

TRANSFER OF ORGANIC SUBSTANCES FROM RESIDUAL TANNERY BATHS TO THE MULTIFUNCTIONAL MINERAL COMPLEX MADE OF RED MUD

TRANSFERUL SUBSTANȚELOR ORGANICE DIN FLOTE REZIDUALE DIN TĂBĂCĂRIE ÎN COMPLEXUL MINERAL MULTIFUNCȚIONAL REALIZAT DIN NĂMOL ROȘU

Mihaela-Doina NICULESCU*

INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., sector 3, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

TRANSFER OF ORGANIC SUBSTANCES FROM RESIDUAL TANNERY BATHS TO THE MULTIFUNCTIONAL MINERAL COMPLEX MADE OF RED MUD

ABSTRACT. This research highlights the possibility of individual treatment of baths resulting from processes prior to leather tanning for controlled capture of organic substances using mineral complex made by chemical modification of red mud, waste from the production of alumina from bauxite, using the Bayer process. Experiments have demonstrated the capacity of the mineral complex, obtained by chemical modification of red mud, to retain organic substances from wastewater. By treating the residual baths from operations prior to leather tanning with the red mud based mineral complex, chemical oxygen demand of residual baths can be reduced by about 85%. The transfer of organic substances into the mineral complex is simple, effective and reproducible and does not cause particular problems in terms of toxicology and occupational safety.

KEY WORDS: organic substances, transfer, mineral complex

TRANSFERUL SUBSTANȚELOR ORGANICE DIN FLOTE REZIDUALE DIN TĂBĂCĂRIE ÎN COMPLEXUL MINERAL MULTIFUNCȚIONAL REALIZAT DIN NĂMOL ROȘU

REZUMAT. Cercetările de față pun în evidență posibilitatea tratării individuale a flotelor rezultate din procesele preliminare ale tăbăcirii pieilor naturale, pentru captarea controlată a substanțelor organice, folosind complexul de minerale realizat prin modificarea chimică a nămolului roșu, deșeu de fabricație a aluminei din bauxită, prin procedeul Bayer. Experimentările au evidențiat capacitatea complexului de minerale, realizat prin modificarea chimică a nămolului roșu, de a reține substanțe organice din ape reziduale. Prin tratarea flotelor reziduale rezultate din operațiile preliminare tăbăcirii pieilor cu complexul de minerale pe bază de nămol roșu, se poate reduce consumul chimic de oxigen al flotelor reziduale cu aproximativ 85%. Procesul de transfer al substanțelor organice în complexul de minerale este simplu, eficient și reproductibil și nu induce probleme deosebite sub aspectul toxicologic și al protecției muncii.

CUVINTE CHEIE: substanțe organice, transfer, complex mineral

LE TRANSFERT DE SUBSTANCES ORGANIQUES DES BAINS RÉSIDUELS DE LA TANNERIE DANS UN COMPLEXE MINÉRAL MULTIFONCTIONNEL À BASE DE LA BOUE ROUGE

RÉSUMÉ. Cette recherche met en évidence la possibilité du traitement individuel des bains résultant des opérations préalables de tannage du cuir naturel pour l'absorption contrôlée de substances organiques à l'aide du complexe minéral fait par modification chimique de la boue rouge, un déchet de la production de l'alumine à partir de bauxite, en utilisant le procédé Bayer. Les expériences ont démontré la capacité du complexe minéral, obtenu par modification chimique de la boue rouge, de retenir les substances organiques retrouvées dans les eaux usées. En traitant le bain résiduel des opérations préliminaires de tannage des peaux en employant le complexe minéral à base de la boue rouge, on peut réduire la demande chimique en oxygène du bain résiduel par environ 85%. Le transfert de substances organiques dans les complexes minéraux est simple, efficace et reproductible et ne provoque pas de problèmes particuliers en termes de toxicologie et de sécurité au travail.

MOTS CLÉS: substances organiques, transfert, complexe minéral

INTRODUCTION

Turning raw hides into semi-processed leather for manufacture of footwear, clothing, furniture upholstery, technical articles etc., involves circulation of large amounts of water and many chemical and mechanical processing operations, resulting in large quantities of solid waste and residual baths.

INTRODUCERE

Transformarea pieilor crude în semifabricate din piele destinate confecționării de încălțăminte, haine, tapițerii de mobilă, articole tehnice etc., implică vehicularea unor mari cantități de apă și multe operații de prelucrare chimică și mecanică, finalizate cu generarea unor mari cantități de deșeuri solide și flote reziduale.

* Correspondence to: Mihaela-Doina NICULESCU, INCDTP - Division: Leather and Footwear Research Institute, 93 Ion Minulescu St., sector 3, Bucharest, Romania, email: icpi@icpi.ro

An important issue in wastewater treatment is the organic load, which leads to the formation of large quantities of sludge in pre-treatment plants.

Among leather processing operations, the load richest in organic substances is that of wastewater from operations prior to tanning: washing, soaking, liming, which are designed to prepare the dermis for tanning.

The washing operation is designed to remove coarse residue, the excess of preservation agent and to facilitate rehydration of the hide. Residual baths contain a large amount of salt, as well as organic waste.

The soaking operation aims at rehydrating the hide and remove undesirable matter: preservatives, adherent impurities (dirt, blood, etc.), water soluble proteins (albumin) and the proteins soluble in salt solutions (globulins). Therefore, in addition to salt, sodium carbonate and emulsifiers, wastewater from this operation contains soluble proteins, blood serum and solid organic impurities.

The liming operation consists in removing the hair and epidermis. Residual baths contain hydrated lime, sodium sulphide, sodium hydrosulphide, and a large amount of proteins, especially keratin.

Out of these categories of organic substances found in wastewater from tanneries, dyes are a special class, coming either from the background dyeing operations, or from finishing operations, when metal-complex dyes are used for emphasizing and tinting colour or for special aesthetic effects.

As a result of overall chemical treatment in pre-treatment plants, the majority of the organic substance content in residual baths of natural leather processing is transferred to residual sludge, whose traceability is not always clear.

Depending on the particularities of each tannery, various procedures may be employed to reduce wastewater treatment costs, which are generally significant. One solution is to pre-treat water using pollutant-specific adsorbent materials, which involves the use of a range of materials, which often require considerable cost and labour leading to a very low economic efficiency.

O problemă importantă în tratarea apelor reziduale o ridică încărcătura organică, care conduce la formarea unor mari cantități de nămoluri în stațiile de pre-epurare.

Din procesele de prelucrare a pieilor, încărcătura cea mai bogată în substanțe organice o au apele reziduale provenite din operațiile preliminare tăbăcirii: spălare, înmuiere, cenușărire, care au rolul de a pregăti derma pentru operația de tăbăcire.

Operația de spălare are rolul de îndepărtare a reziduurilor grosiere, a surplusului de agent de conservare și de a facilita rehidratarea pielii. Flotele reziduale conțin o mare cantitate de sare, dar și reziduuri organice.

Operația de înmuiere are ca scop rehidratarea pielii și îndepărtarea materialelor nedorite: agentul de conservare, impurități aderente (noroi, sânge etc.), proteinele solubile în apă (albumine) și cele solubile în soluții saline (globuline). Prin urmare, apele reziduale de la această operație, pe lângă sare, carbonat de sodiu și emulgatori, conțin proteine solubile, ser sanguin și impurități organice solide.

Operația de cenușărire constă în eliminarea părului și a epidermei. Flotele reziduale conțin var hidratat, sulfură de sodiu, hidrosulfură de sodiu, dar și o mare cantitate de proteine, în special cheratine.

Față de aceste categorii de substanțe organice, din apele reziduale din tăbăcirii, o clasă aparte o reprezintă coloranții, care provin fie din operațiile de vopsire de fond a pieilor, fie din operațiile de finisare, când se folosesc coloranți metal-complecși pentru accentuarea și nuanțarea culorii sau pentru efecte estetice deosebite.

În urma tratării chimice globale în stațiile de pre-epurare, cea mai mare parte din conținutul de substanțe organice din flotele reziduale ale procesului de prelucrare a pieilor naturale este transferată în nămolurile reziduale, a căror trasabilitate nu este întotdeauna foarte clară.

În funcție de particularitățile fiecărei tăbăcirii, se pot adopta diverse proceduri de reducere a costurilor de tratare a apelor reziduale, care, în general, sunt semnificative. Una din soluții o reprezintă pretratarea apelor cu materiale adsorbante specifice poluanților, ceea ce implică folosirea unei palete de materiale, care adesea generează costuri și manoperă a căror cuantificare conduce la o eficiență economică destul de scăzută.

This paper has considered the possibility of individual treatment of residual baths for controlled capture of organic substances using a mineral complex developed through chemical modification of red mud [1], waste resulting from manufacturing alumina from bauxite, using the Bayer process.

Red mud is known as a material having a high capacity of capturing a wide range of pollutants, from heavy metals and anions to dyes [2-6].

Chemical modification of red mud in order to develop the capacity of capturing a specific compound (chromium, for instance) and physical conditioning [1, 7], does not negate the affinity of the material for other chemical species.

Previous research [8] showed that the mineral complex matrix has a multifunctional character, highlighting the following:

- The mineral complex made of red mud has a chromium retaining capacity of 60 mg/g;
- In the acid pH range, the mineral complex is able to reduce the sulphate content by more than 85%;
- In baths with weakly acid or alkaline pH, the mineral complex may reduce silicon content by 30% to 80%;
- Chemically modified red mud is able to retain phosphates from residual baths;
- Chemically modified red mud is able to retain amino acids with positively charged polar radical from protein polydispersions.

Recent results [9] have shown the considerable potential of mineral complex from red mud waste as management tool for the aquatic ecosystem, by highlighting its sorption capacity for dissolved organic carbon, phosphorus and for all species of nitrogen found in wastewater.

This paper discusses issues related to transferring organic substances from residual baths resulting from operations prior to leather tanning (washing, soaking, deliming), and the dyes used for leather finishing, found in tannery wastewater, into the mineral complex made from red mud in order to reduce the consumption of chemicals in the pre-treatment plant and the amount of sludge generated.

În lucrarea de față s-a luat în considerare posibilitatea tratării individuale a flotelor pentru captarea controlată a substanțelor organice, folosind complexul de minerale realizat prin modificarea chimică a nămolului roșu [1], un deșeu de fabricație a aluminei din bauxită, prin procedeul Bayer.

Nămolul roșu este recunoscut ca un material cu mare capacitate de captare a unui spectru larg de poluanți, de la metale grele, anioni, până la coloranți [2-6].

Modificarea chimică a nămolului roșu pentru dezvoltarea capacității de captare a unui compus specific (cum este cromul, de exemplu) și condiționarea fizică [1, 7] nu anulează afinitatea acestui material pentru alte specii chimice.

Cercetări anterioare [8] au demonstrat că matricea complexului mineral are un caracter multifuncțional, punându-se în evidență următoarele aspecte:

- Complexul mineral realizat din nămolul roșu are o capacitate de reținere a cromului de 60mg/g;
- În domeniul de pH acid, complexul de minerale are capacitatea de a reduce cu peste 85% conținutul de sulfat;
- În flote cu pH foarte ușor acid sau alcalin, complexul mineral poate reduce cu 30% până la 80% conținutul de siliciu;
- Nămolul roșu modificat chimic este capabil de a reține fosfați din flote reziduale;
- Nămol roșu modificat chimic este capabil de a reține aminoacizi cu radical polar încărcat pozitiv din polidispersii proteice;

Rezultate recente [9] au demonstrat potențialul considerabil pe care îl are complexul de minerale din deșeu de nămol roșu, ca instrument de gestionare a ecosistemului acvatic, prin evidențierea capacității de sorbție a acestuia pentru carbonul organic dizolvat, pentru fosfor și pentru toate speciile de azot prezente în ape.

În lucrarea de față se discută aspecte legate de posibilitatea transferării substanțelor organice din flotele reziduale din operațiile preliminare tăbăcirii pieilor (spălare, înmuiere, decalcificare), dar și a coloranților folosiți la finisarea pieilor, care ajung în apele reziduale din tăbăcirii, în complexul de minerale realizat din nămolul roșu, în vederea reducerii consumului de substanțe chimice în stația de pre-epurare și a cantității de nămol generat.

MATERIALS AND METHODS

1. The multifunctional mineral complex made of red mud is a solid powdery material, of hematite red colour. The mineral complex composition, determined by X-ray fluorescence, is the following: Na₂O 5.00%; MgO 3.00%; Al₂O₃ 20.00%; SiO₂ 9.00%; P₂O₅ 1.50%; SO₃ 1.50%; Cl 2.50%; CaO 3.44%; TiO₂ 7.84%; V₂O₅ 0.33%; Cr₂O₃ 0.20%; MnO 0.10%; Fe₂O₃ 47.10%.

The BET specific surface area of the particles is of 48.0673 m²/g.

The texture and morphology of particle surface, determined by scanning electron microscopy, are specific to mainly flat, large aggregates with large spaces in-between.

The point of zero charge (PZC), determined by potentiometric titration, is in the acid range, pH = 6.21 [10].

2. Residual baths from washing, soaking and deliming operations contain organic substances within the 14,000-21,000 mg/dm³ range.

3. Methods of analysis. Residual solutions were analyzed by gravimetric, volumetric and potentiometric methods, to determine the chemical oxygen demand as an expression of soluble and insoluble organic substances, and the pH. Red mud sediments loaded with substances transferred from wastewater were dried in an oven, in a gradually increasing temperature system and were then cooled and ground. The ones resulting from adsorption of organic substances from baths of operations prior to tanning were analyzed by IR spectroscopy with a Jasco FT/IR-4200 spectrophotometer, while those derived from adsorption of metal-complex dyes were analyzed by UV-VIS spectroscopy using a JASCO V-550 UV-VIS spectrophotometer, Jasco.

EXPERIMENTAL

Experiments were conducted to determine the optimal parameters within which the mineral matrix of red mud can capture the excess organic matter from residual baths of leather processing operations, substances that are currently causing a difficult task for

MATERIALE ȘI METODE

1. Complexul de minerale multifuncțional realizat din nămol roșu este un material solid, pulverulent, de culoare roșu hematit. Compoziția complexului mineral, determinată prin fluorescență de raze X, este următoarea: Na₂O 5,00%; MgO 3,00%; Al₂O₃ 20,00%; SiO₂ 9,00%; P₂O₅ 1,50%; SO₃ 1,50%; Cl 2,50%; CaO 3,44%; TiO₂ 7,84%; V₂O₅ 0,33%; Cr₂O₃ 0,20%; MnO 0,10%; Fe₂O₃ 47,10%.

Suprafața specifică BET a particulelor este de 48,0673 m²/g.

Textura și morfologia suprafețelor particulelor, determinate prin microscopie electronică de baleiaj, sunt specifice agregatelor mari, preponderent plate, cu spații largi între ele.

Punctul de sarcină zero (PSZ), determinat prin titrare potențiometrică, se situează în domeniul acid, la pH=6,21 [10].

2. Flotele reziduale din operațiile de spălare, înmuiere și decalcificare a pieilor, cu un conținut de substanțe organice în intervalul 14.000-21.000 mg/dm³.

3. Metode de analiză. Soluțiile reziduale au fost analizate prin metode gravimetrice, volumetrice și potențiometrice, pentru stabilirea consumului chimic de oxigen, expresie a conținutului de substanțe organice solubile și insolubile, precum și a pH-ului. Sedimentele de nămol roșu încărcate cu substanțele transferate din apele reziduale au fost uscate în etuvă, într-un regim crescător de temperatură, răcite și mărunțite. Cele provenite de la adsorbția substanțelor organice din flotele operațiilor preliminare tăbăcirii au fost analizate prin spectrometrie IR, cu un spectrofotometru FT/IR-4200, Jasco, iar cele provenite de la adsorbția coloranților metal-complecși, prin spectroscopie UV-VIS, cu un spectrofotometru UV-VIS, JASCO V-550, Jasco.

PARTEA EXPERIMENTALĂ

S-au realizat experimente pentru stabilirea parametrilor optimi în care matricea minerală a nămolului roșu poate capta excedentul de substanțe organice din flotele reziduale ale operațiilor de prelucrare a pieilor, substanțe care în mod curent induc

treatment plants and producing large amounts of sludge to be subsequently managed.

To establish process parameters, three technological models were developed and tested for three types of residual baths from washing, soaking and liming operations, known as having the highest load of organic matter.

Experimental Techniques

1. Chemically modified and conditioned red mud was dispersed in residual bath samples from the washing operation in a solid/liquid ratio of 1/10. The adsorption was carried out at room temperature (about 20°C) under stirring, at intervals of 1, 2 and 3 hours.

2. Chemically modified and conditioned red mud was dispersed in residual bath samples from the soaking operation, in amounts equivalent to solid/liquid ratio of 1/10, 1/15 and 1/20. The adsorption was carried out at room temperature (about 20°C) under stirring, for 2 hours.

3. Chemically modified and conditioned red mud was dispersed in residual bath samples from the liming operation, as such and with adjusted pH using hydrochloric acid, from the initial pH of 12.03 to pH 9 and pH 8. The adsorption was carried out at a solid/liquid ratio of 1/10 at room temperature (about 20°C) under continuous stirring for 2 hours.

4. Chemically modified and conditioned red mud was dispersed in residual bath samples containing metal-complex dyes in a solid/liquid ratio of 1/10. Adsorption process was carried out at room temperature (about 20°C) under intermittent stirring - 5 minutes stirring, 55 minutes rest - for 6 hours.

After completion of stirring programme, dispersions were filtered under vacuum.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Residual baths from operations prior to tanning (washing, soaking, liming) were analyzed before and after treatment with mineral complex of chemically modified red mud.

o sarcină dificilă stațiilor de epurare și generează mari cantități de nămoluri ce trebuie gestionate ulterior.

Pentru stabilirea parametrilor tehnologici, s-au elaborat și experimentat trei modele tehnologice pentru trei tipuri de flote reziduale, provenite de la operațiile de spălare, înmuiere și cenușărire a pieilor, recunoscute ca având cele mai mari încărcări de materii organice.

Tehnici experimentale

1. Nămolul roșu modificat chimic și condiționat a fost dispersat în probe de flote reziduale provenite de la operația de spălare a pieilor într-un raport solid/lichid de 1/10. Procesul de adsorbție s-a desfășurat la temperatură ambiantă (aproximativ 20°C), sub agitare, în intervale de timp de 1, 2 și 3 ore.

2. Nămolul roșu modificat chimic și condiționat a fost dispersat în probe de flote reziduale provenite de la operația de înmuiere, în cantități echivalente unor rapoarte solid/lichid de 1/10, 1/15 și 1/20. Procesul de adsorbție s-a desfășurat la temperatură ambiantă (aproximativ 20°C), sub agitare, timp de 2 ore.

3. Nămolul roșu modificat chimic și condiționat a fost dispersat în probe de flote reziduale provenite de la operația de cenușărire, brute și cu pH-ul modificat cu acid clorhidric, de la pH-ul inițial de 12,03, la pH 9 și pH 8. Procesul de adsorbție s-a desfășurat la un raport solid/lichid de 1/10, la temperatură ambiantă (aproximativ 20°C), sub agitare continuă, timp de 2 ore.

4. Nămolul roșu modificat chimic și condiționat a fost dispersat în probe de ape reziduale cu conținut de coloranți metal-complecși, într-un raport solid/lichid de 1/10. Procesul de adsorbție s-a desfășurat la temperatură ambiantă (aproximativ 20°C), cu agitare intermitentă, 5 minute agitare, 55 minute repaos, timp de 6 h.

După epuizarea programului de agitare, dispersiile au fost filtrate sub vid.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Flotele reziduale de la operațiile premergătoare tăbăcirii (spălare, înmuiere, cenușărire) au fost analizate atât înainte, cât și după tratarea cu complexul mineral de nămol roșu modificat chimic.

As demonstrated [8], after treatment with mineral complex, the amount of organic matter decreases, which is also reflected by the reduction of chemical oxygen demand by 50%.

The experimental results shown in Figure 1 show that the optimal duration of the transfer process of organic matter into the mineral matrix is 2 hours. In this interval, chemical oxygen demand decreases by more than 85%. In these circumstances, a longer duration is not justified, especially since, prolonging stirring time could cause the reverse process, i.e. desorption of organic matter from particles of adsorbent material.

Așa cum s-a demonstrat [8], după procesul de tratare cu complexul de minerale, cantitatea de substanțe organice scade semnificativ, aspect reflectat de reducerea consumului chimic de oxigen cu peste 50%.

Rezultatele experimentale prezentate în Figura 1 evidențiază faptul că durata optimă a procesului de transfer al substanțelor organice în matricea minerală este de 2 ore. În acest interval de timp, consumul chimic de oxigen scade cu peste 85%. În aceste condiții, o durată mai mare nu se justifică, cu atât mai mult cu cât prelungirea duratei de agitare ar putea determina procesul invers, respectiv desorbția materiilor organice de pe particulele de material adsorbant.

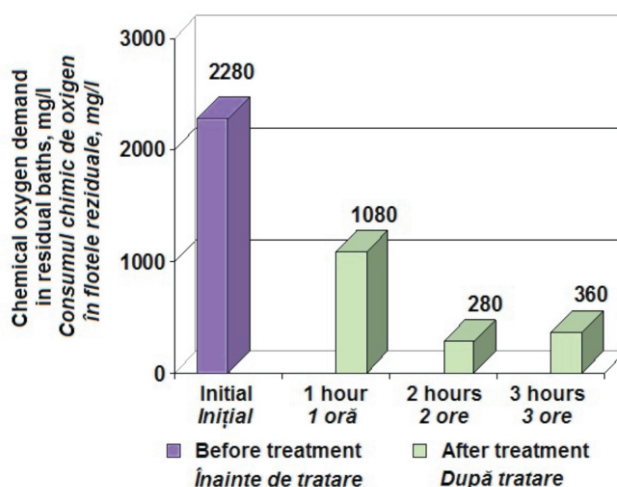


Figure 1. Kinetics of chemical oxygen demand reduction
Figura 1. Cinetica reducerii consumului chimic de oxigen

Increasing the dose of adsorbent material, in solid/liquid ratio ranging from 1/10 to 1.5/10 and 2/10, does not cause a decrease in the amount of organic matter in treated wastewater, moreover, there is a slight growth, as Figure 2 shows, due to the decrease in concentration gradient and shift of balance in the direction of the desorption phenomenon.

Creșterea ofertei de material adsorbant, transpusă în rapoarte solid/lichid de la 1/10 la 1,5/10 și 2/10, nu determină o scădere a cantității de substanțe organice din apele reziduale tratate; mai mult chiar, are loc o ușoară creștere, așa cum se poate vedea în Figura 2, datorită scăderii gradientului de concentrație și deplasării echilibrului în sensul fenomenului de desorbție.

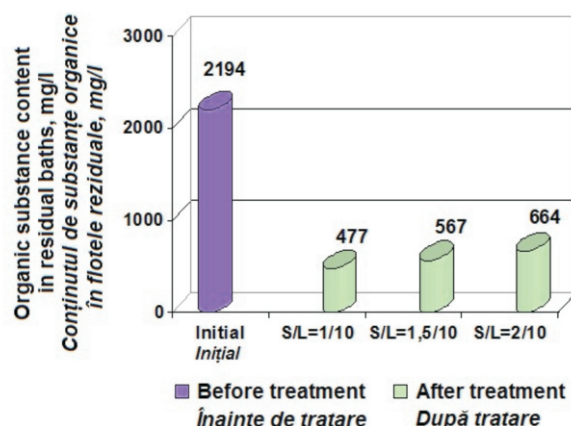


Figure 2. Influence of solid/liquid ratio (S/L) on the reduction of organic substance content
 Figura 2. Influența raportului solid/lichid (S/L) asupra reducerii conținutului de substanțe organice

The best solid/liquid ratio is 1/10 and provides an adsorption yield of over 75% of organic matter contained in the exhausted baths of processes prior to tanning.

Changing the pH of the onset of organic substance adsorption in the mineral matrix may induce new reactions with balances difficult to achieve in the optimum range and which may give rise to new compounds both in the mineral matrix and with the matters contained in the residual bath, resulting in new variables in the given system, with repercussions on adsorption-desorption balance. This is supported by experiments conducted, the results of which are shown in Figure 3.

Cel mai bun raport solid/lichid se situează la nivelul de 1/10 și asigură un randament de adsorbție de peste 75% din substanțele organice conținute în flotele epuizate ale proceselor preliminare tăbăcirii pieilor.

Modificarea pH-ului la care debutează adsorbția substanțelor organice în matricea minerală, poate induce reacții noi, cu echilibre greu de atins în intervalul optim și care pot genera compuși noi atât în matricea minerală, cât și cu materiile conținute de flota reziduală, ceea ce conduce la noi variabile în sistemul dat, cu repercusiuni asupra echilibrului adsorbție-desorbție. Acest aspect este susținut de experimentele realizate, ale căror rezultate sunt ilustrate în Figura 3.

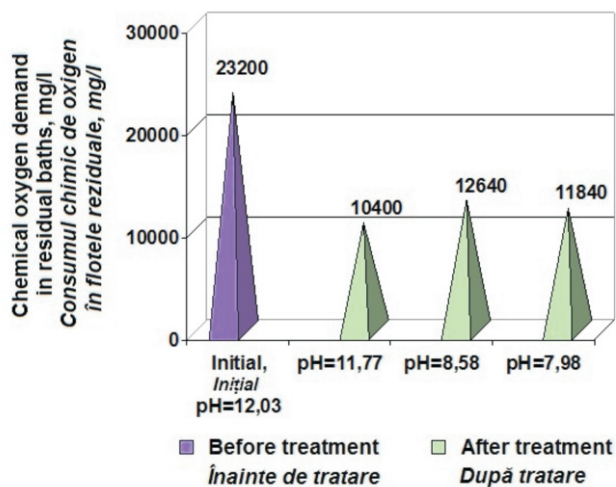


Figure 3. Influence of pH on chemical oxygen demand reduction
 Figura 3. Influența pH-ului asupra reducerii consumului chimic de oxigen

It is clear that reducing the bath pH before adsorption has a negative effect on the reduction of chemical oxygen demand, and it is preferred that adsorption be performed at the initial pH of the bath.

Confirmation of the organic matter being retained by the mineral matrix is given by spectral analysis of red mud sediment loaded with substances transferred from wastewater. Figures 4-6 present comparative FT-IR spectra of the mineral complex before adsorption, marked "S123", and after capturing organic matter from residual baths, marked "S1.1", "S1.2", "S1.3", for washing baths, "S2.1", "S2.2", "S2.3" for soaking baths, and "S3.1", "S3.2", "S3.3" for liming baths.

Este evident faptul că reducerea pH-ului flotei înainte de adsorbție are un efect negativ asupra reducerii consumului chimic de oxigen și este de preferat ca adsorbția să se realizeze la pH-ul inițial al flotei.

Confirmarea faptului că materiile organice sunt reținute de matricea minerală este dată de analizele spectrale ale sedimentelor de nămol roșu încărcate cu substanțele transferate din apele reziduale. Figurile 4-6 prezintă spectrele FT-IR comparative ale complexului mineral înainte de adsorbție, notat „S123” și după captarea materiilor organice din flotele reziduale, notate „S1.1”, „S1.2”, „S1.3”, pentru flotele de la spălare, „S2.1”, „S2.2”, „S2.3” pentru flotele de la înmuiere și „S3.1”, „S3.2”, „S3.3” pentru flotele de la cenușar.

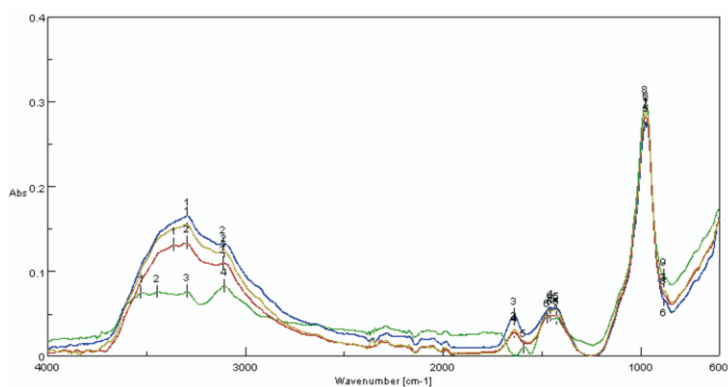


Figure 4. IR spectra of mineral complex before and after adsorption of organic matter from the residual washing bath

Figura 4. Spectrele IR ale complexului mineral înainte și după adsorbția materiilor organice din flota reziduală de la spălare

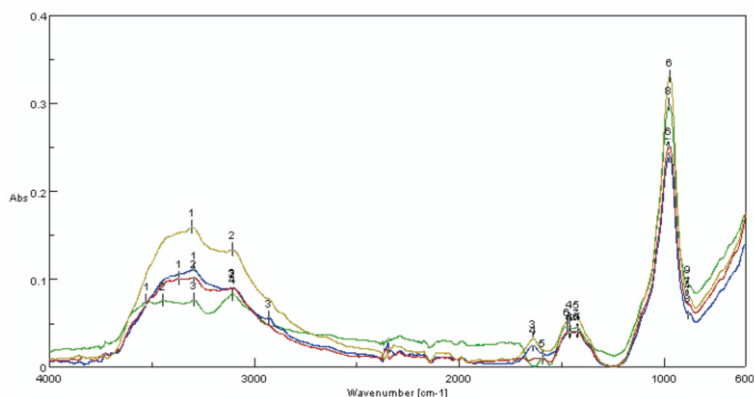


Figure 5. IR spectra of mineral complex before and after adsorption of organic matter from the residual soaking bath

Figura 5. Spectrele IR ale complexului mineral înainte și după adsorbția materiilor organice din flota reziduală de la înmuiere

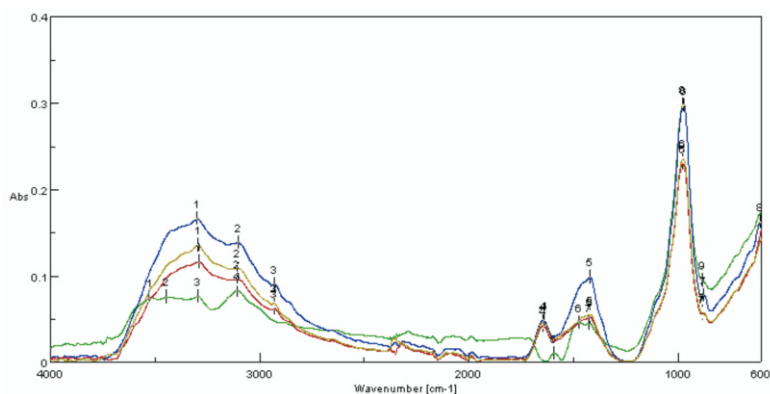


Figure 6. IR spectra of mineral complex before and after adsorption of organic matter from the residual liming bath
 Figura 6. Spectrele IR ale complexului mineral înainte și după adsorbția materiilor organice din flota reziduală de la cenușar

Figures 4, 5, 6 show changes in absorbance in the spectral range $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ as a result of changes in concentrations of organic compounds with bonds giving νNH vibrations in the spectral bands $3310\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$, $3050\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, $3030\text{-}3130\text{ cm}^{-1}$, specific to amines, amides, amino acids and ammonium ion, compounds of residual proteinaceous matter from the leather processing baths.

Figure 7 illustrates the residual baths containing metal-complex dyes, before and after treatment with adsorbent mineral material.

În Figurile 4, 5, 6, se observă modificări ale absorbanței în intervalul spectral $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, consecință a modificărilor de concentrații ale compușilor organici cu legături ce dau vibrații de tip νNH în benzile spectrale $3310\text{-}3350\text{ cm}^{-1}$, $3050\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, $3300\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, $3030\text{-}3130\text{ cm}^{-1}$, specifice aminelor, amidelor, aminoacizilor și ionului amoniu, compuși ai materiilor proteice reziduale din flotele de la prelucrarea pieilor.

În Figura 7 sunt ilustrate flotele reziduale cu conținut de coloranți metal-complecși, înainte și după tratarea cu materialul mineral adsorbant.

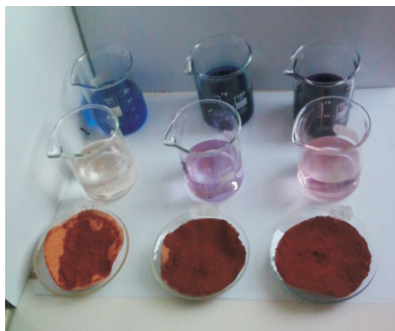


Figure 7. Appearance of residual baths containing dyes, before and after treatment
 Figura 7. Aspectul flotelor reziduale cu conținut de coloranți, înainte și după tratare

Figures 8-10 comparatively present UV-VIS spectra of residual solutions, marked "A" before treatment, and "B" after treatment, where a significant reduction of dye content, particularly blue dyes, can be seen.

În Figurile 8-10 sunt prezentate spectrele UV-VIS comparative ale soluțiilor reziduale, notate „A” înainte de tratare și „B” după tratare, în care se poate observa reducerea semnificativă a conținutului de coloranți, în special a celor de culoare albastră.

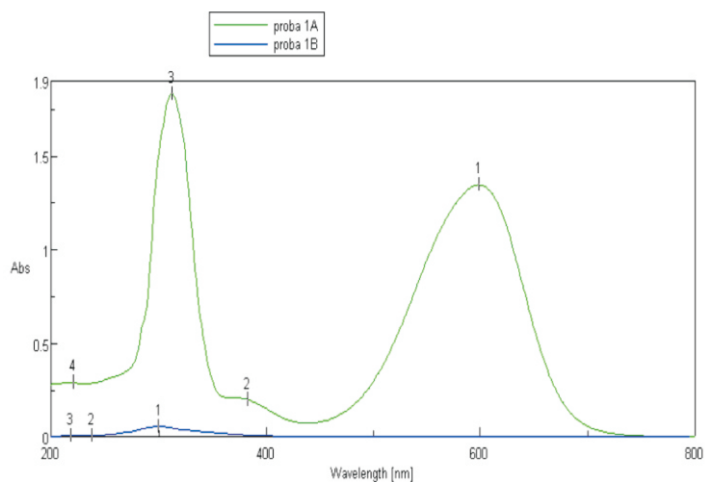


Figure 8. UV-VIS spectra of baths containing blue dye
 Figura 8. Spectrele UV-VIS pentru flote cu conținut de colorant albastru

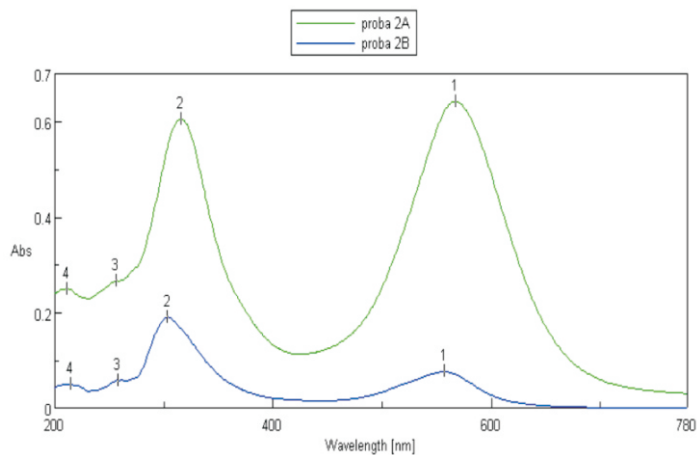


Figure 9. UV-VIS spectra of baths containing violet dye
 Figura 9. Spectrele UV-VIS pentru flote cu conținut de colorant violet

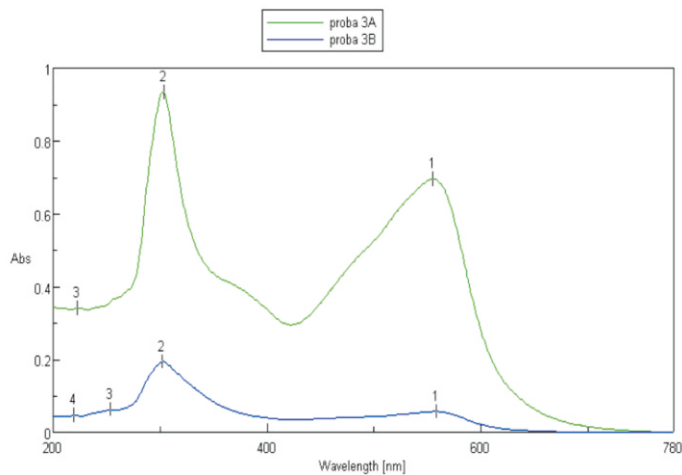


Figure 10. UV-VIS spectra of baths containing bordeaux dye
 Figura 10. Spectrele UV-VIS pentru flote cu conținut de colorant bordo

Figures 11-13 comparatively present FT-IR spectra of the mineral complex prior to the adsorption of dyes, marked "s", and after capturing the dyes, marked "S1-IR", "S2-IR", "S3-IR".

În Figurile 11-13 sunt prezentate spectrele FT-IR comparative ale complexului mineral înainte de adsorbția coloranților, notat „s”, și după captarea coloranților, notate „S1-IR”, „S2-IR”, „S3-IR”.

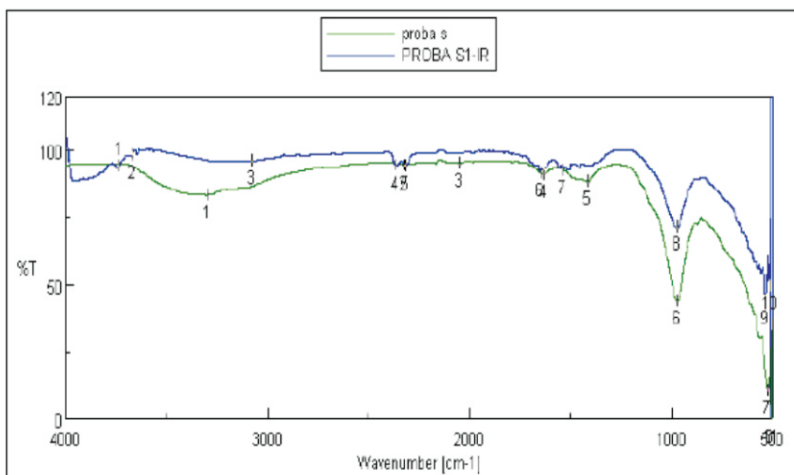


Figure 11. IR spectra of mineral complex before and after adsorption of blue dye
Figura 11. Spectrele IR ale complexului mineral înainte și după adsorbția colorantului albastru

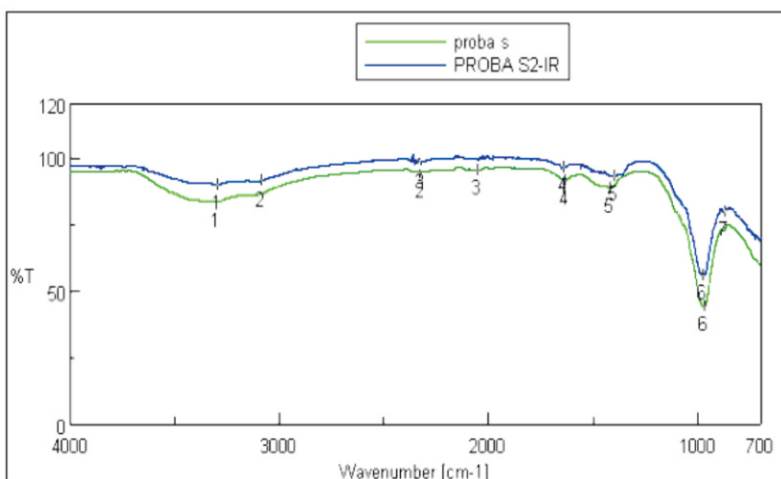


Figure 12. IR spectra of mineral complex before and after adsorption of violet dye
Figura 12. Spectrele IR ale complexului mineral înainte și după adsorbția colorantului violet

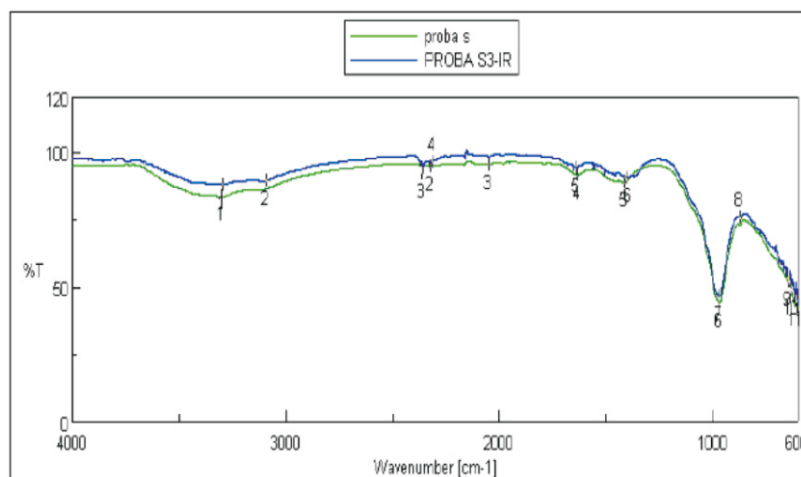


Figure 13. IR spectra of mineral complex before and after adsorption of bordeaux dye
 Figura 13. Spectrele IR ale complexului mineral înainte și după adsorbția colorantului bordo

IR spectra show that the adsorption is more effective for the unitary blue dye, compared to that of violet and bordeaux dyes, which are a combination of blue dye and red dye, in varying proportions, preponderantly blue for violet and preponderantly red for bordeaux. Figure 7 shows very clearly the coloration in wastewater; for the blue dye, completely removed, the solution became colourless, and for the purple and bordeaux dye, solutions are slightly coloured because of the red dye.

These results are consistent with other research results presented in the literature [5, 6, 11], which emphasizes the ability of red mud to capture dyes.

CONCLUSIONS

The mineral complex developed through chemical modification of red mud, waste resulting from the production of alumina, has the ability to retain organic substances from wastewaters.

By treating the residual baths of operations prior to leather tanning using red mud based mineral complex, the chemical oxygen demand of residual baths can be reduced by about 85%.

Mineral complex of chemically modified red mud can capture metal-complex dyes, up to 100% for dyes in the blue colour range.

Spectrele IR evidențiază faptul că adsorbția este mai eficace pentru colorantul albastru, unitar, față de cea a coloranților violet și bordo, care sunt combinații de colorant albastru și colorant roșu, în proporții diferite, preponderent albastru pentru violet și preponderent roșu pentru bordo. În Figura 7 este foarte evidentă colorația în apele reziduale; în cazul colorantului albastru, eliminat în totalitate, soluția a devenit incoloră, iar în cazul coloranților violet și bordo, soluțiile au tinte colorate datorită colorantului roșu.

Aceste rezultate sunt în acord cu rezultatele altor cercetări prezente în literatura de specialitate [5, 6, 11], care evidențiază capacitatea nămolului roșu de a capta coloranți.

CONCLUZII

Complexul de minerale realizat prin modificarea chimică a nămolului roșu, deșeu de fabricație a aluminei, are capacitatea de a reține substanțe organice din ape reziduale.

Prin tratarea flotelor reziduale rezultate din operațiile preliminare tăbăcirii pieilor cu complexul de minerale pe bază de nămol roșu se poate reduce consumul chimic de oxigen al flotelor reziduale cu aproximativ 85%.

Complexul mineral al nămolului roșu modificat chimic poate capta coloranți metal-complecși, până la 100% în cazul celor din gama de culoare albastră.

The transfer of organic matter from baths into the multifunctional mineral matrix is simple, effective, and reproducible, and does not cause particular problems in terms of toxicology and occupational safety.

Removing a large amount of organic residues from the washing, soaking and liming baths has a positive impact on reducing the consumption of chemicals in the pre-treatment plant and the amount of sludge generated, which must subsequently be managed in accordance with increasingly stricter environmental protection regulations.

Acknowledgements

Experimental research presented in this paper was performed within project no. PN 09.10.02.06 (2013), Nucleu - CERTEXPEL Program, contract no. 10N/2009.

Procesul de transferare a materiilor organice din flote în matricea minerală multifuncțională este simplu, eficient și reproductibil și nu induce probleme deosebite sub aspectul toxicologic și al protecției muncii.

Descărcarea celei mai mari cantități de reziduuri organice din flotele de spălare, înmuiere și cenușărire a pieilor are un impact favorabil asupra reducerii consumului de substanțe chimice în stația de pre-epurare și a cantității de nămol generat, care ulterior trebuie gestionat în acord cu reglementările legislative din ce în ce mai severe pentru protecția mediului.

Mulțumiri

Cercetările experimentale prezentate în această lucrare s-au realizat în cadrul Programului Nucleu - CERTEXPEL, contract 10N/2009, proiect PN 09.10.02.06.

REFERENCES

1. Niculescu, M., Ionita, A.D., Filipescu, L., Alkali Earth Metal Salts as Neutralizers of Red Mud from Alumina Refining, *Rev. Chim.*, Bucharest, **2009**, 60, 11, 1189-1197.
2. Orescanin, V., Nad, K., Mikelic, L., Mikulic, N., Lulic, S., Utilization of Bauxite Slag for the Purification of Industrial Wastewaters, *Process Saf. Environ. Protect.*, **2006**, 84, 4, 265-269.
3. Vaclavikova, M., Misaelides, P., Gallios, G., Jakabsky, S., Hredzak, S., Removal of Cadmium, Zinc, Copper and Lead by Red Mud, and Iron Oxides Containing Hydrometallurgical Waste, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2005**, 155, 517-525.
4. Huang, W., Wang, S., Zhu, Z., Li, L., Yao, X., Rudolph, V., Haghseresht, F., Phosphate removal from wastewater using red mud, *J. Hazard. Mater.*, **2008**, 158, 1, 35-42.
5. Tor, A., Cengeloglu, Y., Removal of Congo Red from Aqueous Solution by Adsorption Onto Acid Activated Red Mud, *J. Hazard. Mater.*, **2006**, 138, 2, 409-415.
6. Wang, S., Boyjoo, Y., Choueib, A., Zhu, Z.H., Removal of Dyes from Aqueous Solution Using Fly Ash and Red Mud, *Water Res.*, **2005**, 39, 1, 129-138.
7. Niculescu, M., Ionita, A., Filipescu, L., Bajenaru, S., Niculescu, C., Creating a specific material for isolating residual chromium, *Revista de Pielarie Incaltaminte (Leather and Footwear Journal)*, **2009**, 9, 3, 184-195.
8. Niculescu, M., Proving multifunctionality of adsorbent material obtained from red mud (in Romanian), Report 1, **2012**, Project no. PN 09.10.02.06, Nucleu - CERTEXPEL Program.
9. Wendling, L.A., Douglas, G.B., Coleman, S., Yuan, Z., Nutrient and dissolved organic carbon removal from water using mining and metallurgical by-products, *Water Res.*, **2012**, 46, 8, 2705-2717.
10. Niculescu, M.-D., Simion, D., Sandu, E., Filipescu, L., Characterization of a new material for collection and inertisation of residual chromium, Proceedings of the 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems, ICAMS 2010, Bucharest, 16-18 Sept. 2010, 91-96, CERTEX Press, Bucharest, **2010**.

11. Fu, J., Song, R., Mao, W.J., Wang, Q., An, S.-Q., Zeng, Q.-F., Zhu, H.-L., Adsorption of disperse blue 2BLN by microwave activated red mud, *Environ. Prog. Sustainable Energy*, **2011**, 30, 4, 558-566.