai mici, procesul fiind mai rapid atunci când are loc în condiții de pH alcalin (pH = 9).

În cazul soluțiilor cu colorant galben reactiv MR 125 la tratarea cu ozon s-au obținut rezultatele experimentale prezentate în tab. 63, 64 și fig. 50, 51.

Tab. 63 Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant galben reactiv MR125, $C_i = 10^{-4}M$, $t = 20^\circ C$, debit de ozon $10^{-4} M/l.min$, la pH = 6 și pH = 9.

Nr.crt.	Timp (minute)									
	0,5	1	1,5	2	3	4	5	6	7	
	$1/c_t$									
1. (pH=6)	1,11	1,23	1,38	1,51	1,72	1,92	2,04	2,32	2,50	
2. (pH=9)	1,61	2,56	3,70	5,55	8,33	10,26				

Tab. 64 Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant galben reactiv MR125, $C_i = 10^{-3}M$, $t = 20^\circ C$, debit de ozon $10^{-4} M/l.min$, la pH = 6 și pH = 9.

Nr.crt.	Timp (minute)							
	1	3	5	10	15	20	25	
	$1/c_t$							
1. (pH=6)	1,20	1,25	1,28	1,78	2,50	3,12	3,70	
2. (pH=9)	1,38	1,85	2,22	4,16	10,0	16,66	25,0	

Utilizând un program de calcul de regresie liniară s-au stabilit ecuațiile dreptelor prezentate în fig. 50 și 51.

Ecuțiile dreptelor din fig. 50 sunt următoarele:

A. $y = 0,2324 x + 1,0136$ $R^2 = 0,9971$

B. $y = 2,5912 x + 0,1526$ $R^2 = 0,9960$

Ecuțiile dreptelor din fig. 51 sunt următoarele:

A. $y = 0,1098 x + 0,8793$ $R^2 = 0,9904$

B. $y = 0,9643 x - 2,1389$ $R^2 = 0,9648$

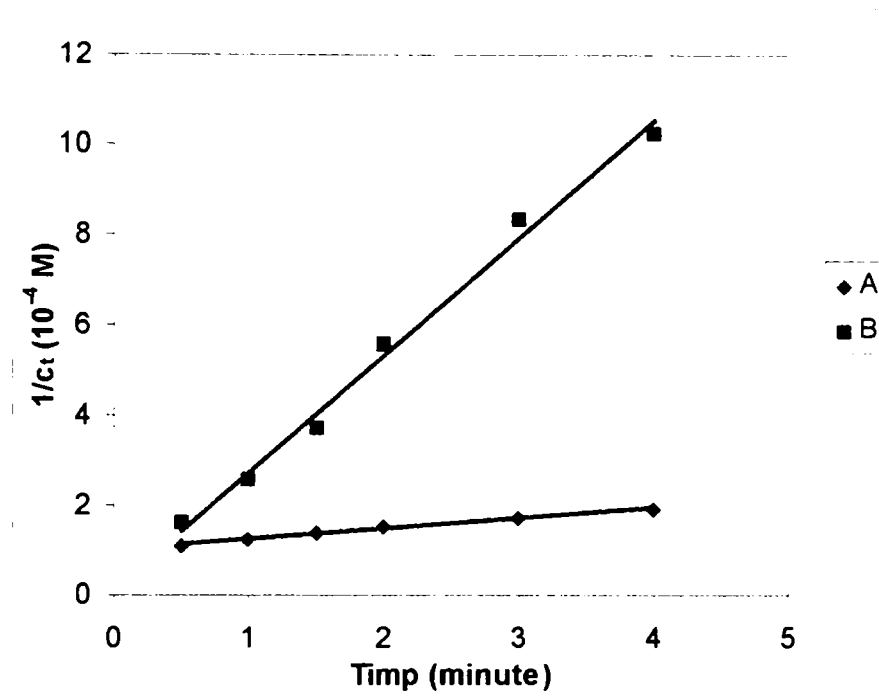


Fig.50. Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant galben reactiv MR125, $C_i = 10^{-4}$ M, $t = 20$ °C, la: pH=6 (A) și pH=9 (B)

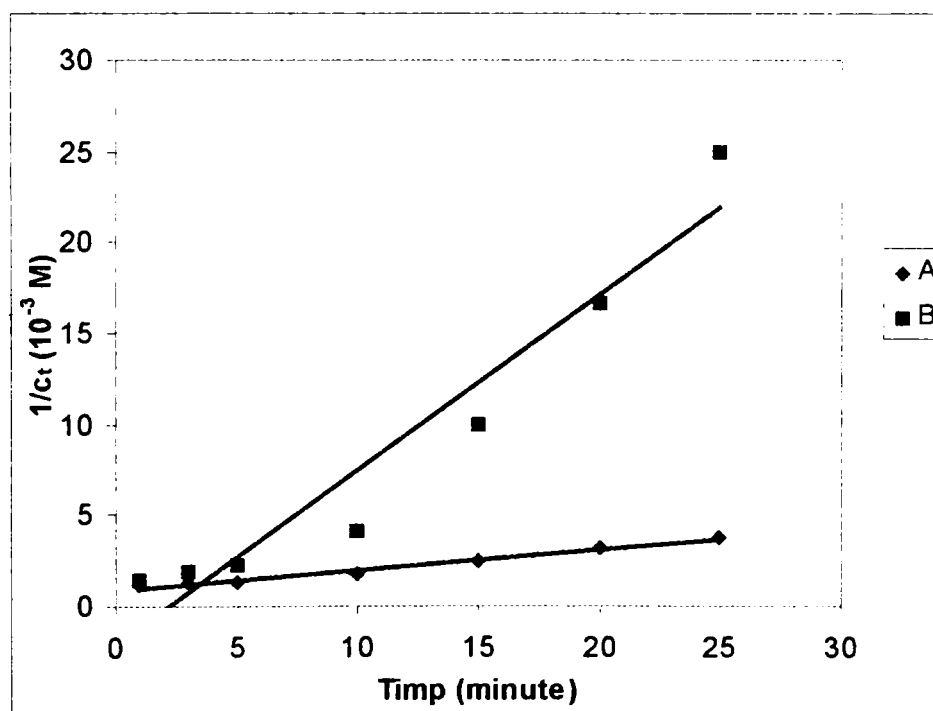


Fig.51. Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant galben reactiv MR125, $C_i = 10^{-3}$ M, $t = 20$ °C, la: pH=6 (A) și pH=9 (B)

Datele prezentate în tabelul 65 caracterizează comportarea din punct de vedere cinetic a soluțiilor apoase cu colorant galben reactiv MR 125 la tratarea cu ozon. Se remarcă faptul că reacția este mai rapidă în condiții de pH alcalin, situație în care valorile constantelor de viteză sunt cu un ordin de mărime peste valorile înregistrate în condiții de desfășurare a procesului la pH acid (pH = 6).

Tab. 65 Constantele de viteză determinate la oxidarea cu ozon în soluție apoasă a colorantului galben reactiv MR – 125.

Nr. crt.	Condiții de reacție	$k_2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	R^2
1	$C_i = 10^{-4} \text{ M}$; pH = 6; t = 20°C Q = 10^{-4} M/l min	$0,2324 \times 10^4$	0,9971
2	$C_i = 10^{-4} \text{ M}$; pH = 9; t = 20°C Q = 10^{-4} M/l min	$2,5912 \times 10^4$	0,9960
3	$C_i = 10^{-3} \text{ M}$; pH = 6; t = 20°C Q = 10^{-4} M/l min	$0,1098 \times 10^3$	0,9904
4	$C_i = 10^{-3} \text{ M}$; pH = 9; t = 20°C Q = 10^{-4} M/l min	$0,9643 \times 10^3$	0,9648

C_i = concentrația inițială colorant

Q = debit de ozon

Rezultatele experimentale obținute la tratarea cu ozon a soluțiilor de colorant portocaliu reactiv MG 150 sunt prezentate în tab. 66, 67 și fig. 52, 53.

Tab. 66 Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant portocaliu reactiv MG 150, $C_i = 10^{-4} \text{ M}$, t = 20°C, debit de ozon 10^{-4} M/l.min , la pH = 6 și pH = 9.

Nr.crt.	Timp (minute)									
	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4	5	7	9
	$1/c_t$									
1. (pH=6)	1,69	1,81	1,88	2,38	2,63	3,33	3,84	5,88	14,28	50,0
2. (pH=9)	3,03	4,0	6,66	14,28	20,0	50,0				

Tab. 67 Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant portocaliu reactiv MG 150, $C_i = 10^{-3} M$, $t = 20^\circ C$, debit de ozon $10^{-4} M/l.min$, la $pH = 6$ și $pH = 9$.

Nr.crt.	Timp (minute)									
	5	10	15	20	25	30	35	40	60	
	$1/c_t$									
1. (pH=6)	1,28	1,49	1,81	2,04	2,50	2,63	2,94	4,16	4,54	
2. (pH=9)	2,38	4,16	6,25	9,09	12,5	18,18	33,3	50,0	110,0	

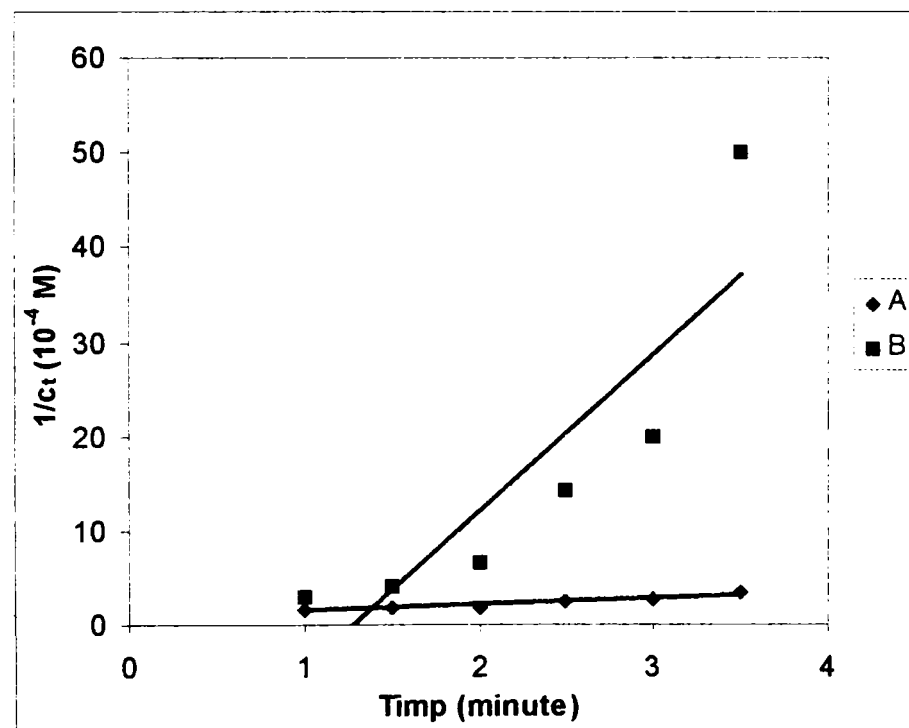


Fig.52. Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant portocaliu reactiv MG150, $C_i = 10^{-4} M$, $t = 20^\circ C$, la: $pH=6$ (A) și $pH=9$ (B)

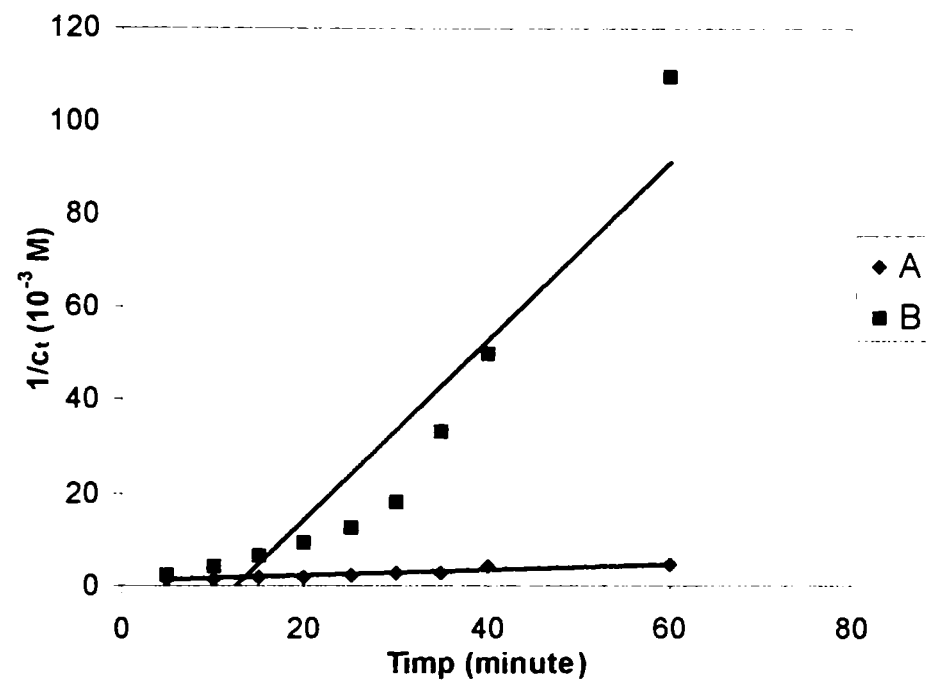


Fig.53. Dependența $1/c_t$ în funcție de timp la tratarea cu ozon; colorant portocaliu reactiv MG150, $C_i = 10^{-3}$ M, $t = 20$ °C, la: pH=6 (A) și pH=9 (B)

Au fost stabilite prin calcul de regresie liniară ecuațiile dreptelor din fig. 52 și 53.

Ecuțiile dreptelor din fig. 52 sunt următoarele:

$$A. y = 0,6377 x + 0,8518 \quad R^2 = 0,9518$$

$$B. y = 16,5983 x - 21,0178 \quad R^2 = 0,8751$$

Ecuțiile dreptelor din fig. 53 sunt următoarele:

$$A. y = 0,0646 x + 0,8758 \quad R^2 = 0,9685$$

$$B. y = 1,9114 x - 23,6525 \quad R^2 = 0,9344$$

Constantele de viteză stabilite la tratarea cu ozon a soluțiilor de colorant portocaliu reactiv MG 150 sunt redată în tab. 68

Tab. 68 Constantele de viteză determinate la oxidarea cu ozon în soluție apoasă a colorantului portocaliu reactiv MG – 150.

Nr. crt.	Condiții de reacție	$k_2 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	R^2
1	2	3	4
1	$C_i = 10^{-4} \text{ M}$; pH = 6; t = 20°C Q = 10^{-4} M/l min	$0,6377 \times 10^4$	0,9518
2	$C_i = 10^{-4} \text{ M}$; pH = 9; t = 20°C Q = 10^{-4} M/l min	$16,5983 \times 10^4$	0,8751
3	$C_i = 10^{-3} \text{ M}$; pH = 6; t = 20°C Q = 10^{-4} M/l min	$0,0646 \times 10^3$	0,9685
4	$C_i = 10^{-3} \text{ M}$; pH = 9; t = 20°C Q = 10^{-4} M/l min	$1,9114 \times 10^3$	0,9344

C_i = concentrația inițială colorant;

Q = debit de ozon

În concluzie, rezultatele obținute au arătat faptul că pentru toate sistemele de reacție analizate și prezentate anterior, în aceleași condiții de experimentare, viteza de reacție depinde de pH-ul sistemului. Viteza de desfășurare a procesului este mai mare în condiții de pH alcalin (pH = 9), și mai mică, uneori chiar cu un ordin de mărime în condiții de pH acid (pH = 6).

De asemenea viteza de reacție este influențată și de concentrația inițială a colorantului în sistemul de reacție. În plus viteza de reacție depinde și de tipul colorantului aflat în sistem, în aceleași condiții de experimentare date. Astfel la un debit constant de ozon $Q = 10^{-4} \text{ M/l} \cdot \text{min}$ și concentrația inițială a colorantului în soluție de 10^{-4} M , pH = 6, pentru cei patru coloranți studiați, s-a înregistrat următoarea dependență:

$$k_{\text{albastru FFN (B15)}} > k_{\text{roșu MB R12}} > k_{\text{portocaliu MG 150}} > k_{\text{galben MR 125}}$$

Utilizând aceleași condiții de experimentare dar modificând valoarea pH-ului la pH = 9, s-a obținut următoarea dependență:

$$k_{\text{portocaliu MG 150}} > k_{\text{albastru FFN (B15)}} > k_{\text{roșu MB R12}} > k_{\text{galben MR 125}}$$

La utilizarea aceluiași debit de ozon dar a unor soluții de coloranți cu concentrația inițială de 10^{-3} M, la pH = 6, pentru cei patru coloranți studiați s-a înregistrat următoarea dependență:

$$k_{\text{albastru FFN (B15)}} > k_{\text{galben MR 125}} > k_{\text{portocaliu MG 150}} > k_{\text{roșu MB R12}}$$

Utilizând aceleași condiții de experimentare dar modificând valoarea pH-ului la pH = 9 s-a obținut următoarea dependență:

$$k_{\text{portocaliu MG 150}} > k_{\text{roșu MB R12}} > k_{\text{galben MR 125}} > k_{\text{albastru FFN (B15)}}$$

Astfel în concluzie se poate afirma că oxidarea în soluții apoase cu reactiv Fenton și ozon a coloranților reactivi roșu MB (R12), portocaliu MG 150, galben MR 125 și albastru direct FFN(B15), prezintă sisteme de reacție complexe.

Studiul cinetic efectuat a evidențiat faptul că aceste sisteme sunt caracterizate printr-o cinetică de ordinul doi(II).

Au fost calculate constantele de viteză în diferite condiții de experimentare, pentru cele două sisteme de reacție. A rezultat pentru toate cazurile studiate că viteza de derulare a proceselor de oxidare cu reactiv Fenton și ozon este dependentă de raportul reactanților în sistem, timpul de contact, concentrația inițială a colorantului și pH-ul de lucru.

În aceeași măsură eficiența procesului de oxidare depinde și de tipul colorantului supus tratării.

Din datele cinetice obținute rezultă timpi rezonabili de desfășurare a proceselor de eliminare prin oxidare cu reactiv Fenton și ozon a coloranților studiați, din soluții apoase (5-40 minute), cu randamente de până la 95-98% în eliminarea culorii.

8.3. Concluzii

1. Oxidarea în soluții apoase cu reactiv Fenton și ozon a coloranților reactivi roșu MB (R12), portocaliu MG 150, galben MR 125 și albastru direct FFN (B 15) prezintă sisteme de reacție complexe.

2. Studiul cinetic efectuat a evidențiat faptul că aceste sisteme sunt caracterizate printr-o cinetică de ordinul doi (II)

3. Au fost calculate constantele de viteză în diferite condiții de experimentare pentru toate sistemele de reacție analizate, viteza procesului este dependentă de raportul reactanților în sistem.

4. Viteza de reacție depinde de pH-ul sistemului și este mai mare la pH alcalin ($\text{pH} = 9$) decât la pH acid în cazul ozonului, în timp ce pentru sistemele Fenton este necesar un pH acid ($\text{pH} = 3$)

5. În aceeași măsură eficiența procesului de oxidare depinde și de tipul colorantului supus tratării.

6. Timpul de desfășurare a proceselor de eliminare prin oxidare cu reactiv Fenton și ozon a coloranților studiați este de 5-40 minute iar randamentele de eliminare a culorii sunt de 95-98%.

9. STUDII ASUPRA APELOR TRATATE CU REACTIV FENTON ȘI OZON

9.1. Studii chimice. Analiza compușilor anorganici, amoniac și azotat rezultați prin tratarea soluțiilor de coloranți azoici reactivi roșu MB(R 12), portocaliu MG 150, galben MR 125 și albastru direct FFN(B15) cu ozon și reactiv Fenton

După tratarea cu reactiv Fenton și ozon și decolorarea soluțiilor sintetice de coloranți azoici și a apelor reziduale testate, s-a cercetat dacă probele conțin sau nu compuși anorganici cum sunt amoniacul și azotatul. Acești compuși ar putea rezulta din azotul organic conținut în molecula colorantului, prin mineralizarea acestuia în urma oxidării cu ozon sau reactiv Fenton, proces care este menționat în literatură pentru alte clase de compuși organici cu azot ca de exemplu unele erbicide /129,130,131/.

Prezența azotatului este un indiciu al mineralizării azotului până la etapa finală, azotatul fiind produsul final al oxidării azotului organic atât în procesele chimice cât și biochimice. Prezența amoniacului indică o etapă intermediară în mineralizarea azotului. Existența celor două specii azotat și amoniac indică un proces de mineralizare a azotului organic dar acesta nu a ajuns până la etapa finală.

9.1.1. Modul de lucru

În probele de ape tratate conținutul de oxidant rezidual a fost eliminat cu sulfat de sodiu, apoi s-a determinat conținutul de amoniac și azotat. În acest scop pH-ul probelor a fost corectat la valoarea pH = 7, după caz cu soluție 0,1 N de hidroxid de sodiu respectiv soluție 0,1 N de acid sulfuric.

Amoniacul a fost determinat prin metoda cu reactiv Nessler (tetraiodomercuriatul de potasiu alcalin). Metoda de analiză este spectrofotometrică. În prezența azotului amoniacal, reactivul Nessler este descompus cu formarea iodurii amido-oxi-dimercurice de culoare galbenă portocalie sau roșie a cărei intensitate de colorație se măsoară fotometric.

Măsurarea absorbanțelor probelor s-a efectuat la $\lambda = 440$ nm, utilizându-se cuve de 1 cm și un spectrofotometru tip Jasco V 530. Pentru probele de ape colorate, înainte de efectuarea determinării s-a procedat la eliminarea culorii reziduale prin decolorare pe cărbune activ.

Pentru determinarea azotatului s-a utilizat metoda cu acid fenoldisulfonic. Aceasta este tot o metodă de analiză spectrofotometrică bazată pe reacția dintre azotat și acidul fenoldisulfonic cu formarea derivatului nitrofenolsulfonic de culoare galbenă.

Măsurarea absorbanțelor probelor s-a efectuat la $\lambda = 480$ nm utilizându-se cuve de 1 cm și un spectrofotometru tip Jasco V 530. Pentru probele de ape colorate, înainte de efectuarea determinării s-a procedat la eliminarea culorii reziduale prin decolorare cu suspensie de hidroxid de aluminiu și filtrare.

9.1.2. Date experimentale

În cazul soluțiilor de coloranți tratate cu ozon indiferent de pH-ul la care s-a lucrat 6 sau 9 s-a identificat prezența celor doi compuși anorganici ai azotului: amoniac și azotat, rezultatele experimentate fiind prezentate în tabelul 69.

Tab. 69 Conținutul de azotat și amoniac în apele tratate cu ozon.

Colorant, azot organic mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	Azot conținut în NO ₃ ⁻ , mg/l	NH ₃ mg/l	Azot conținut în NH ₃ , mg/l
1	2	3	4	5
Galben reactiv 10 ⁻⁴ M 11,2 mg/l pH = 6 pH = 9	40 15	9,0 3,4	2,0 2,5	1,6 2,0
Galben reactiv 10 ⁻³ M 112 mg/l pH = 6 pH = 9	80 20	18,1 4,5	5,0 5,0	4,1 4,1
Portocaliu reactiv 10 ⁻⁴ M 9,8 mg/l pH=6 pH = 9	30 15	6,7 3,4	1,5 5,0	1,2 4,1

Tab. 69 continuare

1	2	3	4	5
Portocaliu reactiv $10^{-3}M$ 9,8 mg/l pH = 6 pH = 9	65 20	14,7 4,5	3,0 10	2,4 8,2
Roșu reactiv $C = 10^{-4} M$ 9,8 mg/l pH = 6 pH = 9	25 15	5,6 3,4	2,0 6,0	1,65 4,9
Albastru direct $10^{-4}M$ 8,4 mg/l pH = 6 pH = 9	15 10	3,4 2,2	5,0 7,0	4,1 5,7
Apă reziduală I 45 mg/l pH = 6 pH = 9	45 30	10,1 6,7	10,0 12,5	8,2 10,3

De exemplu pentru soluția de colorant galben reactiv $10^{-4} M$, care conține 11,2 mg/l azot organic, după oxidare cu ozon (debit $10^{-4} M/l.min$), timp de 40 minute la pH = 6 cantitatea de azot anorganic rezultată sub formă de amoniac și azotat a fost de 9,6 mg/l ceea ce reprezintă 85,7% din azotul organic inițial. Cum azotul care nu aparține ciclului triazinic reprezintă 62,5% din toată cantitatea de azot inițială, este evident că cel puțin parțial inelul triazinic a fost desfăcut. Pentru soluții cu pH = 9, azotul anorganic rezultat a reprezentat doar 48,7% din cel inițial. Mărirea concentrației de colorant la $10^{-3} M$ a avut ca efect dublarea concentrației în cei doi compuși anorganici pentru oxidarea soluțiilor cu pH = 6 și creșterea cu 62,8% pentru soluțiile cu pH = 9 după același timp de contact de 40 minute.

Pentru colorantul portocaliu reactiv MG 150, 10^{-4} M care conține 9,8 mg/l azot organic s-au regăsit după ozonizare 7,98 mg/l azot anorganic, adică 81% din cel teoretic. În acest caz, din cele 9,8 mg/l azot organic, azotul corespunzător ciclului triazinic (4,2 mg) reprezintă 42,8%. Concluzia este că și în acest caz, cel puțin parțial ciclul triazinic a fost oxidat. Rezultate asemănătoare s-au obținut și pentru soluțiile de colorant roșu reactiv MB (R 12), și albastru direct FFN (B 15).

Și în cazul probei de apă reziduală I s-au identificat după ozonizare anumite cantități de compuși anorganici rezultați din mineralizarea azotului organic. Din cele 45 mg/l azot organic inițial, s-au identificat 9,0 mg/l azot mineral după ozonizare timp de 40 minute la pH = 6 și 18,3 mg/l prin ozonizarea la pH = 9.

Prezența compușilor anorganici ai azotului a fost identificată și în cazul probelor de ape cu coloranți azoici tratate cu reactiv Fenton (raport molar colorant : Fe (II): H₂O₂ de 1:3,4:15,4 la pH = 3). Pentru aceste probe cantitățile au fost apropiate de cele obținute în cazul ozonului de exemplu pentru soluțiile de colorant galben reactiv MR 125, 10^{-4} M, sau mai mici pentru portocaliu reactiv MG 150 și roșu reactiv MB (R 12), 10^{-4} M, în ambele cazuri valorile obținute pentru azotul mineralizat sunt mai mari decât cele rezultate din oxidarea doar a azotului exociclic tab. 70.

Tab.70 Conținutul de azotat și amoniac în apele tratate cu reactiv Fenton..

Colorant, azot organic mg/l	NO ₃ ⁻ mg/l	Azot conținut în NO ₃ ⁻ , mg/l	NH ₃ mg/l	Azot conținut în NH ₃ , mg/l
1	2	3	4	5
Portocaliu reactiv 10^{-4} M 9,8 mg/l pH = 3	6,5	1,5	5,0	4,1
Galben reactiv C= 10^{-4} M 11,2 mg/l pH = 3	25	5,6	5,0	4,1
Galben reactiv C= 10^{-3} M 112 mg/l pH = 3	40	9,0	75	61,5

Tab. 70 continuare

1	2	3	4	5
Roșu reactiv 10^{-4} M 9,8 mg/l pH=3	7,5	1,7	5,0	4,1
Roșu reactiv 10^{-3} M 98 mg/l pH = 3	78	17,6	75	61,5
Albastru direct 10^{-4} M 8,4 mg/l pH = 3	17	3,8	4,6	3,7
Apă reziduală I. 45 mg/l pH = 3	50	11,3	12	9,8

În cazul soluțiilor de colorant roșu reactiv MB(R 12) 10^{-3} M au rezultat cantități de amoniac și azotat mai mari decât la ozonizare 79,1 mg/l la tratare cu reactiv Fenton comparativ cu 25,7 mg/l la ozonizare. Acest rezultat este din nou o dovadă a mineralizării cel puțin parțiale a ciclului triazinic din coloranții reactivi la tratarea cu reactiv Fenton. Și în cazul probei de apă reziduală I tratată cu reactiv Fenton s-au identificat produșii de mineralizare menționați; din cele 45 mg/l azot organic inițial, prin oxidare la pH = 6 au rezultat 21,1 mg/l azot anorganic.

Astfel pe baza studiului efectuat se poate afirma că:

- din analiza soluțiilor de coloranți tratate cu reactiv Fenton și ozon, au rezultat ca produși de reacție amoniac și azotat ceea ce indică o mineralizare a azotului organic conținut în moleculele de coloranți.
- din bilanțul azotului organic din moleculele coloranților și a compușilor anorganici ai azotului obținuți la tratarea cu ozon și reactiv Fenton a soluțiilor de coloranți studiați, a rezultat mineralizarea

grupării cromofore „azo”, asociată cu dispariția culorii și desfacerea cel puțin parțial a ciclului triazinic.

- distribuția speciilor anorganice amoniac și azotat este dependentă de tipul oxidantului utilizat, precum și de conținutul de azot organic al colorantului supus tratării.

9.2. Studii spectrofotometrice UV a soluțiilor de coloranți azoici tratate cu ozon și reactiv Fenton

Spectrele UV-VIS ale compușilor organici dau informații doar în legătură cu structura electronică globală a moleculelor. Aceste spectre sunt date de compușii care conțin în moleculă cromofori – grupe de atomi datorită cărora rezultă spectre electronice /34,38/.

Soluțiile de coloranți utilizate pentru experimente de oxidare cu ozon și reactiv Fenton au prezentat maxime de absorbție în domeniul vizibil după cum urmează: galben reactiv MR 125 la 392 nm, roșu reactiv MB (R 12) la 534 nm, albastru direct FFN(B 15) la 594 nm și portocaliu reactiv MG 150 la 482 nm. După efectuarea experimentelor de oxidare au fost analizate spectrele în UV ale soluțiilor de coloranți și ale apelor reziduale industriale impurificate cu coloranți.

9.2.1. Modul de lucru

Din soluțiile de coloranți tratate cu ozon și reactiv Fenton, oxidantul rezidual a fost eliminat cu sulfat de sodiu. Apoi au fost prelevate probe pentru analiza spectrală. La aceste probe pH-ul a fost corectat la valoarea $\text{pH} = 6,5$ cu soluție tampon fosfatic /132/.

S-a utilizat un spectrofotometru de tip Jasco V 530 cu cuve de 1 cm. S-au trasat spectrele UV în domeniul lungimilor de undă $\lambda = 200-400$ nm.

9.2.2. Date experimentale

Toate spectrele înregistrate au prezentat două maxime de absorbție și un minim la aproximativ aceleași valori ale lungimilor de undă, pentru toți coloranții, indiferent dacă oxidarea s-a făcut cu ozon sau cu reactiv Fenton. Intensitatea absorbțiilor a fost dependentă de concentrația inițială a impurificatorilor 10^{-4} și 10^{-3} M și a fost parametrul care a diferențiat în cea mai mare parte spectrele.

În fig. 54 sunt prezentat spectrele de absorbție pentru soluțiile de colorant albastru direct FFN (B 15), după oxidarea cu ozon, la două valori ale pH-ului soluțiilor: curba 1 pentru $\text{pH} = 6$ și curba 2 pentru

pH = 9. De asemenea este prezentat spectrul de absorbție al soluției de colorant după oxidarea cu reactiv Fenton, curba 3.

Compușii organici rezultați după tratarea soluțiilor de colorant albastru direct FFN (B15) cu ozon, au cele două maxime situate în domeniile $\lambda_1 = 235-245$ și $\lambda_2 = 290 - 305$ nm, iar minimumul pentru $\lambda_3 = 263 - 275$ nm (curba 1).

Aceiași poziție a maximelor de absorbție s-a înregistrat și atunci când oxidarea cu ozon s-a efectuat în soluție cu pH = 9, (curba 2). Având în vedere faptul că ambele soluții au avut concentrația inițială 10^{-4} M, iar spectrele se suprapun în cea mai mare parte, se poate aprecia că produșii de oxidare sunt aceeași indiferent de valoarea pH-ului probelor.

Spectrul de absorbție UV al soluției de colorant tratată cu reactiv Fenton este redat de curba 3. Se constată și de această dată aceeași poziție a maximelor de absorbție, ca în cazul anterior, diferența constând în mărimea extincțiilor care în acest caz au valori de 2 respectiv 3 ori mai mari decât pentru ozon. Deci și produșii de reacție sunt aceeași dar se găsesc în concentrații mai mari.

În fig. 55 sunt prezentate spectrele de absorbție pentru soluțiile de colorant portocaliu reactiv MG 150, după oxidarea cu ozon la două valori ale pH-ului soluției: curba 1, pentru pH = 6, curba 2 pentru pH = 9. Este prezentat de asemeni spectrul de absorbție al soluției aceluiși colorant, după oxidarea cu reactiv Fenton (curba 3). Compușii organici rezultați după tratarea soluțiilor de colorant portocaliu cu ozon au cele două maxime situate în domeniile $\lambda_1 = 235-245$ și $\lambda_2 = 290 - 305$ nm, iar minimumul pentru $\lambda_3 = 263 - 275$ nm (curba 1).

Când oxidarea cu ozon s-a efectuat în soluție cu pH = 9, primul maxim din spectru este ușor deplasat spre o valoare mai mare, $\lambda_1 = 248 - 258$ nm, curba 2; celălalt maxim precum și minimumul spectrului acestei probe se confundă practic cu cele din spectrul anterior. Ținând seama de faptul că ambele soluții de colorant au avut inițial aceeași concentrație 10^{-4} M, iar spectrele se suprapun în cea mai mare parte, se poate aprecia că produșii de oxidare sunt aceeași indiferent de valoarea pH-ului probelor. În aceeași figură este prezentat spectrul de absorbție în UV al soluției de colorant portocaliu reactiv MG 150 după oxidarea cu reactiv Fenton, curba 3, pentru pH = 3.

Cele două maxime din spectru sunt aproape identice cu cele rezultate după oxidarea cu ozon. singura diferență constă în mărimea extincțiilor, care în acest caz au valori de aproximativ 2 ori mai mari decât pentru ozon. Se poate aprecia că prin oxidarea cu ozon sau reactiv Fenton a soluțiilor de colorant portocaliu MG 150 se obțin aceeași produși de reacție, cei rezultați la oxidarea cu reactiv Fenton fiind în concentrație mai mare.

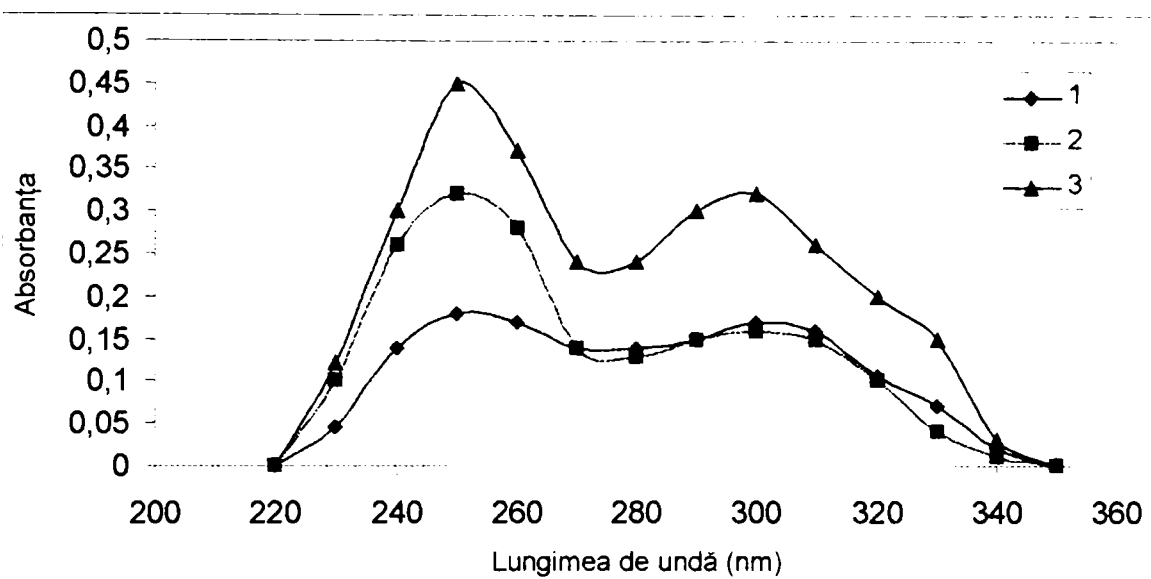


Fig. 54. Spectrele de absorbție în UV pentru soluțiile apoase de colorant albastru FFN (B15) ($C=10^{-4}$ M), după tratare cu ozon
1-pH=6; 2-pH=9 și 3 cu reactiv Fenton la pH=3

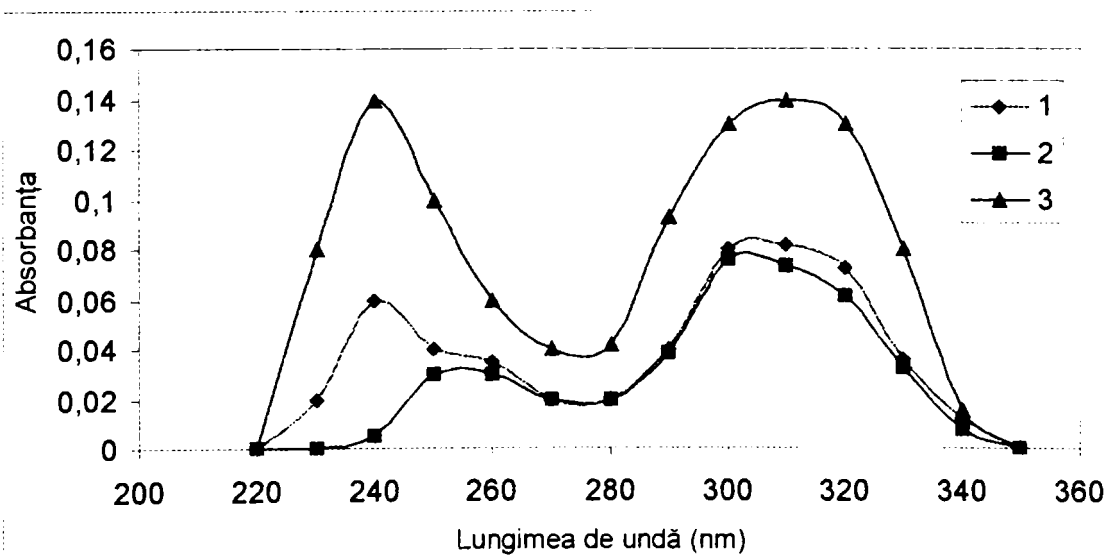


Fig. 55. Spectrele de absorbție în UV pentru soluțiile apoase de colorant portocaliu MG150 ($C=10^{-4}$ M) după tratare cu ozon,
1-pH=6; 2-pH=9 și 3 cu reactiv Fenton la pH=3

În domeniul lungimilor de undă menționate absorb clase de compuși organici cum sunt aldehidele nesaturate (235, 312nm) cetonel nesaturate (235 – 239 nm) acizii nesaturați (254 nm) precum și compușii saturați de tipul cetonelor (292-295 nm) /38,133,134/.

Din analiza spectrelor prezentate și dat fiind complexitatea moleculei colorantului portocaliu reactiv MG 150 compusă din două nuclee benzenice, un nucleu naftalinic și unul triazinic, precum și faptul că 81% din azotul organic al moleculei a fost regăsit după oxidare în azot anorganic, după ozonizare și 57% după tratarea cu reactiv Fenton, conduc la concluzia că legătura azo a fost scindată, ciclul triazinic a fost desfăcut iar dintre nucleele hidrocarburilor aromatice cel puțin o parte au fost oxidate la compuși alifatici de tipul alchidelor, cetonelor și acizilor nesaturați. Faptul că o parte din compușii organici absorb după oxidarea probelor în domeniul 265 – 280 nm arată că scindarea nucleelor aromatice nu este totală, pentru că în această zonă absorb derivații monosubstituiți ai benzenului (aldehida benzoică, acidul benzoic, fenolul, etc). Totuși în această zonă, valoarea extincțiilor fiind mai mică decât în zonele învecinate rezultă că în cazul nucleelor benzenice, în cea mai mare parte are loc ruperea nucleului aromatic. Ținând cont că naftalina prezintă benzi de absorbție pentru $\lambda = 285$ și 311 nm, este posibil ca o parte din ciclu să nu fie oxidat în sensul ruperii inelului aromatic. Aceste considerente sunt similare cu rezultatele publicate în literatură /130/ privind de exemplu oxidarea cu reactiv Fenton și lumină UV a unor erbicide cum sunt metolaclole și metil-parationul, care au fost mineralizați total după 30-60 minute. Toți ceilalți coloranți utilizați în experimente au prezentat maxime de absorbție în aceleași regiuni, iar minimul de absorbție a fost situat în aceeași zonă. Rezultatele experimentale sunt prezentate în tab. 71 și 72.

Pentru că experimentele s-au realizat cu aceleași concentrații inițiale de coloranți iar gradele de mineralizare rezultate din determinarea amoniacului și nitraților au fost similare, rezultă că procesele de oxidare au decurs prin aceleași faze intermediare și au condus la produși de degradare organici și anorganici de același tip.

Spectrele probei de apă reziduală I după oxidarea cu ozon sau reactiv Fenton, au prezentat la absorbția în UV aceleași caracteristici ca cele menționate mai sus pentru soluțiile de colorant cu menținerea că extincțiile probelor tratate cu reactiv Fenton au valori mai mari de 2-3 ori, comparativ cu cele rezultate la tratarea cu ozon, tab.71 și 72.

Tab. 71 Caracteristicile spectrelor de absorbție în UV ale soluțiilor de coloranți după tratarea cu ozon, maxime și minime de adsorbție și extincțiile corespunzătoare.

Compusul	Maxime de absorbție λ_1 (nm)	Maxime de absorbție λ_2 (nm)	Minime de absorbție λ_3 (nm)
Galben reactiv $10^{-4}M$ MR 125 pH = 6 pH = 9	245-260 E = 0,18 245-260 E = 0,16	290-310 E = 0,3 290-310 E = 0,3	270-285 E = 0,18 270-290 E = 0,16
Portocaliu reactiv $10^{-4}M$ MG 150 pH = 6 pH = 9	235-245 E = 0,06 250-260 E = 0,03	290-310 E = 0,08 290-310 E = 0,08	265-280 E = 0,02 265-280 E = 0,02
Roșu reactiv $10^{-4} M$ MB (R12) pH = 6 pH = 9	245-255 E = 0,14 245-255 E = 0,12	290-310 E = 0,11 290-310 E = 0,09	270-280 E = 0,04 270-280 E = 0,03
Albastru direct $10^{-4}M$ FFN (B 15) pH = 6 pH = 9	245-260 E = 0,18 250-260 E = 0,32	290-310 E = 0,17 290-310 E = 0,16	270-280 E = 0,14 270-280 E = 0,14
Apă reziduală industrială I pH = 6 pH = 9	245-255 E = 0,16 245-255 E = 0,16	290-300 E = 0,1 290-305 E = 0,1	265-280 E = 0,08 270-280 E = 0,07

Tab. 72 Caracteristicile spectrelor de absorbție în UV ale soluțiilor de coloranți după tratarea cu reactiv Fenton, maxime și minime de adsorbție și extincțiile corespunzătoare.

Compusul	Maxime de absorbție λ_1 (nm)	Maxime de absorbție λ_2 (nm)	Minime de absorbție λ_3 (nm)
Galben reactiv 10^{-4} M MR 125 pH = 3	240-255 E = 0,24	290-305 E = 0,45	275-290 E = 0,22
Portocaliu reactiv 10^{-4} M MG 150 pH = 3	235-250 E = 0,14	300-310 E = 0,14	265-280 E = 0,04
Roșu reativ 10^{-4} M MB (R 12) pH = 3	240-250 E = 0,18	295-310 E = 0,12	265-275 E = 0,07
Albastru direct 10^{-4} M FFN (B 15) pH = 3	245-255 E = 0,45	290-305 E = 0,33	265-275 E = 0,23
Apă reziduală industrială I pH = 3	230-240 E = 0,6	300-310 E = 0,4	-

Spectrul de absorbție al probei de apă reziduală I netratată, a prezentat două maxime în zonele 220 – 225 nm și 245 – 250 nm, cu extincțiile de 1,2 și respectiv 1,1 comparativ valoarea extincției pentru primul domeniu de absorbție a scăzut la jumătate, iar pentru cel de al doilea de aproximativ trei ori, la tratarea cu reactiv Fenton.

Aceasta indică o concentrație mai mare a produșilor de oxidare rezultați în cazul reactivului Fenton decât în cazul ozonului, pentru proba de apă reziduală I impurificată cu coloranți.

9.3. Concluzii

Pe baza studiului efectuat se poate afirma că :

1. Din analiza soluțiilor de coloranți tratate cu reactiv Fenton și ozon, au rezultat ca produși de reacție amoniac și azotat ceea ce indică o mineralizare a azotului organic conținut în moleculele de coloranți.
2. Din bilanțul azotului organic din moleculele coloranților și a compușilor anorganici ai azotului obținuți la tratarea cu ozon și reactiv Fenton a soluțiilor de coloranți studiați a rezultat mineralizarea grupării cromofore „azo”, asociată cu dispariția culorii și desfacerea cel puțin parțial a ciclului triazinic.
3. Distribuția speciilor anorganice amoniac și azotat este dependentă de tipul oxidantului utilizat, precum și de conținutul de azot organic al colorantului supus tratării.
4. Spectrele de absorbție în UV ale soluțiilor de coloranți tratate cu ozon și reactiv Fenton au prezentat două maxime de absorbție situate în domeniile $\lambda_1 = 235 - 245$ nm și $\lambda_2 = 290 - 305$ nm și un minim pentru $\lambda_3 = 263 - 275$ nm.
5. Prezența maximelor de absorbție în UV în aceleași domenii de lungimi de undă indică faptul că în procesele de oxidare studiate se obțin aceiași produși de reacție, cei rezultați la oxidarea cu reactiv Fenton fiind în concentrații mai mari.
6. Dispariția culorii din soluțiile de coloranți tratate cu ozon și reactiv Fenton este datorată distrugerii grupării cromofore „azo” fapt relevat de dispariția absorbției în spectrul VIS.
7. Coroborarea rezultatelor spectrale cu analiza chimică a soluțiilor tratate, a evidențiat faptul că procesele de oxidare au decurs prin aceleași faze intermediare și au condus la produși de degradare organici și anorganici de același tip.

10.STUDII ASUPRA PROCESULUI DE COAGULARE APLICAT LA TRATAREA APELOR REZIDUALE CU CONȚINUT DE COLORANȚI AZOICI

Procesul de coagulare a fost aplicat la tratarea probelor de ape reziduale cu conținut de coloranți azoici în vederea stabilirii posibilităților de epurare a acestor tipuri de ape. În acest scop s-au stabilit parametrii optimi ai procesului de coagulare și au fost calculate randamentele de eliminare a încărcării organice (CCO-Cr), a culorii și a turbidității, din analiza acestor indicatori în probele de apă tratate.

Au fost utilizați ca reactivi de coagulare sulfatul feros și sulfatul de aluminiu iar ca adjuvanți de coagulare polielectroliți de tip polifin anionic 5-30 și neionic 7-10.

10.1. Modul de lucru

Soluțiile de coagulanți au fost preparate din reactivi p. a. Soluția de sulfat feros a avut concentrația de $10 \text{ g Fe}^{2+}/\text{l}$ iar cea de sulfat de aluminiu $10 \text{ g Al}^{3+}/\text{l}$, ambele soluții fiind stabilizate cu acid sulfuric cu concentrația de 30% (procent masic).

Soluțiile stoc de polielectroliți de tip polifin anionic 5-30 și neionic 7-10 au fost preparate prin umectarea prealabilă și menținerea în repaus timp de 24 ore urmată de diluarea cu apă distilată sub agitare timp de 25 minute. S-au preparat soluții cu concentrația de 1% (procent masic).

Pentru ajustarea pH-ului apelor s-au utilizat soluții de lapte de var cu concentrația de 5 % și de acid sulfuric cu concentrația de 10 % (procent masic).

Experimentele de coagulare s-au efectuat prin metoda „Jarr Test” utilizând un agitator multiplu cu 5 brațe, cu turație reglabilă, de tip Degremont. S-au utilizat probe de apă cu volumul de 300 ml. Adăugarea reactivilor s-a făcut sub agitare continuă. Timpul de agitare a fost de 3 minute pentru agitare rapidă (120 rot./min) și 30 minute pentru agitare lentă (40 rot./min). Timpul de decantare al probelor a fost de 60 minute. Din supernatantul

probelor decantate s-au prelevat probe și s-au determinat parametrii: consumul chimic de oxigen prin metoda cu bicromat de potasiu, culoarea prin măsurarea absorbției spectrofotometric și turbiditatea prin metoda nefelometrică. A fost utilizat un spectrofotometru tip Jasco V 530 cu cuve de 1 cm și un turbidimetru tip Hach-100.

10.2. Date experimentale

Probele de ape recoltate au reprezentat medii diurne ale apelor reziduale colectate în omogenizatorul unei stații de epurare a apelor reziduale, aferente unei întreprinderi textile cu secție de finisaj și vopsitorie. S-au recoltat probe de ape reziduale care au fost caracterizate din punct de vedere al impurificării prin analiza indicatorilor: consum chimic de oxigen, reziduu fix la 105°C, reziduu la calcinare, absorbția în UV la 254 nm, pH, cloruri.

Au fost efectuate succesiv experimente de coagulare cu sulfat feros, sulfat de aluminiu; sulfat feros și polielectroliți (anionic și neionic de tip polifin); sulfat de aluminiu și polielectroliți. S-a determinat efectul timpului de agitare asupra gradului de îndepărtare a compușilor organici din probele de ape reziduale.

Pentru aprecierea eliminării impurificatorilor organici prin procesul de coagulare, s-a determinat și reziduu la calcinare și absorbția în UV la 254 nm a probelor decantate după coagulare, comparativ cu valorile determinate pentru probele de apă netratată.

Prima probă medie de apă reziduală (I) a prezentat pentru indicatorii analizați următoarele valori: consum chimic de oxigen = 1337 mgO₂/l; pH = 8,7; turbiditate = 82°SiO₂; cloruri = 64 mg/l; absorbția în UV 92%, reziduu fix la 105°C = 0,551 g/l; reziduu la calcinare = 0,065 g/l.

Experimentele de coagulare cu sulfat feros au urmărit atât stabilirea dozelor optime de coagulant cât și a pH-ului optim de coagulare. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelele 73 și 74. Pentru stabilirea concentrațiilor optime de coagulant, s-au utilizat concentrații de 80-480 mg Fe²⁺/l, la valori apropiate ale pH-ului de 7,6 – 8. Timpul de agitare rapidă a fost de 3 minute, iar cel de agitare lentă 30 minute. Probele au fost lăsate pentru decantare 60 minute. Determinările de consum chimic de oxigen, din supernatantul probelor au arătat că eliminarea încărcării organice prin adsorbție pe

flocoanele de coagulant, a prezentat valori maxime pentru concentrațiile de 320 mgFe²⁺/l (27,9%) și 480 mgFe²⁺/l(34,4%). Pentru determinarea pH-ului optim de coagulare, s-au efectuat experimente de coagulare cu doza de 320 mgFe²⁺/l, la 5 valori ale pH-ului, cuprinse în intervalul 5 – 8,5.

Tab. 73 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a turbidității de doza de sulfat feros, la coagularea probei de apă reziduală I.

Nr.probă	Doză coagulant mgFe ²⁺ /l	pH	CCOCr mgO ₂ /l	CCOCr % red.	Turbiditate °SiO ₂
0	0	8,7	1337	0	82
1	80	8,0	1333	0,3	2,4
2	120	8,0	1277	4,5	1,5
3	160	8,0	1074	15,7	5,0
4	320	7,8	964	27,9	62,5
5	480	7,6	879	34,4	52,5

Tab. 74 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a turbidității de pH-ul de lucru la coagularea cu sulfat feros (320 mgFe²⁺ /l), a probei de apă reziduală I.

Nr.probă	pH	CCOCr mgO ₂ /l	CCOCr % red.	Turbiditate °SiO ₂
0	8,7	1337	0	82
1	5,0	1136	15,0	87,5
2	6,1	990	26,0	72,0
3	6,5	1157	13,5	35,0
4	7,6	887	33,6	52,5
5	8,5	841	37,1	40,0

Eficiența maximă de separare a compușilor organici din probele de ape reziduale a fost 37,1% pentru pH = 8,5; pentru pH = 7,6 s-a obținut o valoare apropiată, 33,6%. Ajustarea pH-ului s-a realizat cu lapte de var de concentrație 5%. Consumul de lapte de var a fost de 6 ml/l apă reziduală, pentru concentrația optimă de coagulant. Într-un alt set

de experimente, s-au efectuat tratări ale unor probe de apă reziduală I cu doza optimă de sulfat feros (320 mg Fe²⁺/l) la pH = 7,2 – 7,6 în prezență de polielectrolit anionic polifin 5-30 (tab.75). Pentru concentrația de 120 mg/l polielectrolit a rezultat o eliminare a încărcării organice de 47,1%, cu 12,5% mai mult decât în absența polielectrolitului. Utilizarea unui polielectrolit neionic polifin 7-10 ,s-a dovedit a fi și mai eficientă: introducerea unei doze de 40 mg/l adjuvant neionic alături de sulfatul feros a avut ca efect eliminarea încărcării organice în proporție de 52,1%(tab.76).

Tab. 75 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a randamentului de eliminare a acesteia, de doza de polielectrolit anionic polifin 5-30, adăugat la coagularea cu sulfat feros (320 mg Fe²⁺/l) a probei de apă reziduală I.

Nr.probă	Polielectrolit mg/l	pH	CCOCr mgO ₂ /l	CCOCr % red.
0	0	8,7	1337	0
1	8	7,2	1114	16,6
2	24	7,2	729	45,4
3	40	7,6	815	39,1
4	60	7,6	858	35,8
5	120	7,7	707	47,1

Tab. 76 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a randamentului de eliminare a acesteia, de doza de polielectrolit neionic polifin 7-10, adăugat la coagularea cu sulfat feros (320 mg Fe²⁺/l) a probei de apă reziduală I.

Nr.probă	Polielectrolit mg/l	pH	CCOCr mgO ₂ /l	CCOCr % red.
0	0	8,7	1337	0
1	8	7,9	1020	23,7
2	24	8,2	853	36,2
3	40	8,5	640	52,1
4	60	8,4	674	49,6
5	120	8,3	662	50,5

Se constată că, utilizarea polielectrolitului neionic polifin 7-10 contribuie la reducerea suplimentară a încărcării organice din apa reziduală I cu 18,3% comparativ cu utilizarea doar a sulfatului feros. Volumul de nămol decantat după 50 minute a reprezentat 3% din volumul probelor de apă reziduală.

Pentru a aprecia contribuția laptelui de var la eliminarea impurificatorilor organici s-au efectuat comparativ, teste de coagulare cu sulfat feros, alcalinizarea la pH = 7,7 făcându-se cu hidroxid de sodiu iar o altă probă de apă a fost tratată numai cu lapte de var, fără sulfat feros. S-au utilizat cantitățile de reactivi determinate anterior ca optime. Analiza probelor decantate a condus la următoarele rezultate: 536 mgO₂/l consum chimic de oxigen pentru proba de apă reziduală tratat numai cu var (eliminare 59,9%), 462 mgO₂/l pentru proba tratată cu sulfat feros și hidroxid de sodiu (63,9%). Rezultatele obținute evidențiază rolul important al laptelui de var în adsorbția compușilor organici dizolvați în probele de apă reziduală. În tab. 77 – 78 se prezintă rezultatele obținute pentru determinarea dozei optime și a pH-ului optim de coagulare la utilizarea sulfatului de aluminiu.

Tab 77. Dependența încărcării organice (CCOCr) și a turbidității de doza de sulfat de aluminiu, la coagularea probei de apă reziduală I.

Nr.probă	Doză coagulant mgAl ³⁺ /l	pH	CCOCr mgO ₂ /l	CCOCr % red.	Turbiditate °SiO ₂
0	0	8,7	1337	0	82
1	112	5,9	647	51,6	25,0
2	224	6,0	582	56,4	19,0
3	336	5,5	424	68,2	16,0
4	448	6,0	516	61,4	14,0
5	560	5,9	375	71,9	15,0
6	672	5,9	401	70,0	18,0

Tab. 78 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a turbidității de pH-ul de lucru la coagularea cu sulfat de aluminiu ($336 \text{ mgAl}^{3+} / \text{l}$), a probei de apă reziduală I.

Nr.probă	pH	CCOCr mgO_2/l	CCOCr % red.	Turbiditate $^{\circ}\text{SiO}_2$
0	8,7	1337	0	82
1	4,5	723	45,6	21
2	5,0	565	57,7	14
3	6,0	424	68,2	16
4	7,5	652	51,2	16

Flocoanele formate prin utilizarea sulfatului de aluminiu au fost mai mari și mai pufoase și prin depunerea lor s-a format un supernatant limpede, fără suspensii, după 60 minute de decantare. Concentrația optimă de sulfat de aluminiu determinată experimental a fost de $336 \text{ mgAl}^{3+}/\text{l}$, iar pH-ul optim 6. În aceste condiții s-a reușit eliminarea încărcării organice în proporție de 68,2%.

Efectul adjuvanților de coagulare, pentru a testa eventuala îmbunătățire a eliminării încărcării organice, la coagularea cu sulfatul de aluminiu, este ilustrat în tabelele 79 și 80. Tratarea cu polielectrolitul anionic polifin 5-30, cu doze cuprinse în intervalul 24-100 mg/l și doza optimă de sulfat de aluminiu $336 \text{ mgAl}^{3+}/\text{l}$, nu a contribuit la eliminarea suplimentară a încărcării organice, din probele de apă. Surprinzător, atât pentru polielectrolitul anionic cât și pentru cel neionic s-au obținut randamente de eliminare a consumului chimic de oxigen, mai mici decât în absența lor, de 29 și respectiv 45%.

Tab. 79 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a randamentului de eliminare a acesteia, de doza de polielectrolit anionic polifin 5-30, adăugat la coagularea cu sulfat de aluminiu ($336 \text{ mg Al}^{3+}/\text{l}$) a probei de apă reziduală I.

Nr.probă	Polielectrolit mg/l	pH	CCOCr mgO_2/l	CCOCr % red.
0	0	8,7	1337	0
1	24	6,4	973	27,2
2	40	6,7	898	32,8
3	80	6,6	990	25,3
4	100	6,6	950	29,0

Tab. 80 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a randamentului de eliminare a acesteia, de doza de polielectrolit neionic polifin 7-10, adăugat la coagularea cu sulfat de aluminiu ($336 \text{ mg Al}^{3+}/\text{l}$) a probei de apă reziduală I.

Nr.probă	Polielectrolit mg/l	pH	CCOCr mgO ₂ /l	CCOCr % red.
0	0	8,7	1337	0
1	24	6,3	931	30,4
2	40	6,1	726	45,7
3	80	6,2	740	44,6
4	100	6,2	728	45,5

Un alt aspect care a fost studiat se referă la influența duratei de agitare asupra gradului de eliminare a încărcării organice, prin coagularea cu sulfatul de aluminiu și sulfatul feros, tab.81.

Tab. 81 Dependența gradului de eliminare a încărcării organice prin coagulare cu sulfat feros și sulfat de aluminiu pentru proba de apă reziduală I, de timpul de agitare, la dozele optime de coagulanți.

Timp agitare (min)	Coagulant sulfat feros		Coagulant sulfat de aluminiu	
	CCOCr mgO ₂ /l	CCOCr % red	CCOCr mgO ₂ /l	CCOCr % red
10	1120	16,2	915	31,5
15	1050	21,4	827	38,1
30	972	27,3	683	48,9
45	935	30,0	521	61,0
60	840	37,2	450	66,3

Pentru ambii reactivi utilizați, s-a constatat dependența randamentului de eliminare a încărcării organice exprimate prin parametrul consum chimic de oxigen (CCO-Cr), de timpul de agitare lentă (40 rot/min): pentru sulfatul feros randamentul

maxim a fost de 37%, după 60 minute de agitare, iar pentru sulfatul de aluminiu 66,3% după același timp. Randamentul de eliminare crește mai repede în primele 30 minute când ajunge la 73,7% din valoarea maximă pentru sulfatul de aluminiu și 73,2% pentru sulfatul feros, ulterior variația sa fiind mai lentă.

Aprecierea procesului de eliminare a încărcării organice prin determinarea rezidului la calcinare a condus la rezultate asemănătoare cu cele obținute prin determinarea consumului chimic de oxigen, tab.82; în cazul sulfatului feros (randament pentru utilizarea împreună cu polielectrolitul neionic 54,4%) și randamente mai mici pentru sulfatul de aluminiu (43,7 % comparativ cu 68,2% determinat prin consumul chimic de oxigen).

Tab. 82 Dependența gradului de eliminare a încărcării organice din probele de apă reziduală I, după coagulare în funcție de variantele aplicate, prin determinarea rezidului la calcinare.

Nr. probă	Coagulant sulfat feros		Coagulant sulfat de aluminiu	
	Reziduu g/l	% red	reziduu g/l	% red
1*	0,0412	36,5	0,0382	41,2
2*	0,0354	45,4	0,0525	19,2
3*	0,0296	54,4	0,0365	43,7

1* - coagulare cu FeSO_4 sau $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

2* - coagulare cu FeSO_4 sau $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ și polielectrolit anionic polifin 5-30.

3* - coagulare cu FeSO_4 sau $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ și polielectrolit neionic polifin 7-10.

Determinarea gradului de separare a compușilor organici după coagulare, prin măsurarea maximelor de absorbție în UV la 254 nm, (tab.83), a condus la rezultate similare cu cele obținute prin analiza consumului chimic de oxigen, 53,2% pentru sulfatul feros și 56,5% pentru sulfatul de aluminiu. Maximele de absorbție determinate pentru sulfatul de aluminiu și polielectrolitul neionic, au fost de asemeni în concordanță cu cele determinate prin analiza chimică: 33,7%.

Tab. 83 Dependența gradului de eliminare a încărcării organice din probele de apă reziduală I, după coagulare, în funcție de variantele aplicate, prin determinarea absorbției în UV la 254 nm.

Nr. Probă	Absorbția (%) pentru probele coagulate și decantate					
	Coagulare cu FeSO ₄ Tab. 73	Grad de eliminare %	Coagulare cu Al ₂ (SO ₄) ₃ Tab.77	Grad de eliminare %	Coagulare cu Al ₂ (SO ₄) ₃ + polielectrolit neionic Tab. 80	Grad de eliminare %
Proba inițială	92	0	92	0	92	0
1	49	46,7	61	33,7	63	31,5
2	47	48,9	52	43,4	61	33,7
3	43	53,2	50	45,6	60	34,7
4	40	56,5	40	56,5	-	-
5	39	57,6	36	60,8	-	-

Într-un alt set de experimente de coagulare s-au utilizat o altă probă medie diurnă (II), pentru stabilirea condițiilor optime de coagulare. Proba de apă a fost caracterizată prin următorii indicatori: consum chimic de oxigen = 910 mg/l, turbiditate 125 °SiO₂; pH = 6,9; cloruri = 45 mg/l, absorbția în UV 66%, reziduu fix la 105°C = 0,445 g/l, reziduu la calcinare = 0,045 g/l. Succesiunea experimentelor a fost identică cu cea prezentată anterior și se regăsește sub forma rezultatelor prezentate în tabe. 84-94. Utilizarea unor concentrații de 120-540 mgFe²⁺/l nu a eliminat în proporție semnificativă impurificatorii organici, indiferent de valoarea pH-ului la care s-a lucrat (pH=5-9); maxim 13,7% (tab.85). Utilizarea polielectrolitului neionic (80 mg/l), împreună cu sulfatul feros (480 mgFe²⁺/l) a condus la rezultate superioare polielectrolitului anionic: 57,6% (tab.87) comparativ cu 27,4% (tab.86), la pH = 9,1.

Coagularea cu sulfat de aluminiu (420 mgAl³⁺/l), (pH = 6) a condus din nou la eficiențe superioare (61,7%), comparativ cu sulfatul feros (tab.88 și 89) Din nou se semnaleză eficiența mai mare a polielectrolitului neionic (73%) comparativ cu cel anionic (55%) la coagularea cu sulfat de aluminiu (tab. 90, 91).

Analiza dependenței gradului de eliminare a încărcării organice de timpul de agitare, a evidențiat că adsorbția impurificatorilor organici are loc în primele 30 de minute de agitare (60 %), în următoarele 30 minute, eficiența procesului mai crește doar cu 11,8% (tab.92).

Caracterizarea procesului de coagulare, prin determinarea eficienței eliminării materiei organice, utilizând ca parametru reziduiul determinat prin calcinare(tab.93), a dus la rezultate similare cu cele obținute prin determinarea consumului chimic de oxigen. De asemeni măsurarea intensității maximelor de absorbție în UV la 254 nm (tab.94), a indicat o eficiență mai mare a sulfatului de aluminiu și a polielectrolitului neionic (53%), comparativ cu cea obținută în cazul sulfatului feros (40,9%), referitor la eliminarea compușilor organici dizolvați în probele de ape reziduale analizate.

Tab. 84 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a turbidității de doza de sulfat feros, la coagularea probei de apă reziduală II

Nr.probă	Doză coagulant mgFe ²⁺ /l	PH	CCOCr mgO ₂ /l	CCOCr % red.	Turbiditate °SiO ₂
0	0	6,9	910	0	125
1	120	7,5	886	2,6	62,5
2	160	7,5	841	7,6	72,5
3	320	7,4	864	5,1	77,5
4	480	7,2	909	5,1	87,5
5	540	7,3	909	-	87,5

Tab. 85 Dependența încărcării organice (CCOCr) de pH-ul de lucru la coagularea cu sulfat feros (480 mgFe²⁺ /l), a probei de apă reziduală II.

Nr.probă	pH	CCOCr mgO ₂ /l	CCOCr % red.
0	6,9	910	0
1	5	896	1,5
2	6,5	805	11,5
3	7,5	841	7,5
4	9,0	795	13,7

Tab. 86 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a randamentului de eliminare a acesteia, de doza de polielectrolit anionic polifin 5-30, adăugat la coagularea cu sulfat feros (480 mg Fe²⁺/l) a probei de apă reziduală II.

Nr.probă	Polielectrolit mg/l	pH	CCOCr mgO ₂ /l	CCOCr % red.
0	0	6,9	910	0
1	8	8,9	891	2,1
2	24	9,0	772	15,6
3	40	9,1	653	28,2
4	80	9,1	660	27,4
5	120	9,0	675	25,8

Tab. 87 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a randamentului de eliminare a acesteia, de doza de polielectrolit neionic polifin 7-10, adăugat la coagularea cu sulfat feros (480 mg Fe²⁺/l) a probei de apă reziduală II.

Nr.probă	Polielectrolit mg/l	PH	CCOCr mgO ₂ /l	CCOCr % red.
0	0	6,9	910	0
1	8	9,1	712	21,7
2	24	9,0	594	34,7
3	40	8,9	564	38,4
4	80	9,2	386	57,6
5	120	9,1	395	56,6

Tab. 88 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a turbidității de doza de sulfat de aluminiu, la coagularea probei de apă reziduală II.

Nr.probă	Coagulant mgAl ³⁺ /l	PH	CCOCr mgO ₂ /l	CCOCr % red.	Turbiditate °SiO ₂
0	0	6,9	910	0	125
1	212	6,0	413	54,6	28
2	320	5,9	370	59,3	23
3	420	5,9	348	61,7	12
4	500	6,2	361	60,3	14
5	600	6,0	354	61,1	14

Tab. 89 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a turbidității de pH-ul de lucru la coagularea cu sulfat de aluminiu ($420 \text{ mgAl}^{3+}/\text{l}$), a probei de apă reziduală II.

Nr.probă	pH	CCOCr mgO_2/l	CCOCr % red.	Turbiditate $^\circ\text{SiO}_2$
0	6,9	910	0	125
1	4,5	572	37,1	36
2	5,0	463	49,1	21
3	5,9	348	61,7	12
4	7,5	610	32,9	21

Tab. 90 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a randamentului de eliminare a acesteia, de doza de polielectrolit anionic polifin 5-30, adăugat la coagularea cu sulfat de aluminiu ($420 \text{ mg Al}^{3+}/\text{l}$) a probei de apă reziduală II.

Nr.probă	Polielectrolit mg/l	pH	CCOCr mgO_2/l	CCOCr % red.
0	0	6,9	910	0
1	8	6,0	428	52,9
2	24	6,2	493	45,8
3	40	6,1	408	55,3
4	80	5,9	410	55,0
5	120	5,9	405	55,5

Tab. 91 Dependența încărcării organice (CCOCr) și a randamentului de eliminare a acesteia, de doza de polielectrolit neionic polifin 7-10, adăugat la coagularea cu sulfat de aluminiu ($420 \text{ mg Al}^{3+}/\text{l}$) a probei de apă reziduală II.

Nr.probă	Polielectrolit mg/l	pH	CCOCr mgO_2/l	CCOCr % red.
0	0	6,9	910	0
1	8	5,5	509	44,1
2	24	5,7	487	46,5
3	40	5,9	247	73,2
4	80	5,8	325	64,3
5	120	5,7	340	62,6

Tab. 92 Dependența gradului de eliminare a încărcării organice(CCOCr) prin coagulare cu sulfat de aluminiu, la doza optimă, ($420 \text{ mgAl}^{3+}/\text{l}$) de timpul de agitare, pentru proba de apă reziduală II.

Nr.probă	Timp de agitare lentă (min)	Polielectrolit neionic mg/l	CCOCr mgO_2/l	CCOCr % red.
0	0	0	910	0
1	10	40	491	46,0
2	30	40	356	60,8
3	40	40	310	65,6
4	50	40	280	69,2
5	60	40	256	71,8

Tab. 93 Dependența gradului de eliminare a încărcării organice din probele de apă reziduală II, după coagulare, în funcție de variantele aplicate, prin determinarea rezidului la calcinare.

Nr. probă	Coagulare cu FeSO_4 reziduu la calcinare g/l	% red	Coagulare cu $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ reziduu la calcinare g/l	% red
1*	0,0394	12,3	0,0283	37,1
2*	0,0288	36,6	0,0243	46,0
3*	0,0259	42,4	0,0093	79,3

1* - coagulare cu FeSO_4 sau $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

2* - coagulare cu FeSO_4 sau $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ și polielectrolit anionic polifin 5-30.

3* - coagulare cu FeSO_4 sau $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ și polielectrolit neionic polifin 7-10.

Tab. 94 Dependența gradului de eliminare a încărcării organice din probele de apă reziduală II, după coagulare, în funcție de variantele aplicate, prin determinarea absorbției în UV la 254 nm.

Nr. probă	Absorbția (%) pentru probele coagulate și decantate			
	Coagulare cu FeSO ₄ + Polielectrolit Neionic Tab. 87	Grad de eliminare %	Coagulare cu Al ₂ (SO ₄) ₃ + polielectrolit neionic Tab. 91	Grad de eliminare %
Proba inițială	66	0	66	0
1	51	22,7	45	31,8
2	48	27,2	38	42,4
3	39	40,9	31	53,0
4	32	51,5	27	59,1
5	31	53,0	25	62,1

Astfel apele reziduale din industria textilă (finisaj și vopsitorie) au prezentat valori medii ale impurificării organice de 910-1357 mgO₂/l consum chimic de oxigen. Experimentele realizate au urmărit stabilirea reactivilor, și condițiilor optime de coagulare. În acest scop s-au efectuat succesiv teste de coagulare cu sulfat feros, sulfat de aluminiu și polielectroliți anionic 5-30 și neionic 7-10, de tip polifin. În urma experimentelor s-a constatat că în toate variantele analizate, utilizarea sulfatului de aluminiu a condus la randamente mai mari de eliminare a încărcării organice (61%, comparativ cu cele obținute pentru sulfatul feros (35%). Parametrii optimi stabiliți pentru coagularea cu sulfat de aluminiu au fost 320-420 mg Al³⁺/l., pH = 5,7-6,2. flocculele rezultate prin utilizarea sulfatului de aluminiu au fost mai mari, mai dispersate și au prezentat o capacitate de adsorbție mai pronunțată pentru compușii organici dizolvați, decât cele formate prin utilizarea sulfatului feros. Ajustarea pH-ului s-a efectuat cu lapte de var 5%, consumul mediu fiind de 6 ml/l apă reziduală. Utilizarea ca adjuvant de

coagularea a polielectroliților polifin a arătat că polielectrolitul neionic, utilizat în combinație cu sulfatul de aluminiu a condus la îmbunătățirea randamentului fazei de coagulare cu aproximativ 12%. Concentrația medie de polielectrolit neionic a fost de 40 mg/l. Menționăm de asemeni că utilizarea polielectrolitului a avut ca efect reducerea timpului de decantare a probelor de apă coagulate de la 60 minute la 30 minute. Determinările experimentale au arătat că în cazul acestui tip de ape reziduale, pentru eliminarea în proporție cât mai mare a încărcării organice prin coagulare sunt necesari timpi de agitare mai mari decât cei utilizați în mod curent, de până la 45-60 minute. timpul optim pentru decantarea probelor tratate cu coagulanți și polielectroliți a fost de max. 1 h.

Pentru stabilirea eficienței procesului de coagulare la tratarea probelor de ape reziduale cu conținut de coloranți, s-au calculat randamentele de eliminare a încărcării organice exprimată prin parametru global, consum chimic de oxigen (CCOCr), a culorii exprimată prin absorbanta (abs) măsurată prin spectrofotometrie în VIS (colorant roșu $\lambda = 534 \text{ nm}$) și a turbidității. Evaluările s-au efectuat pentru condițiile optime de desfășurare a procesului. Rezultatele obținute pe două probe de ape reziduale industriale I, II sunt prezentate în tab. 95.

Ajustarea pH-ului s-a efectuat cu hidroxid de calciu 5%, timp de agitare rapidă 3 minute, agitare lentă 40 minute și timp de decantare 60 minute.

Se evidențiază faptul că, coagularea cu sulfat de aluminiu a asigurat randamente de tratare mai mari (61-68%) decât în cazul utilizării sulfatului feros (13,7-33,6%), în eliminarea încărcării organice (CCOCr). Situația este similară și în privința eliminării culorii: 46-48% randament pentru sulfatul de aluminiu și doar 14,8-20% pentru sulfatul feros. Dozele de coagulant aplicate au fost sensibil apropiate fiind de $320 - 480 \text{ mgFe}^{2+}/\text{l}$ și $330-420 \text{ mgAl}^{3+}/\text{l}$.

Tab. 95. Eficiențe de tratare pentru probele de ape reziduale I și II în condițiile optime de desfășurare a procesului de coagulare. Randamente calculate pentru indicatorii CCO-Cr, turbiditate, culoare.

Proba apă reziduală	Doza optimă coag. mg/l	Doza optimă polielectrolit mg/l	pH	CCO- Cr		Turbiditate		Culoarea	
				mgO ₂ /l	Eficiență %	°SiO ₂	Eficiență %	(abs)	Eficiență %
Proba I	FeSO ₄ 320 mg/l	-	7,6	887,8	33,6	52,5	36,0	1,09	20,7
CCOCr 1337 mgO ₂ /l pH=8,7 T=82°SiO ₂ Abs =1,38	FeSO ₄ 320 mg/l	anionic 120	7,6	707,3	47,1	38,6	53,0	0,98	28,8
	FeSO ₄ 320 mg/l	neionic 40	8,5	640,5	52,1	23,2	71,8	0,88	35,7
	Al ₂ (SO ₄) ₃ 336 mg/l	-	6,0	425,2	68,2	16,0	80,5	0,74	46,2
Proba II CCOCr 910 mgO ₂ /l pH=6,9 T=125°SiO ₂ Abs =1,52	FeSO ₄ 480 mg/l	-	9,0	785,4	13,7	87,5	30,0	1,29	14,8
	FeSO ₄ 480 mg/l	anionic 80	9,1	660,7	27,4	22,3	82,2	1,16	23,2
	FeSO ₄ 480 mg/l	neionic 80	9,1	389,5	57,2	18,6	85,2	0,93	38,5
	Al ₂ (SO ₄) ₃ 420 mg/l	-	6,0	354,9	61,0	12,0	90,4	0,85	43,5
	Al ₂ (SO ₄) ₃ 420 mg/l	anionic 80	5,9	409,5	55,0	10,5	91,6	0,95	37,4
	Al ₂ (SO ₄) ₃ 420 mg/l	neionic 40	5,9	245,7	73,0	9,2	92,7	0,78	48,2

Utilizarea la coagularea cu sulfat feros a polielectrolitului anionic polifin (5-30), a condus la o creștere în medie cu 14% a randamentului de eliminare a încărcării organice și cu 9% în eliminarea culorii. Polielectrolitul neionic polifin 7-10, utilizat la coagularea cu sulfat feros a determinat o creștere cu 20-25% a randamentelor de eliminare a culorii. De asemenea timpul de decantare a fost redus de la 60 la 30 minute.

Nu același lucru se poate spune și în cazul utilizării polielectroliților la coagularea cu sulfat de aluminiu. Aici adausul de adjuvanți nu a îmbunătățit randamentul procesului în cazul apei reziduale I, iar pentru apa reziduală II doar la utilizarea polielectrolitului neionic polifin 7-10 s-au obținut randamente de până la 73% în eliminarea încărcării organice și de 48,2% a culorii.

Astfel coagularea poate fi realizată în condiții optime pe aceste tipuri de ape cu sulfat de aluminiu sau cu sulfat feros și adaus de polielectrolit neionic tip polifin.

10.3. Concluzii

1. Coagularea cu sulfat de aluminiu aplicată apelor reziduale cu conținut de coloranți azoici a condus la randamente de tratare de 61-68 % față de 13,7-33,6 % în cazul utilizării sulfatului feros, la eliminarea încărcării organice (CCO-Cr)
2. Eliminarea culorii s-a realizat în proporție de 46-48 % la coagularea cu sulfat de aluminiu și doar cu 14,8-20 % la utilizarea sulfatului feros
3. Dozele optime de coagulanți au fost sensibil apropiate fiind de 320-480 mg Fe^{2-}/l și 330-420 mg Al^{3+}/l .
4. Utilizarea polielectrolitului anionic polifin 5-30 împreună cu sulfatul feros au condus la o creștere în medie cu 14 % a randamentului de eliminare a încărcării organice (CCO-Cr) și cu 9 % în eliminarea culorii, iar utilizarea polielectrolitului neionic polifin 7-10 a determinat o creștere cu 20-25 % a randamentelor de eliminare a culorii.
5. Utilizarea sulfatului de aluminiu împreună cu polielectroliți de tip polifin a dat rezultate doar pentru polielectrolitul neionic polifin 7-10 când s-au obținut randamente de până la 73 % în eliminarea încărcării organice și de 48,2 % a culorii.
6. Introducerea polielectroliților a determinat reducerea timpului de decantare cu cca. 50 % .
7. Coagularea poate fi realizată în condiții optime pe aceste tipuri de ape cu sulfat de aluminiu sau cu sulfat feros și adaus de polielectrolit neionic tip polifin.

11. PROCESE TEHNOLOGICE LA TRATAREA APELOR REZIDUALE CU CONȚINUT DE COLORANȚI AZOICI

Pe baza experimentelor efectuate și a datelor obținute la tratarea atât a apelor sintetice cu conținut de coloranți azoici roșu reactiv MB (R12), portocaliu reactiv MG 150, galben reactiv MR 125 și albastru direct FFN(B 15) precum și a unor ape reziduale cu conținut de colorant roșu reactiv, la tratarea cu reactiv Fenton și ozon, s-au stabilit două variante de epurare ale căror scheme de proces sunt redată în cele ce urmează.

În fig. 56 este prezentat fluxul tehnologic la tratarea cu ozon. Apa reziduală cu conținut de coloranți este tratată prin coagulare cu sulfat feros și polielectrolit neionic tip polifin, pH-ul fiind reglat cu hidroxid de calciu. Urmează apoi decantarea (timp 40-60 minute) cu separarea nămolului, care este supus deshidratării. Apa separată la deshidratarea nămolului se recirculă în decantor iar nămolul deshidratat este evacuat și depozitat.

În efluentul rezultat după decantare se introduce hidroxid de sodiu pentru alcalinizarea până la $\text{pH} = 9$. Urmează oxidarea cu ozon într-o instalație de contact cu barbotare iar apoi se realizează neutralizarea la $\text{pH} = 7$ cu acid sulfuric 25% a efluentului final.

Ozonul necesar este produs utilizând ca materie primă aerul atmosferic, instalația fiind compusă din treapta de purificare și uscare a aerului și generatorul de ozon.

În fig. 57 este prezentat fluxul tehnologic la tratarea cu reactiv Fenton. Apa reziduală este tratată prin coagulare cu sulfat feros și polielectrolit neionic tip polifin, pH-ul fiind reglat cu hidroxid de calciu. Urmează apoi decantarea I (timp 40-60 minute) cu separarea nămolului, care este supus deshidratării.

Apa separată la deshidratarea nămolului este recirculată în decantor, iar nămolul deshidratat este evacuat și depozitat.

Efluentul rezultat în urma decantării este tratat cu acid sulfuric 50% pentru corectarea pH-ului la valoarea $\text{pH} = 3$. Urmează apoi oxidarea cu reactiv Fenton, realizată într-un reactor cu agitare mecanică, timp de reacție 40-50 minute; în care se introduc reactivii sulfatul feros și apa oxigenată.

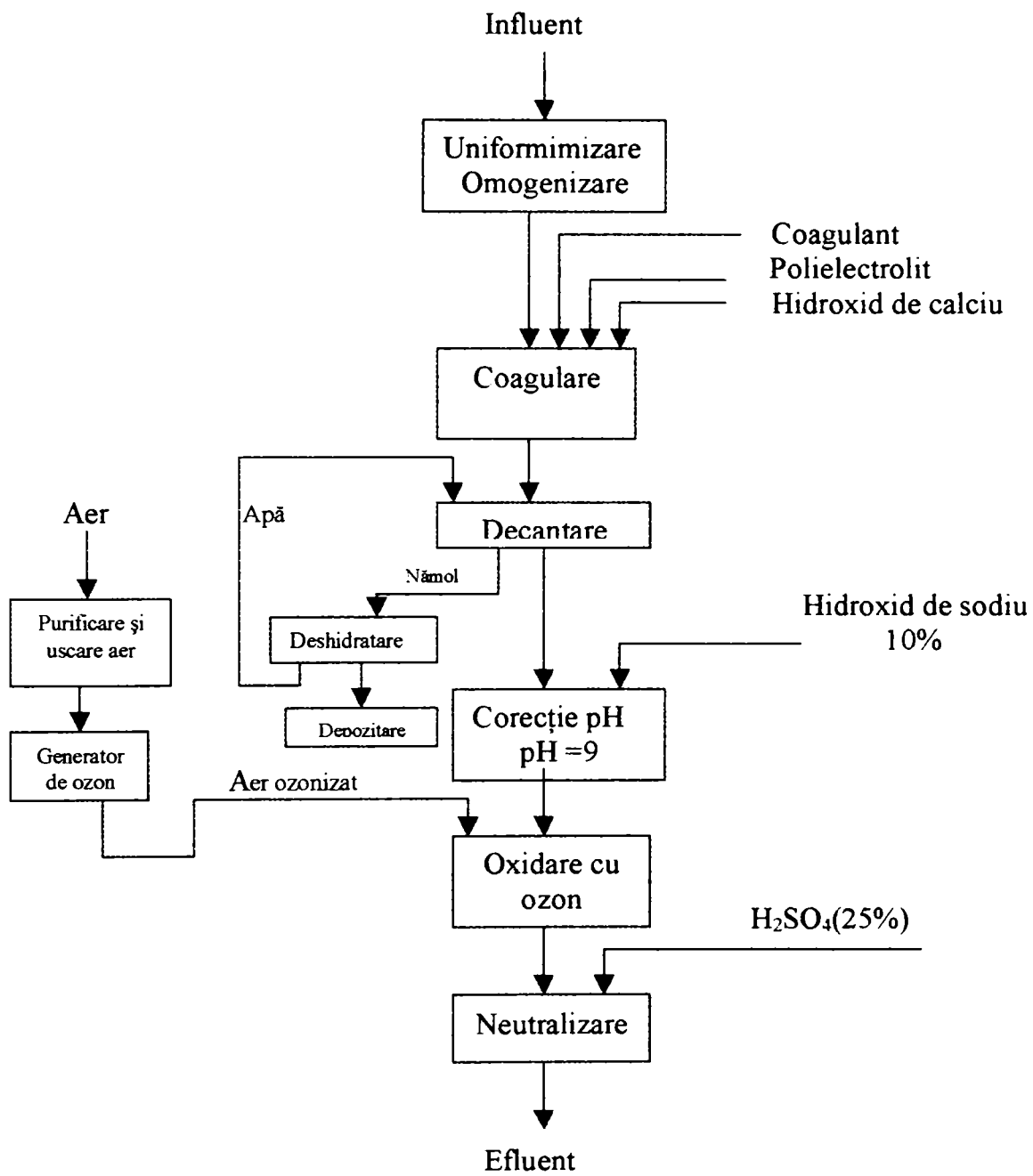


Fig. 56. Schema fluxului tehnologic la tratarea cu ozon

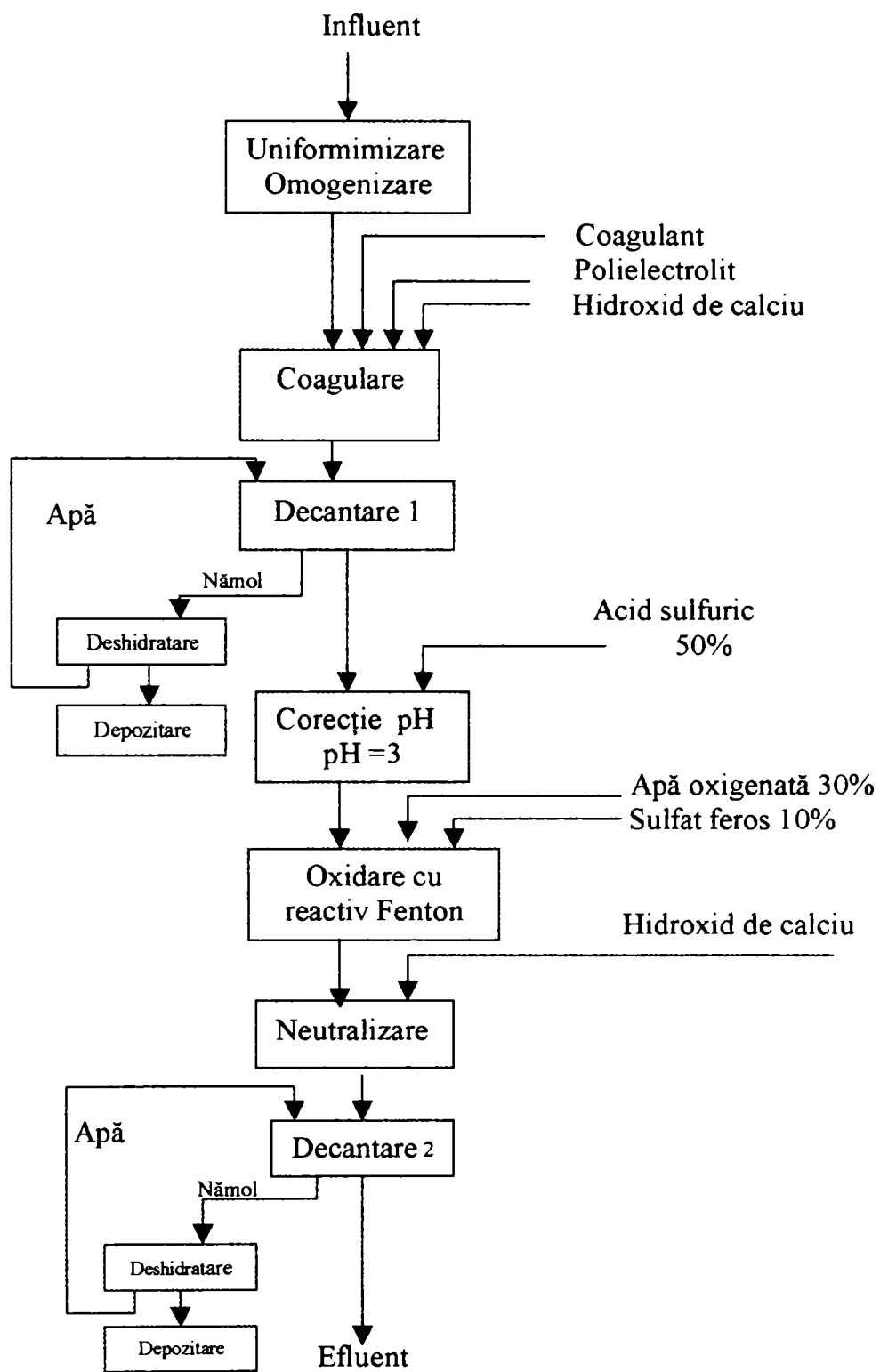


Fig. 57. Schema fluxului tehnologic la tratarea cu reactive Fenton

Neutralizarea efluentului se realizează cu hidroxid de calciu situație în care are loc precipitarea ca hidroxid a ionilor de Fe(III) din sistem. Separarea precipitatului de Fe(OH)₃ are loc în treapta a doua de decantare (II). Nămolul separat, care este practic inert chimic, este deshidratat și depozitat iar apa se recirculă în decantor. Efluentul decantorului este deversat în rețeaua de canalizare orășenească. În cazul unor debite mici de tratat, întrucât volumul de nămol din treapta a doua de decantare este mic (1-1,5%) din volumul apei tratate, și dacă există acord de deversare cu accept pentru nămol, din partea regiei de apă-canal locale, se poate renunța la această fază de tratare.

Astfel, deși rezultatele obținute privind eficiențele de tratare sunt apropiate pentru cele două cazuri, ozonul oferă o cinetică mai rapidă. De asemenea, în cazul ozonului, pe măsura desfășurării procesului de oxidare pH-ul apei scade ajungând aproape de pH = 7,8-8,2.

În cazul utilizării reactivului Fenton, pH-ul apei este adus la pH = 3 cu acid sulfuric 50% urmând dozarea Fe²⁺ și apoi a apei oxigenate (concentrație 30%) și după asigurarea timpului de reacție (cca 50 minute) apa este neutralizată la pH = 7 cu hidroxid de calciu 15%, situație în care are loc precipitarea fierului din sistem ca Fe(OH)₃ ceea ce implică o fază de decantare suplimentară înainte de evacuarea efluentului.

Pe de altă parte apa oxigenată reprezintă un oxidant mai economic și mai ușor de manipulat decât ozonul și nu necesită aparatură specială pentru dozare.

Astfel avantajele oxidării chimice cu reactiv Fenton ar putea fi formulate astfel:

- costuri scăzute ale utilajelor și posibilitatea implementării pe fluxuri tehnologice existente;
- flexibilitatea oxidării complete sau parțiale a compușilor organici;
- pornirea instantanee a procesului;
- timp de retenție hidraulică mic (1 – max. 2 ore);
- nămolul produs este virtual inert chimic.

iar printre dezavantaje sunt:

- costuri adiționale pentru reactivi;
- costuri pentru depozitarea nămolului;
- probleme potențiale de coroziune;
- menținerea condițiilor proprii de reacție chimică.

În privința ozonului printre avantajele se numără:

- puterea oxidantă remarcabilă;
- viteza mare de desfășurare a procesului.

iar ca dezavantaje :

- costuri mari pentru utilaje;
- probleme privind protecția muncii.

Alegerea variantei optime de tratare se va face după caz analizând toate aspectele fizico-chimice, a eficienței de tratare, de protecția personalului de exploatare precum și cele economice.

Tehnologiile actuale moderne de tratare și epurare a apelor includ tot mai frecvent, ca o fază absolut necesară și procesele de oxidare chimică. Dezvoltarea acestor procese include cu certitudine și utilizarea ozonului și a reactivului Fenton.

12. CONCLUZII

În cadrul lucrării s-au efectuat testări privind posibilitatea aplicării procesului de oxidare chimică cu ozon și reactiv Fenton, la tratarea apelor cu conținut de coloranți azoici, atât pe probe de ape sintetice, cât și ape reziduale industriale. Experimentele s-au realizat cu soluții sintetice de coloranți galben reactiv MR 125, portocaliu reactiv MG 150, roșu reactiv MB (R 12) și albastru direct FFN (B 15).

Concentrațiile acestor compuși au fost 10^{-4} și 10^{-3} M pentru apele sintetice, iar pentru probele de ape reziduale industriale care au conținut în principal colorant roșu reactiv MB(R12), încărcarea organică a fost cuprinsă între 910 - 1337 mgO₂/l, determinată prin metoda cu bicromat de potasiu.

Testele preliminare efectuate cu apă oxigenată asupra unor soluții de coloranți cu concentrația inițială $C_i = 10^{-4}$ M au condus la rezultate nesemnificative privind randamentele de oxidare chimică a acestui tip de impurificatori. De aceea s-a lucrat în continuare în sistem catalitic colorant.: Fe(II): H₂O₂, la pH = 3, situație în care potențialul de oxidare al apei oxigenate este maxim ($E^\circ = 1,776V$). Au fost analizate din punct de vedere al vitezei de decolorare a soluțiilor de coloranți următoarele rapoarte colorant: Fe(II): apă oxigenată 1:3,4:7,7 - 1:3,4:30,8 și 1:1,7:15,4 - 1:6,8:15,4.

Randamentele de eliminare a culorii obținute pentru soluții de coloranți cu $C_i = 10^{-4}$ M, la pH = 3, în sistem catalitic cu fier, au fost cuprins între 60 - 89% fiind dependente de raportul concentrațiilor molare ale reactanților din sistem și timpul de contact care a variat între 30-60 minute.

Pentru probele de ape reziduale luate în studiu randamentele de eliminare a încărcării organice (CCO-Cr) au fost cuprinse între 32,6-59,8% la un timp de contact de 10-40 minute, pH = 3 și raportul reactanților 1: 3,4 : 15,4.

Randamentele de eliminare a culorii depind de cantitatea de apă oxigenată inițială introdusă în sistem înregistrând un maxim, în funcție și de tipul de impurificator (colorant).

Comparativ cu reactivul Fenton, în cazul utilizării ozonului ca oxidant, pe ape conținând aceiași impurificatori, au fost identificate unele deosebiri care sunt prezentate mai jos.

Ozonul prezintă o reactivitate mare asupra majorității tipurilor de coloranți. Comparativ cu reactivul Fenton, ozonul oferă pentru experimentări un domeniu mult mai larg de pH. S-a lucrat la următoarele valori ale pH-ului soluțiilor de coloranți: 6 și 9, utilizând soluții de coloranți cu concentrația inițială de 10^{-4} și 10^{-3} M.

Experimentele de oxidare cu ozon au fost efectuate în regim dinamic, prin barbotare în coloana de contact.

Randamentele de eliminare a culorii din probele tratate au fost cuprinse între 10-98% și sunt dependente de cantitatea de ozon introdusă în sistem fiind într-o relație de proporționalitate. Eliminarea culorii din soluțiile tratate este asociată cu scindarea legăturii “azo” și distrugerea grupării cromofore a coloranților azoici.

Pentru probele de ape reziduale luate în lucru, la un timp de contact de 40 min, debit de ozon 10^{-4} M/l min și pH = 9, randamentele de eliminare a încărcării organice (CCO-Cr) au fost de 59,4 – 68,2%.

Pentru aceiași cantitate de ozon introdusă în sistem, randamentele de oxidare depind de concentrația impurificatorului fiind mai mici la concentrații mari ale acestuia.

pH-ul, de asemenea, reprezintă un parametru important al procesului. Oxidarea cu ozon poate decurge la pH acid (pH = 6), dar mai lent, în timp ce la pH alcalin (pH = 9) este mult mai rapidă. Aceasta evidențiază dublul mecanism al procesului de oxidare cu ozon - oxidarea directă și oxidarea prin mecanism radicalic cu OH \cdot .

Comparativ cu reactivul Fenton, ozonul oferă o cinetică mai rapidă, un domeniu extins de pH și o eficiență mai mare fiind un oxidant mult mai puternic.

Pe baza studiului cinetic efectuat s-a stabilit că procesele de oxidare analizate se desfășoară după o reacție de ordinul 2. Viteza proceselor de oxidare cu ozon la pH=9 este superioară proceselor de oxidare cu reactiv Fenton (pH=3), sau a oxidării cu ozon la pH=6.

După decolorarea soluțiilor de coloranți, preparate precum și a apelor reziduale industriale impurificate cu coloranți, prin tratarea cu ozon sau reactiv Fenton, s-a cercetat dacă probele conțin sau nu compuși anorganici cum sunt amoniacul sau azotatul. Acești compuși ar putea rezulta prin mineralizarea azotului organic, în urma oxidării cu ozon sau reactiv Fenton. În cazul soluțiilor tratate cu ozon, indiferent de pH-ul la care s-a lucrat 6 sau 9 s-a identificat prezența celor doi compuși anorganici.

De exemplu pentru soluția de colorant galben reactiv MR 125, 10^{-4} M , care conține 11,2 mg/l azot organic, după oxidare cu ozon, timp de contact 40 minute, la pH = 6 , cantitatea de azot anorganic rezultată sub formă de amoniac și azotat a fost de 9,6 mg/l, ceea ce reprezintă 85,7% din azotul organic inițial. Cum azotul care nu aparține ciclului triazinic reprezintă 62,5% din toată cantitatea de azot inițială, este evident că cel puțin parțial inelul triazinic a fost desfăcut.

Soluțiile de coloranți utilizate pentru experimente de oxidare cu ozon și reactiv Fenton au prezentat maxime de absorbție în domeniul vizibil, după cum urmează: galben reactiv MR125 la 392 nm, roșu reactiv MB(R 12) la 534 nm, albastru direct FFN (B15) la 594 nm și portocaliu reactiv MG 150 la 482 nm. După efectuarea experimentelor de oxidare au fost analizate spectrele în UV ale soluțiilor de coloranți și ale apelor reziduale industriale impurificate cu coloranți. Toate spectrele înregistrate au prezentat două maxime de absorbție și un minim la aproximativ aceleași valori ale lungimilor de undă, pentru toți coloranții, indiferent dacă oxidarea s-a făcut cu ozon sau cu reactiv Fenton. Intensitatea absorbțiilor a fost dependentă de concentrația inițială a impurificatorilor, 10^{-4} și 10^{-3} M și a fost parametrul care a diferențiat în cea mai mare parte spectrele.

Din analiza spectrelor prezentate și dat fiind complexitatea moleculei colorantului. de exemplu: portocaliu reactiv MG 150, compusă din două nuclee benzenice, un nucleu naftalinic și unul triazinic, precum și datorită faptului că 81% din azotul organic al moleculei a fost regăsit după oxidare în azot anorganic după ozonizare și 57% după tratarea cu reactiv Fenton, conduc la concluzia că legătura "azo" a fost scindată, ciclul triazinic a fost oxidat parțial prin deschiderea ciclului, iar dintre nucleele hidrocarburilor aromatice cel puțin o parte au fost oxidate la compuși alifatici de tipul aldehidelor, cetonelor și acizilor nesaturați. Faptul că o parte din compușii organici absorb după oxidarea probelor în domeniul 265-280 nm arată că scindarea nucleelor aromatice nu este totală, pentru că în această zonă absorb derivații monosubstituiți ai benzenului (aldehida benzoică, acidul benzoic, fenolul, etc); Totuși în această zonă, valoarea extincțiilor fiind mai mică decât în zonele învecinate rezultă că în cazul nucleelor benzenice, în cea mai mare parte are loc ruperea nucleului aromatic. Ținând cont că naftalina prezintă benzi de absorbție pentru $\lambda = 285$ și 311 nm, este posibil ca o parte din ciclu să nu fie oxidat în sensul ruperii inelului aromatic. Toți ceilalți trei

coloranți utilizați în experimente au prezentat maxime de absorbție în aceleași regiuni, iar minimul de absorbție a fost situat în aceeași zonă.

Pentru că experimentele s-au realizat cu aceleași concentrații inițiale de coloranți iar gradele de mineralizare rezultate din determinarea amoniacului și azotaților au fost similare, rezultă că procesele de oxidare au decurs prin aceleași faze intermediare și au condus la produși de degradare organici și anorganici de același tip.

Spectrele probelor de apă reziduală după oxidarea cu ozon sau reactiv Fenton au prezentat la absorbția în UV aceleași caracteristici cu cele menționate mai sus pentru soluțiile de colorant cu menținerea că extincțiile probelor tratate cu reactiv Fenton au valori mai mari de 2-3 ori comparativ cu cele rezultate la tratarea cu ozon.

Pe baza experimentelor efectuate și a rezultatelor obținute s-au stabilit două variante de tratare a apelor reziduale cu conținut de coloranți. În varianta care utilizează ozonul, fluxul tehnologic cuprinde fazele: omogenizare – uniformizare – coagulare – decantare – corecție pH – oxidare cu ozon-- neutralizare și evacuarea efluentului tratat.

În varianta care utilizează reactivul Fenton, fluxul tehnologic cuprinde fazele: omogenizare – egalizare – coagulare – decantare I – corecție pH – oxidare cu reactiv Fenton – neutralizare – decantare II și evacuarea efluentului tratat.

Prin aplicarea procesului de coagulare unor ape reziduale cu conținut de coloranți, având valori medii ale încărcării organice (CCOCr) de 910 – 1357 mgO₂/l, în urma experimentelor s-a constatat că în toate variantele analizate utilizarea sulfatului de aluminiu a condus la randamente mai mari de eliminare a încărcării organice (61- 68 %) comparativ cu cele obținute pentru sulfatul feros (30-35%). Eliminarea culorii s-a realizat în proporție de 14,8–20% la coagularea cu sulfat feros și cu 43-46% la utilizarea sulfatului de aluminiu. Parametrii optimi stabiliți pentru coagularea cu sulfat de aluminiu au fost 330-420 mgAl³⁺/l, pH = 5,7-6,2 iar pentru sulfatul feros au fost 320-480 mg Fe²⁺/l, pH= 6,8-7,6.

Floculele rezultate prin utilizarea sulfatului de aluminiu au fost mai mari, mai dispersate și au prezentat o capacitate de adsorbție mai pronunțată pentru compușii organici dizolvați decât cele formate la utilizarea sulfatului feros.

Utilizarea ca adjuvant de coagulare a polielectroliților de tip Polifin a arătat că polielectrolitul neionic polifin 7-10 în combinație cu sulfatul de aluminiu a condus la

îmbunătățirea randamentului fazei de coagulare cu 12%. De asemeni timpul de decantare a fost redus cu 50%.

Aplicarea procesului de oxidare cu reactiv Fenton, la un raport molar al reactanților colorant : Fe(II) : H₂O₂ de 1 : 3,4 : 15,4 la un timp de reacție de 60 minute a condus la randamente de 46,2 – 52,6% în eliminarea încărcării organice și de 89,8-90,4% în eliminarea culorii.

În cazul ozonului la un timp de contact de 40 minute și un debit de ozon de 10⁻⁴ M/l min, randamentul de eliminare a încărcării organice a fost de 59,4-68,2% iar a culorii de 98-99%.

Astfel în condițiile experimentale stabilite, ambele procese au condus la eficiențe de tratare apropiate. Alegerea variantei optime de tratare se va face după caz prin analiza riguroasă a tuturor aspectelor legate de chimismul procesului, eficiența tratării, aspecte legate de protecția personalului de exploatare și nu în ultimul rând după criteriul economic.

Pe baza datelor experimentale se propun scheme originale ale fluxurilor tehnologice a proceselor de tratare a apelor reziduale cu conținut de coloranți azoici, cu ozon și reactiv Fenton. Acestea sunt procese ecologice care, asigură o purificare avansată a apelor reziduale respectiv o protecție a mediului înconjurător.

Tehnologiile actuale moderne de tratare / epurare a apelor includ tot mai frecvent, ca o fază absolut necesară și procesele de oxidare. Dezvoltarea acestor procese va include cu certitudine utilizarea ozonului și a reactivului Fenton.

BIBLIOGRAFIE

1. Dinu, V., Mediul înconjurător în viața omenirii contemporane, Ed. Ceres, București, 1979
2. Florea, J., Robescu D., Hidrodinamica instalațiilor de transport hidropneumatic și de depoluare a apei și a aerului, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1982
3. Traian, E.R., Cahn, R., Mac Donald, G. J., Environmental Quality–The–First Report of the Council on Environmental Quality, N.S. Gouvernement Printing Office, Washington, 1970
4. Vlaicu, I., Ecologia Aplicată, Ed. Mirton, Timișoara, 1998
5. Malița, M., Cronica anului 2000, Ed. Politică, București, 1969
6. Dajani, Abdel, Salam., O viziune a Națiunilor Unite asupra apei și vieții pe pământ în vol. “Strălucirile apei” Slatina, p. 28, 1977
7. Ionescu, Al., Efectele biologice ale poluanților mediului, Ed. Academiei Române, București, p. 29, 1973
8. Furon, D., Problema apei în lume, Ed. Științifică, București, 1967
9. Popescu, V., Simpozion Probleme actuale ale protecției tratării și epurării apelor în România , Timișoara, vol.6,1984, p.137
10. Rădulescu, H., Poluare și tehnici de depoluare a mediului, Ed. Eurobit, Timișoara, 2001, p. 82.
11. Negulescu, M., Rusu, G., Antoniu, R., Cușa, E., Protecția calității apelor, Ed. Tehnică, București, 1982, p. 35
12. Mălăcea, I., Biologia apelor impurificate, Ed. Academiei Române, București, 1969, p. 41
13. Commoner, B., Cercul care se închide, Ed. Politică, București, 1980, p. 295,
14. xxx Wastewater Engineering, Treatment, Disposal, Reuse, Second Edition, Mc. Graw-Hill Book Company, New York, 1979

15. Bailey, P.S., Keller, J.E., *Journal of Organic Chemistry*, 33, 2680, 1968
16. Herbert, F. Lund., *Industrial Pollution Control Handbook*, Mc Graw-Hill Book Company .SUA, 1971
17. Stumm, W., Lames, J. Morgan., *Aquatic Chemistry*, John Wiley and Sons, Inc. SUA, 1970
18. Coheci, V., Martin, A., Minea, C., *Simpozion Probleme actuale ale protecției, tratării și epurării apelor în România, Timișoara*, vol. 1, 1984, p.10
19. Huibers, D. Th.A., et all. *Ozone Treatment of Secondary Effluent from Waste Water Treatment Plants*, report, No. 4, JWPCA, 04,1969
20. Warren, S, Perkins C.G, Namboodri W.K.,”Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 3, 1993, p. 202
21. Karl Heinz Gregor., *Oxidative Decolorization of Textile Waste Water with Advanced Oxidation Processes: Proceedings of the Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties*, Nashville Tennessee USA, February 17-19, vol. 2, 1993, p. 161
22. Steven, C., Goheen, David E., Durham, Margaret Mc Culloch, Wiliam O. Heath, *The Degradation of Organic Dyes by Corona Discharge: Proceedings of the Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties*, Nashville Tennessee USA, February 17-19, vol. 2, 1993 , p. 356
23. Bratu, C., Udrea, I. Ilic, V.A., *Simpozionul “Mediul și Industria” București sept. 1997*, p. 126
24. Ioana R, M., Bradu, C., Udrea, I., *Simpozionul Mediul și Industria, București sept. 1997*, p. 205
25. Brass, H.J., *Procedures for Analysis Organic Contaminants in Drinking Water*, JAWWA feb.,1982
26. Coheci, V., Lorinczi, E., Minea, C., Simon, T., *Simpozion Probleme actuale ale protecției tratării și epurării apelor în România Timișoara*, vol.1, 1984, p.85
27. Hitchcock, D.R., Law, S.E., Wu, J., Williams, P. L., *Determining Toxicity Trends in the Ozonation of Synthetic Dye Wastewaters Using the Nematode Caenorhabditis elegans* *Arch. Environmental Contamination and Toxicology* ,34, 1998, p.259

28. Wesley, Eckenfelder W JR., "Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties", Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 1, 1993, p. 1
29. Robinson, S.F, Monsen R.M., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol.1,1993, p.52, 60
30. Stoica, L., Rotaru, N., Simpozionul “Mediul și Industria” București sept.,1997, p.87
31. Lungu, E., Duda, L., Poluarea mediului și tehnologii de combatere, Ed. Mirton, Timișoara, 1999, p. 28
32. Negulescu, M., Simpozion Probleme actuale ale protecției tratării și epurării apelor în România, Timișoara vol.6,1984, p.106
33. Coheci, V., Bogatu, C., **Botău, D.**, Ciorba, Gh., Mășu, S.,- A doua sesiune de comunicări științifice Univ. Aurel Vlaicu, Arad, 1994, p. 52
34. Floru, L., Urseanu, F., Tăbărășanu, C., Palea, R., Chimia și tehnologia intermediarilor aromatici și a coloranților organici, Ed. Didactică și pedagogică București, 1980
35. Albu, D., Brezeanu, M., Mică enciclopedie de chimie, Ed. Enciclopedică română, București, 1974, p. 147
36. Lupușor, Gh., Chimia și tehnologia coloranților organici și a produșilor intermediari, vol.2, I.P.Iași(lit), 1974
37. Gheorghiu, C.V., Coloranți organici, Rev. St. V. Adamachi, Iași, 1947
38. Balaban, A.T., Banciu, M., Pogani, I., Aplicațiile metodelor fizice în chimia organică, Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București, 1983.
39. *** Standard methods, Ed.19, SUA, 1996
40. Mager, S., Analiză structurală organică, Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București, 1979.
41. Austin M. Patterson, Leonard T. Capell, Donald F. Walker., The ring index, Mc. Gregor and Werner, Inc. SUA, 1960.
42. Doré, M., Chimie des Oxidants et Traitement des Eaux, Technique et. Documentation 11, rue Lavoisier F. 75384, Paris, France, 1989.
43. Nenițescu, C.D., Chimie generală Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972.
44. *** Enciclopedia de chimie, Ed. Stiințifică și Enciclopedică București, vol. 1, p.295

45. Ann Wang H., Richard L. V., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 3, 1993, p. 74.
46. Randy, A. Bull, Jack D. Zeff., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 1, 1993, p. 27
47. Stumm, W. Lee, F.G., Ind.Eng. Chem, 53,143, 1961
48. Bishop, D. F., ş.a Ind. Eng. Chem., vol. 7, 1968, p. 110
49. Walling, Cheves., Fenton’s Reagent Revisited, Accts of Chem. Ressearch, vol. 8, 1975, p. 125
50. Philip, A. Vella Brenda Veronda., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 3, 1993, p. 62
51. Ann Wang, H., Richard L. V., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 3, 1993, p. 74
52. Christopher, M. Miller, Richard L. Valentine., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 3, 1993, p. 83
53. John Potter, F, John A. Roth., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 3, 1993, p. 92
54. Flaherty, K.A. JR., Huang C. P., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 3, 1993, p. 112
55. Hurst, D.H, Robinson K.G., Siegrist R.L., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 3, 1993, p. 158
56. Flaherty, K.A., Huang, C.P., Proceedings of the Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties, Nashville Tennessee USA, February 17-19, vol. 2, 1993, p. 59, 68

57. Stevart, R., Oxidation Mechanismus: Application to Organic Chemistry, W.A. Benjamin Inc. N.Y, 1964
58. Schirmann, J.P., Delavarenne, S.Y., Hydrogen Peroxide in Organic Chemistry, Ed. Et Doc. Ind., Paris, 1979
59. Richard, J. Watts, Matthew D. Udell, Solomon W., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 1, 1993, p. 38
60. Wilfried Eul, Gerd Scherer, Oswald Helmling, Proceedings of the Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties, Nashville Tennessee USA, February 17-19, vol. 1, 1993, p. 69
61. Emery, M. Froelich., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 1, 1993, p. 105
62. Walter, A. Gay, A; Proceedings of the Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties, Nashville Tennessee USA, February 17-19, vol. 2, 1993, p. 44
63. Solozhenko, E.G., Soboleva, N.M., Goncharuk, V.V., Water Ressearch, vol. 29, nr.9, 1995
64. Osamu Koyama, Yoichi Kamagata, Kazunori Nakamura., Water Ressearch, vol.28, nr.4, 1994
65. Anat. A. Lev, Vithal V., Deshpande – Chemical oxidation Simpoz. Nashville, vol. 6, 1993, p. 13
66. Wiberg, K.B., Oxidation in Organic Chemistry, Academic Press, New-York, 1965
67. Ravikumar, J.X., Gurol, M.D., Proceedings of the Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties, Nashville Tennessee USA, February 17-19, vol. 2, 1993, p. 206
68. Lipczynska, E. Kochany., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 3, 1993
69. xxx Water Treatment Handbook, Ed. V, Degremont Paris, France, 1979.
70. Walter Weber, Jr., Physicochemical Processes for Water quality control, Ann Arbor Science, Michigan, SUA, 1974

71. Coheci, V. Martin, A., Procese de oxidare și dezinfectie a apei, Lit. I.P.T. Timisoara, 1984
72. Francis, L. Evans III, Ozone in Water and Wastewater Treatment, Ann Arbor Science, SUA, 1972
73. Waters, W.A., Mechanismus of Oxidation of Organic Compounds, John Wiley and Sons, New York SUA, 1964
74. Wilfried, Eul, Gerd Scherer, Oswald Helmling., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 1, 1993, p. 69
75. William, H. Glaze., Proceedings of the Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 3, 1993, p. 1
76. Gulyas, H. R., von Bismarck Hemmerling L., Wat. Sci. Tech., vol. 32, nr. 7, p. 127, 1995
77. Bowers, A. R, Cho S. H, Singh A., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 1, 1993, p. 11
78. John, A. Roth., „Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties”, Nashville Tennessee, USA, February 17-19, vol. 1, 1993, p.114
79. David Yao, C.C., Werner, R. Haag, Theodore Mill, Proceedings of the Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties, Nashville Tennessee USA, February 17-19, vol. 2, 1993, p. 117
80. Gomella, C., Ozone Practices in France, JAWWA, Denver, Colorado, SUA, 13-18, 06,1971
81. Walter, Z., Tang, C.P.Huang., Water Research, nr.2,1995
82. Hondge, Z. Daniel W. Smith., Water Research nr.2,1995.
83. Coheci, V., Martin, A., Minea., C., Simpozion Probleme actuale ale protecției tratării și epurării apelor în România Timișoara, vol.6, 1984, p.34

84. Bruno Langlais, David A. Reckhow, Deborah R. Brink, Ozone in Water Treatment, Application and Engineering: Awwa Research Foundation and Lewis Publishers Inc.:Dnver, Colorado 80-235, USA, 1991, p. 154
85. Rice, R.G., Robson, C.M. Mille, G.W.Hill, A.G., JAWWA SUA, 1,1981
86. Donovan, O., D. C., JAWWA nr.57, 1965
87. Briner, E., Demolis, A., Paillard, H., Chem.Abstr. 4867,1961
88. Andreatzi, R.,Capria,V.,M.G.D'Amore, A. Insola.,Water Ressearch, vol.29, nr.1,1995
89. Coheci, V., Martin, A., Burtică, G., Bogdan, E., Simpozion Probleme actuale ale protecției tratării și epurării apelor în România , Timișoara, vol.2, 1984, p.57
90. Coheci, V., Martin, A., Minea, C., Simpozion Probleme actuale ale protecției tratării și epurării apelor în România , Timișoara, vol. 2,1984, p.73
91. Coheci, V., Tribunescu, P., Lorinczi, E., Bogdan, O., Simpozion Probleme actuale ale protecției tratării și epurării apelor în Romania , Timișoara, vol. 2, 1984, p.177
92. Tilenschi, S., - Chimie coloidală, Ed. Tehnică, București, 1964
93. Fiessinger, F., Techniques et Sciences Municipales, vol. 71, nr. 4, p. 147, 1976
94. Robert, L. Sunks., Water Treatment Plant Design Ann Arbor Science, Michigan, 1978, p. 65
95. Coheci, V., Lorinczi, E., Both, E., Cotarcă, C., Simpoz.Probleme actuale ale protecției tratării și epurării apelor în România , Timișoara, vol. 2, 1984, p.121
96. Dalea, V., Bogatu, C., **Botău, D.**, Gheju, M., Rus, V., Chem. Bull. of „Politehnica” Univ. of Timisoara, vol. 42 (56), 61, 1997
97. Bogatu, C., **Botău, D.**, Gheju, M., Rus, V., Dalea, V., „Zilele Academice Timișene”, 1997, p. 39
98. Coheci, V., Martin, A., Lorinczi., E., Memoriile secției științifice seria IV, Tom III, nr.2, Editura Academiei, p.39, 1980
99. Coheci., V., Revista de chimie, 23,1, p.32, 1972
100. Coheci., V., Teză de doctorat IPTVT, 1971
101. Kawamura, S., J.A.W.W.A, 68, 1967
102. Martin, A., Teză de doctorat IPTVT, 1981.
103. Hahn., H., Vom Wasser, 33, 1966

104. Packham, j., R. F., Appl. Chem., 12, 464, 1969
105. Riddick, Th.M., J.A.W.W.A., 60, 1018, 1968
106. Black, A.P., ș a., J.A.W.W.A., 57,363, 1965
107. Schaffer, W., Wasserchemie, T.H.Karlsruhe, 3, 8, 1967
108. Robinson., M., Water and Water Engineering, 96, 1964
109. Stumm, W., Morgan, J., J.A.W.W.A., 971, 1962
110. Ionescu, T., Ape industriale și reziduale, Ed. Tehnică, București, 1964.
111. Stumm, W., O`Melia, C., J.A.W.W.A. 60, 514, 1968
112. Rubin, A., Chemistry of Wastewater Technology, Ann Arbor Sci., SUA, 1978.
113. Stumm, W., Morgan, J., J.A.W.W.A., 1971, 1962
114. Singley, J. E., Sullivan, J.R., J.A.W.W.A. 190, 1968
115. Liteanu, C., Chimia analitică, volumetrie, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1972
116. **Botău, D.**, Bogatu, C., Gheju, M., Iovi, A., Al 3-lea Simpozion International, Novi Sad, 24-25 septembrie, 1998, p. 861
117. **Botău, D.**, Bogatu, C., Gheju, M., Georgescu, C., Conferința Internațională de Chimie și Inginerie Chimică, București, 30 sept.-2 oct., 1999, p. 143
118. **Botău, D.**, Bogatu, C., Gheju, M., Iovi, A., Revista de Chimie, 52, nr.3, 256, 2001
119. William, W. Powell, Donald L. Michelsen, Greg D. Boardman, Andrea M. Dietrich, Rebecca M. Woodby, Proceedings of the Third International Symposium chemical Oxidation: Technology For the Nineties, Nashville Tennessee USA, February 17-19, vol. 2, 1993, p. 278
120. Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., Chem. Rev., 93, 1993
121. Popa, Gr., Paralescu I.A., Chimia Analitică, Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1977
122. **Botău, D.**, Bogatu, C., Gheju, M., Iovi, A., Negrea, P., Zilele Academice Timișene, ed. a- 4-a, Timișoara, 1999, p.103
- 123 **Botău, D.**, Bogatu, C., „Zilele Academice Timișene”, 1997, p. 72
124. **Botău, D.**, Bogatu, C., Gheju, M., Dalea, V., Iovi, A., Al 4-lea Simpozion International asupra poluării mediului, Varșovia, 15-17 septembrie,1998, p. 113

125. Hurduc N., Odochian L., *Cinetica chimică -Lucrări practice*, Univ. Al. I. Cuza, Iași, 1974
126. Schneider I.A., *Cinetică chimică*, Centrul de multiplicare, Univ. Al. I. Cuza Iași, 1974.
127. Murgulescu I. G., Segal E., Oncescu T.; *Introducere în chimia fizică, Cinetică chimică și cataliză*, Ed. Academiei, București, 1981
128. Coheci, V., Martin, A., Vlad, F., *Revista de chimie*, 40, nr. 2, p. 159, 1989,
129. Coheci, D., Lungu, E., **Botău, D.**, Bogatu, C., Duda., L., *Zilele Academice Timișene*, ed. a- 4-a, Timișoara, 1999, p. 231
130. Pignatello, J.J., Yunfu Sun., *Water Ressearch*, vol. 29, nr.8, 1995
131. Coheci, D., Lungu, E., Bogatu, C., **Botău D.**, Duda, L., *Zilele Academice Timișene*, ed. a- 4-a, Timișoara, 1999, p. 240
132. Luca, C., *pH-ul și aplicațiile lui*, Ed. Tehnică, București, 1964
133. Bogatu, C., **Botău, D.**, Duda, L., Negrea, P., Dalea, V., *Congres BENA*, Edime, Turcia, 19-22 oct., abstracts volume,2001, p. 296
134. Bogatu C., **Botău, D.**, Gheju, M., *Journal of Environmental Protection and Ecology*, Bulgaria, Sofia, 2002, p. 210

Introducere.....	1
I. Oxidarea chimică în tratarea apelor reziduale.....	5
1. Generalități. Rolul oxidanților în tratarea apelor.....	5
1.1 Tratarea apelor reziduale industriale.....	7
1.2 Considerații asupra coloranților.....	10
1.3 Ape colorate și cu încărcare organică. Definiția și originea culorii.....	13
2. Apa oxigenată ca oxidant în tehnologia apei (în tratarea apelor reziduale).....	16
2.1. Proprietățile apei oxigenate.....	16
2.2. Obținerea apei oxigenate.....	17
2.3. Reactivitatea directă și radicalică a apei oxigenate.....	20
2.4. Acțiunea apei oxigenate asupra compușilor anorganici și organici.....	23
3. Ozonul ca oxidant în tehnologia apei (în tratarea apelor reziduale).....	28
3.1. Proprietățile ozonului.....	28
3.2. Obținerea ozonului.....	31
3.3. Reactivitatea directă și radicalică a ozonului.....	34
3.4. Acțiunea ozonului asupra compușilor anorganici și organici.....	39
4. Procesul de coagulare aplicat la epurarea apelor reziduale.....	47
4.1. Considerații generale asupra procesului de coagulare.....	47
4.2. Factorii care influențează procesul de coagulare.....	50
4.2.1. Natura și concentrația fazei disperse.....	50
4.2.2. Influența potențialului zeta (PZ).....	50
4.2.3. Influența condițiilor hidrodinamice.....	51
4.2.4. Influența pH-ului.....	51
4.2.5. Influența temperaturii.....	52
II. Partea experimentală.	
Cercetări privind oxidarea în soluție apoasă cu reactiv Fenton și ozon a coloranților azoici reactivi roșu MB(R 12), portocaliu MG 150, galben MR 125 și albastru direct FFN(B 15).....	53
5. Caracterizarea coloranților azoici studiați.....	53
5.1. Proprietăți și utilizări.....	53
5.2. Studii spectrofotometrice UV-VIS.....	56
5.2.1. Modul de lucru.....	56
5.2.2. Stabilirea lungimii de undă caracteristică pentru fiecare colorant studiat.....	56
5.2.3. Stabilirea dependenței între absorbantă și concentrația colorantului.....	59
5.3. Concluzii.....	63
6. Oxidarea cu reactiv Fenton aplicată unor soluții sintetice și unor ape reziduale impurificate cu coloranți azoici.....	64
6.1. Modul de lucru.....	65

6.2. Oxidarea cu reactiv Fenton aplicată unor soluții sintetice și ape reziduale impurificate cu coloranți	67
6.3. Concluzii.....	84
7. Oxidarea cu ozon aplicată unor soluții sintetice și ape reziduale impurificate cu coloranți azoici.....	85
7.1. Modul de lucru.....	86
7.2. Oxidarea cu ozon aplicată unor soluții sintetice și ape reziduale impurificate cu coloranți	88
7.3. Concluzii.....	103
8. Studii privind aspecte cinetice ale oxidării cu reactiv Fenton și ozon în soluții apoase, a coloranților azoici reactivi roșu MB(R 12), portocaliu MG 150, galben MR 125 și albastru direct FFN (B 15).....	104
8.1. Determinarea ordinului de reacție în cazul proceselor de oxidare cu reactiv Fenton și ozon aplicate la tratarea soluțiilor apoase cu coloranți azoici reactivi roșu MB(R 12), portocaliu MG 150, galben MR 125 și albastru direct FFN(B 15).....	105
8.2. Determinarea constantelor de viteză în procesele de oxidare cu reactiv Fenton și ozon aplicate la tratarea soluțiilor apoase cu coloranți azoici reactivi roșu MB(R 12), portocaliu MG 150, galben MR 125 și albastru direct FFN(B 15)	109
8.3. Concluzii.....	131
9. Studii asupra apelor tratate cu reactiv Fenton și ozon.....	132
9.1. Studii chimice. Analiza compușilor anorganici, amoniac și azotat rezultați prin tratarea soluțiilor de coloranți azoici roșu MB(R 12), portocaliu MG 150, galben MR 125 și albastru FFN(B 15) cu ozon și reactiv Fenton.....	132
9.1.1. Modul de lucru.....	132
9.1.2. Date experimentale.....	133
9.2. Studii spectrofotometrice UV a soluțiilor de coloranți azoici tratate cu ozon și reactiv Fenton.....	137
9.2.1. Modul de lucru.....	137
9.2.2. Date experimentale.....	137
9.3. Concluzii.....	143
10. Studii asupra procesului de coagulare aplicat la tratarea apelor reziduale cu conținut de coloranți azoici.....	144
10.1. Modul de lucru.....	144
10.2. Date experimentale.....	145
10.3. Concluzii.....	160
11. Procese tehnologice la tratarea apelor reziduale cu conținut de coloranți azoici.....	161
12. Concluzii.....	166
Bibliografie.....	171
Cuprins.....	180