

**PROCESELE AVANSATE DE FOTO-OXIDARE (REAGENTUL FENTON) PENTRU
MINERALIZAREA SURFACTANTULUI ANIONIC 2-ETIL-HEXIL SULFAT DE NATRIU**

**ADVANCED PHOTO-OXIDATION PROCESSES (FENTON REAGENT) FOR
MINERALIZATION OF ANIONIC SURFACTANT SODIUM 2-ETHYLHEXYL SULFATE**

Veronica PORUBIN-SCHIMBĂTOR,

Departament Chimie Industrială și Ecologică,

Universitatea de Stat din Moldova

E-mail: varvaraporubin@mail.ru

ORCID ID : 0000-0003-2640-3134

Maria GONȚA,

Universitatea de Stat din Moldova

E-mail: maria.gonta@usm.md

ORCID ID : 0000-0003-3476-0967

Larisa MOCANU

Universitatea de Stat din Moldova

E-mail: lmdordea@gmail.com

ORCID ID: 0000-0003-3306-5292

Abstract: *A fost studiat procesul degradării și mineralizării surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de sodiu (2-EHS), utilizând procesul de oxidare foto-catalitică cu reagentul Fenton. Cercetările experimentale au fost realizate pe sisteme model în soluții apoase.*

Au fost stabilite condițiile optime de degradare și mineralizare în funcție de pH, timpul de oxidare, concentrația peroxidului de hidrogen și a Fe (II). Concentrația remanentă a surfactantului 2-EHS în urma foto-oxidării cu reagentul Fenton a fost determinată folosind metoda spectrofotometrică cu Alabastru de Metilen.

Ca urmare a cercetărilor științifice s-a constatat că eficiența degradării și mineralizării surfactantului anionic 2-EHS depinde de parametrii fizico-chimici astfel ca: pH, concentrația peroxidului de hidrogen, de concentrația Fe(II) și timpul de oxidare. S-a stabilit ca procesul de oxidare foto-catalitică cu reagentul Fenton decurge cu o eficiență de 95%.

Cuvinte cheie: *Oxidare foto-catalitică, reagent Fenton, surfactant anionic, 2-etil-hexil sulfat de sodiu, peroxid de hidrogen, ioni de Fe(II)*

Abstract: *The degradation and mineralization process of the anionic surfactant sodium 2-ethylhexyl sulfate (2-EHS) was studied using the photocatalytic oxidation process with Fenton reagent. The experimental investigations were carried out on model systems in aqueous solutions.*

Optimal conditions for degradation and mineralization were determined according to pH, oxidation time, hydrogen peroxide and Fe(II) concentration. The remaining concentration of the surfactant 2-EHS following photo-oxidation with the Fenton reagent was determined using the Methylene Blue spectrophotometric method.

As a result of scientific research, it was found that the efficiency of degradation and mineralization of the anionic surfactant 2-EHS depends on physico-chemical parameters such as pH, hydrogen peroxide concentration, Fe(II) concentration and oxidation time. It has been established that the photo-catalytic oxidation process with the Fenton reagent proceeds with 95% efficiency.

Keywords: *Photocatalytic oxidation, Fenton reagent, anionic surfactant, sodium 2-ethylhexyl sulfate, hydrogen peroxide, Fe(II) ions*

Introducere

Surfactanții sunt o clasă de compuși chimici, care se folosesc pe scară largă în activitățile de curățare, vopsire, emulsionare, datorită proprietăților lor de spălare, umectare, stabilizare ș.a..[1] Conform proprietăților lor hidrofili, agenții tensioactivi sunt clasificați în patru clase (cationic, anionic, amfoter și neionic) [2, 3]. Surfactanții ionici (surfactanți anionici și cationici) constituie aproximativ două treimi din toți surfactanții, iar cei anionici reprezintă mai mult de 90% din totalul surfactanților ionici [4]. După o

estimare a producției mondiale de surfactanți este de 13 milioane de tone pe an [5]. De asemenea, statisticile Consiliului European a producătorilor de surfactanți estimează cantitatea totală de surfactanți (fără săpunuri) consumată în Europa de Vest la peste 3 milioane de tone [6].

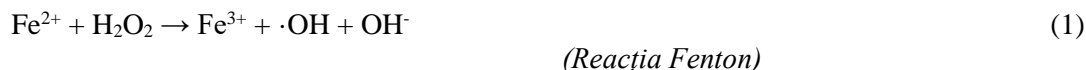
Agenții tensioactivi pot produce spumă în bazinele acvatice, care inhibă penetrarea oxigenului și a luminii, care duce la scăderea vitezei procesului de autopurificare mediului [1]. În plus, s-a raportat că apa poluată a râurilor cu surfactanți este toxică pentru pești și alte organisme acvatice [7], iar solul contaminat cu surfactanți inhibă creșterea plantelor [8]. În baza faptului că surfactanții sunt periculoși pentru oameni și pentru mediu, este necesară de îndepărtarea surfactanților din apele reziduale înainte de a fi eliminate în mediu acvatic.

Tehnologiile de oxidare chimică (metodele de oxidare avansată- AOPs) sunt promițătoare pentru epurarea soluțiilor care conțin poluanți organici. Aceste metode nu necesită utilizarea unui număr mare de reactivi și sunt ușor de controlat și monitorizat. Avantajul AOP în degradarea STA este că moleculele de compuși toxici organici sunt oxidate sub influența radicalilor OH.

În Republica Moldova nu este soluționată îndeajuns problema epurării eficiente a apelor reziduale provenite din domeniile de utilizare a surfactanților, astfel ele sunt deversate în bazinele acvatice provocând daune mediului ambiant. Soluționarea epurării apelor uzate va contribui la rezolvarea problemelor ce țin de protecția bazinelor acvatice și de calitatea evacuării apelor de suprafață.

Procesele chimice cunoscute sub denumirea de "Procese de oxidare avansată" (AOP- Advanced Oxidation Processes) constituie un domeniu actual de cercetare științifică interdisciplinară, care permite degradarea oxidativă, neselectivă a substanțelor organice și anorganice din mediul apos în prezența speciilor de radicali OH. Procesele de oxidare avansată sunt procese care folosesc oxidanți cu energie înaltă, cum ar fi peroxidul de hidrogen, pentru a genera intermediari extrem de reactivi cunoscuți drept radicali hidroxil (HO). Acest radical participă eficient la degradarea compușilor organici cum ar fi surfactanții [9].

Procesul foto-Fenton include mai multe etape elementare de descompunere foto-catalitică a H₂O₂. [10] În prima etapă a Fe²⁺ descompune H₂O₂ (Ec.1.) cu generarea radicalilor OH foarte reactivi cu capacitate puternică de oxidare prin oxidarea Fe²⁺ la Fe³⁺ [11]. A doua reacție din procesul foto-Fenton este o reacție de reducere a Fe³⁺ sub acțiunea luminii ultraviolete (Ec. 2). În această reacție, se generează radicali OH, în timp ce Fe³⁺ este redus la Fe²⁺. Aceste două reacții de oxido-reducere a oxidării în procesul foto-Fenton alcătuiesc un ciclu [10]. Poluanții organici din soluție sunt mineralizați la CO₂ și H₂O prin atacul radicalilor OH (reacțiile 3 și 4).



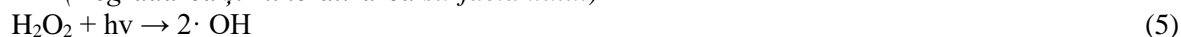
(Reacția Fenton)



(Reacția foto-Fenton)



(Degradarea și mineralizarea surfactantului)



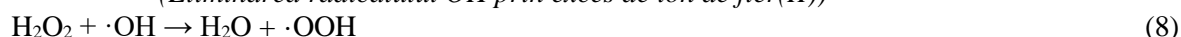
(Fotoliza peroxidului de hidrogen)



(Recombinarea radicalilor OH la excesul de radical OH)



(Eliminarea radicalului OH prin exces de ion de fier(II))



(Eliminarea radicalului OH prin exces de peroxid de hidrogen)



Un aport continuu de radicali OH cu doze optime de reagent Fenton ar putea induce mineralizarea completă a surfactanților. Prin urmare, procesul foto-Fenton ar putea fi un procedeu promițător pentru degradarea surfactanților anionici [12].

Surfactantul anionic 2-etilhexil sulfatul de sodiu (2-EHS) este utilizat pe scară largă în producerea de detergenți lichizi pentru uz casnic și industrial, cum ar fi produsele de curățare a suprafețelor dure și

degresanți al suprafețelor metalice, ca agent de mercerizare în industria textilă, în galvanizare, decaparea și strălucirea metalelor, în soluții pentru spălarea, decojirea fructelor și legumelor, în soluții de îndepărtare a tapetelor. 2-EHS este un agent tensioactiv anionic cu spumare scăzută, cu proprietăți excelente de umectare și stabilitate remarcabilă în sisteme puternic electrolite alcaline și acide [5].

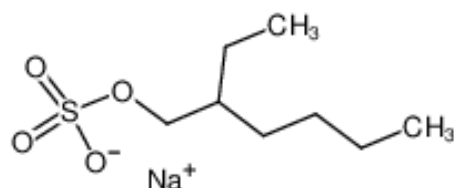


Fig.1. Structura chimică a surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de Na

Molecula 2-EHS este alcătuită dintr-un lanț alchilic cu lungimea de 6 atomi de carbon - grupa hidrofobă și gruparea SO_3Na , care este hidrofilă (Fig.1.). Gradul de oxidare și de mineralizare depinde în mare măsură de lungimea și structura grupei hidrofobe și a grupelor hidrofile din compoziția surfactantului.

Prezenta lucrare a fost efectuată pentru a optimiza procesul de oxidare foto-catalitică cu reagentul Fenton în degradarea și mineralizarea surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de sodiu în sisteme model în funcție de parametrii fizico-chimici: *pH*, *timp*, *concentrația peroxidului de hidrogen și Fe(II)*.

S-a demonstrat că prin utilizarea reagentului foto-Fenton în mediu acid, la epurarea apelor reziduale, comparativ cu procesul Fenton, se mărește viteza de degradare și gradul de mineralizare. *pH*-ul optim pentru realizarea procesului de oxidare cu reactivul Fenton variază în intervalul de la 2,0 la 3,0. La un *pH* mai mare de 3,0, ioni de Fe^{2+} și Fe^{3+} , sunt instabili formând hidroxocomplexi.

În condiții de *pH* alcalin H_2O_2 își pierde puterea de oxidare din cauza descompunerii acestuia în oxigen și apă. Ajustarea *pH*-ului apelor uzate este necesară înainte de tratarea cu reagentul foto-Fenton.

Metodologia cercetării

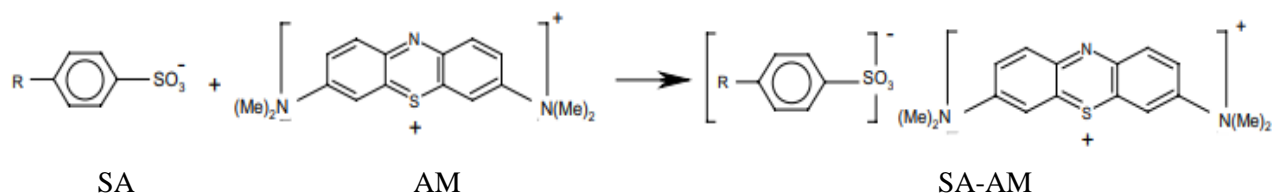
UV/ Fe^{2+} / H_2O_2

Într-un vas de reacție se pregătește o soluție de surfactant anionic 2-EHS în apă distilată cu concentrația de 50 mg/L, în care se adaugă o concentrație stabilită de Fe^{2+} (sarea Morh) de 0,01 M și sistemul model se ajustează la un anumit *pH*. Vasul de reacție se plasează pe agitatorul magnetic sub lampa UV, se adaugă o concentrație anumită de peroxid de hidrogen și din acest moment se cronometrează procesul de oxidare. În timpul procesului se iau probe din eșantion la minutele 1, 10 și 20, câte 1,5 mL, pentru a determina concentrația remanentă a surfactantului anionic [14].

Pentru realizarea cercetărilor de laborator procesul de oxidare a fost efectuat în sisteme model ce conțin surfactant anionic 2-EHS în funcție de *pH*, timp, concentrația peroxidului de hidrogen și a ionilor de Fe (II).

Determinarea concentrației 2-EHS prin metoda spectrofotometrică cu Albastru de Metilen

Concentrația remanentă a surfactantului anionic 2-EHS a fost determinată prin metoda spectrofotometrică cu Albastru de Metilen și extracția complexului format cu cloroform [15].



În baza rezultatelor obținute s-a calculat gradul de oxidare și de mineralizare (G.min.%) a agentului tensioactiv la diferite condiții de oxidare foto-catalitică cu utilizarea apei oxigenate în prezența ionilor de Fe (II) :

$$\text{Gr.min.(\%)} = \frac{[\text{CTAB}]_0 - [\text{CTAB}]_{\text{rem.}}}{[\text{CTAB}]_0} * 100\%$$

Rezultate experimentale

Tabelul 1: Oxidarea foto-catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului [2-EHS] (50mg/L) în funcție de *pH* și lungimea de undă; $V_{\text{sol.}}=100\text{mL}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 8*10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]= 3*10^{-4} \text{ M}$

pH	Timp, min					
	1		10		20	
	[2-EHS _{rem}] mg/L	E., %	[2-EHS _{rem}] mg/L	E., %	[2-EHS _{rem}] mg/L	E., %
	254 nm					
2,0	10,49	79,02	9,84	80,32	9,35	81,30
2,5	10,57	78,86	9,87	80,26	9,50	81,00
3,0	11,93	76,14	10,93	78,14	10,63	78,74
3,5	13,33	73,34	12,76	74,48	12,11	75,78
4,0	14,01	71,98	13,29	73,42	13,17	73,66
5,0	14,10	71,80	13,76	72,48	13,48	73,04
	365 nm					
2,0	10,70	78,60	10,00	80,00	9,47	81,06
2,5	10,72	78,56	10,08	79,84	9,62	80,76
3,0	11,97	76,06	11,48	77,04	11,22	77,56
3,5	13,06	73,88	12,62	74,76	12,96	74,08
4,0	13,83	72,34	13,68	72,64	13,51	72,98
5,0	13,99	72,02	13,85	72,30	13,61	72,78

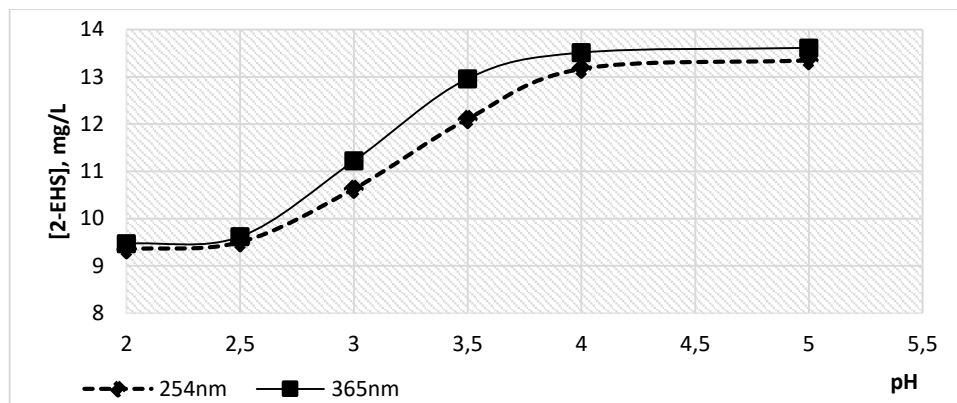


Fig.2. Variația [2-EHS] în procesul de foto-oxidare cu reagentul Fenton în funcție de pH și lungimea de undă; $V_{sol.}=100\text{mL}$, $[Fe^{2+}]=8\cdot 10^{-4}\text{M}$, $[H_2O_2]=3\cdot 10^{-3}\text{M}$, $[2-EHS]=50\text{mg/L}$

Tabelul 2: Oxidarea foto-catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului [2-EHS] (50mg/L) în funcție de $[H_2O_2]$; $V_{sol.}=100\text{mL}$, $[Fe^{2+}]=8\cdot 10^{-4}\text{M}$, $pH=2.0-2.5$, $\lambda=254\text{nm}$

[[H ₂ O ₂], mM	Timp, min					
	1		10		20	
	[2-EHS _{rem}] mg/L	E., %	[2-EHS _{rem}] mg/L	E., %	[2-EHS _{rem}] mg/L	E., %
0,05	13,36	73,28	12,57	74,86	11,24	77,52
0,1	11,97	76,06	11,12	77,76	10,79	78,48
0,3	10,80	78,40	10,15	79,70	9,71	80,58
0,5	11,41	77,18	10,54	78,92	10,49	79,02
1	11,77	76,46	10,75	78,50	10,56	78,88
3	12,88	74,24	11,33	77,34	10,87	78,24

Tabelul 3: Oxidarea foto-catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului [2-EHS] (50mg/L) în funcție de $[Fe^{2+}]$; $V_{sol.}=100\text{mL}$, $[H_2O_2]=3\cdot 10^{-4}\text{M}$, $pH=2.0-2.5$, $\lambda=254\text{nm}$

[Fe ²⁺], mM	Timp, min					
	1		10		20	
	[2-EHS _{rem}] mg/L	E., %	[2-EHS _{rem}] mg/L	E., %	[2-EHS _{rem}] mg/L	E., %
	254 nm					
0,1	32,55	34,90	32,36	35,28	32,29	35,42
0,3	26,16	47,68	25,65	48,70	25,35	49,30
0,5	18,88	62,24	18,57	62,86	18,39	63,22
0,8	10,64	78,72	10,00	80,00	9,77	80,46
1,0	6,51	86,98	6,30	87,40	5,88	88,14
1,3	6,93	86,14	6,45	87,10	6,07	87,86

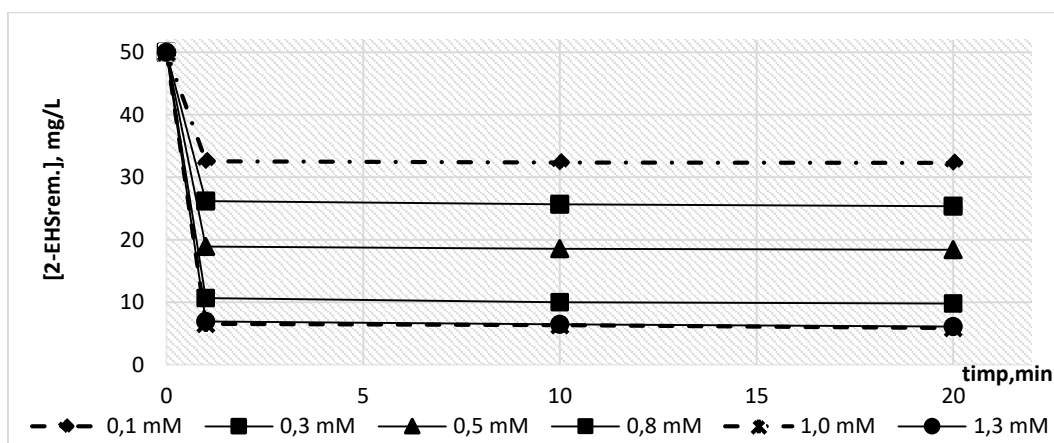


Fig.3. Curbe cinetice de consum a 2-EHS în procesul de oxidare foto-catalitică cu r.Fenton în funcție de [Fe²⁺]. V=100 mL, pH=2,5, λ= 254nm, [2-EHS]=50mg/L, [H₂O₂]= 3*10⁻⁴ M

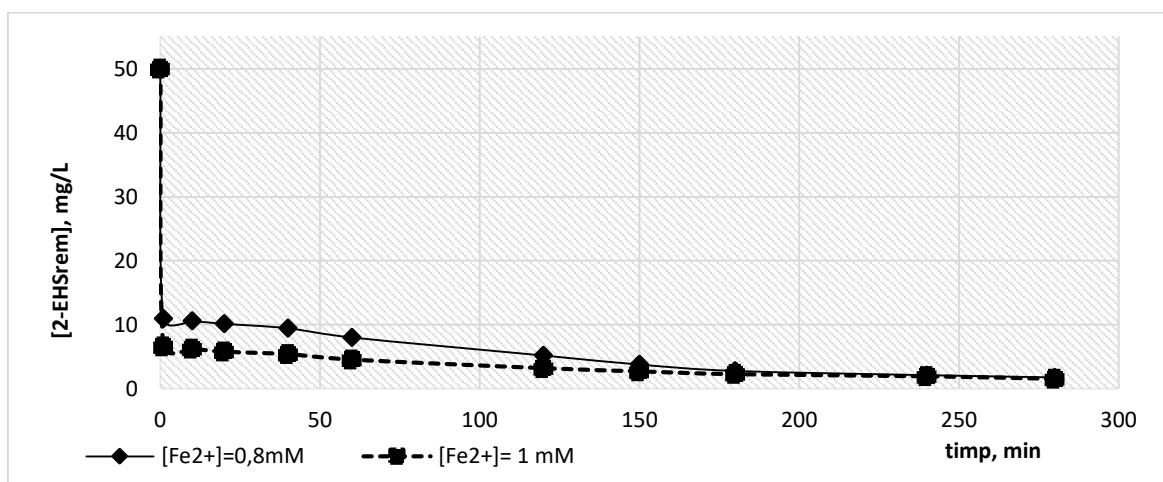


Fig.4. Curbe cinetice de consum a 2-EHS în procesul de oxidare foto-catalitică cu r.Fenton în funcție de [Fe²⁺]. V=100 mL, pH=2,5, λ= 254nm, [2-EHS]=50mg/L, [H₂O₂]= 3*10⁻⁴ M

Discuții

Rezultatele cercetărilor experimentale au arătat că concentrația surfactantului anionic 2-EHS poate fi micșorată prin foto-degradarea și mineralizarea în sistemul UV/Fe²⁺/H₂O₂. Eficiența în procesul foto-Fenton depinde de concentrația agenților oxidanți formați. Parametrii operaționali care afectează în mod direct eficiența procesului sunt: timpul de oxidare, pH-ul, concentrațiile Fe (II), H₂O₂ și lungimea de undă.

Determinarea influenței pH-ului mediului de reacție asupra degradării foto-oxidative a surfactantului anionic 2-EHS (50 mg/L) s-a efectuat prin varierea acestui parametru în intervalul de pH = 2,0-5,0. Rezultatele experimentale prezentate în tabelul 1 și figura 2 evidențiază următoarele aspecte: scăderea pH-ului are un efect pozitiv important asupra mineralizării și degradării 2-EHS. Dacă la pH=2,5 concentrația remanentă a surfactantului este de 9,35 mg/L, la pH= 5,0 valoarea concentrației remanente a surfactantului este mai mare (CTAB=13,48 mg/L).

Aceasta comportare în sistemul model este o consecință a modificării mecanismelor de reacție care au loc la diferite valori ale pH-ului. Astfel, la pH-ul 2,5 sunt favorizate, reacțiile de formare a radicalilor hidroxil, ce posedă putere înaltă de oxidare, în timp ce la pH=5 sunt favorizate reacțiile de formare ale altor specii, cu activitate redusă în degradarea surfactantului anionic sau există posibilitatea apariției unor specii ce întrerup procesul de foto-oxidare.

Influența $[\text{Fe}^{2+}]$ a fost studiată în intervalul (0,3 – 1,0) mM. Studiile experimentale au fost efectuate la pH = 2,0-2,5 pentru a se evita formarea hidroxidului feric insolubil. Este cunoscut faptul că prezența suspensiilor în apa supusă epurării prin procedeele, în care se utilizează radiații luminoase, reprezintă o barieră în absorbția fotonilor de către agentul oxidant, ceea ce determină scăderea randamentelor de generare a radicalilor activi hidroxil, dar și influențează asupra determinării concentrației remanente de surfactant anionic 2-EHS.

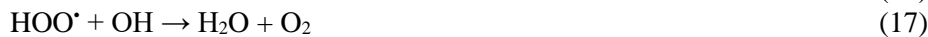
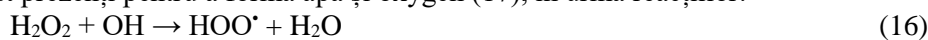
În figura 3 și tabelul 2 sunt prezentate rezultate degradării concentrației remanente a surfactantului 2-EHS prin procedeul de foto-Fenton în funcție de timp și concentrația de Fe^{2+} . Rezultatele obținute evidențiază că în prezența unei concentrații optime de 1,0 mM a fierului (II) timp de 20 minute, foto-oxidarea se produce cu un grad înalt de mineralizare aproximativ de 88%, iar concentrația remanentă a surfactantului este de 5,7 mg/L. Luând în considerare și timpul de oxidare (fig.4.), se poate concluziona că în dependență de schema tehnologică, costurile instalației, condițiile de mediu sau alți parametri, concentrația optimă de Fe^{2+} poate fi între (0,8 – 1,0) mM, deoarece în timp de 180 minute, degradarea și mineralizarea surfactantului anionic 2-EHS decurge cu aproape același grad de mineralizare (E.%= 95%) și o concentrație remanentă de 2,5 mg/L.

La o micșorare a concentrației de fier (II) mai mică decât cea optimă, procesul de degradare și mineralizare încetinește, respectiv scade și viteza de reacție. Însă cu mărirea $[\text{Fe}^{2+}]$ mai mare de 1,0 mM procesul rămâne constant. Este posibil ca procesul de descompunere a apei oxigenate ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{h}\nu \rightarrow 2\text{HO}\cdot$) să fie inhibat de creșterea concentrației de Fe^{3+} care, la rândul său, poate reacționa cu apa oxigenată conform reacțiilor (11-15):



În mediu acid, la concentrația de fier mai înaltă, este posibil ca reacțiile de producere a radicalilor activi cu putere oxidativă înaltă (ecuațiile (13), (14), (15)) să fie defavorizate și preponderent să se formeze radicali de tipul $\text{HO}_2\cdot$ (12), care sunt mai puțin activi în procesul de oxidare [16].

Eficiența procesului foto-Fenton în degradarea surfactantului anionic 2-EHS crește odată cu creșterea cantității de radicali hidroxil ($\text{HO}\cdot$) generată prin descompunerea fotocatalitică a H_2O_2 [17]. Peroxidul de hidrogen este principal sursă de radicali hidroxil; chiar și cantități mici de $\text{HO}\cdot$ se pot forma prin fotoliza apei și prin fotoreducerea complexilor de fier (III) [18]. În consecință, concentrația de H_2O_2 poate fi considerată ca un parametru important împreună cu concentrația de Fe^{2+} , care induce producerea de radicali hidroxil în timpul degradării prin UV/ H_2O_2 / Fe^{2+} . Rezultatele foto-oxidării a surfactantului 2-EHS în funcție de concentrația H_2O_2 sunt prezentate în tabelul 1. Creșterea concentrației inițiale de H_2O_2 până la 0,3 mM îmbunătățește procesul de oxidare, rezultând o creștere a vitezei de reacție, respectiv, și scăderea concentrației remanente de 2-EHS, până la atingerea unui grad de mineralizare maxim (E.=80%). Pentru concentrații de H_2O_2 peste 0,3 mM, deși se presupune că se produc cantități mai mari de radicali $\text{HO}\cdot$, nu există o creștere semnificativă a gradului de mineralizare. În concluzie se poate de menționat că creșterea concentrației de H_2O_2 până la un anumit nivel ar putea spori concentrația de radicali $\text{OH}\cdot$, care au promovat o degradare mai eficientă. Eficacitatea oxidării agentului tensioactiv odată cu creșterea în continuare a concentrației de H_2O_2 începe să scadă, deoarece H_2O_2 în exces ar putea reacționa cu radicalii $\text{OH}\cdot$ (16), care au fost prezenți pentru a forma apă și oxygen (17), în urma reacțiilor:



Astfel excesul de H_2O_2 conduce la o scădere concentrației de radicali $\text{OH}\cdot$, respectiv și scăderea vitezei de degradare a surfactantului anionic 2-EHS. Prin urmare, este foarte important de optimizat doza de H_2O_2 aplicată pentru a maximiza viteza reacției de oxidare [19].

Pe parcursul investigațiilor experimentale s-au efectuat și studii ale procesului de oxidare a 2-EHS în funcție de lungimea de undă ($\lambda = 254\text{nm}, 365\text{nm}$) a razelor UV și s-a stabilit că viteza de reacție nu se

schimbă esențial în procesul de foto-oxidare a surfactantului anionic 2-EHS. Rezultatele investigațiilor sunt prezentate în tabelul 1 și figura 2.

Concluzii

1. S-a stabilit că prin procedeul UV/Fe²⁺/H₂O₂ (foto-Fenton) surfactantul anionic 2-EHS poate degrada cu o eficiență până la 95%;
2. Eficacitatea fotodegradării agentului tensioactiv anionic prin procedeul UV/Fe(II)/H₂O₂ (foto-Fenton) depinde de concentrațiile de Fe(II) și H₂O₂, pH, lungimea de undă și timpul de expunere la razele UV;
3. Au fost optimizate condițiile de oxidare foto-catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului anionic 2-EHS și s-a stabilit că acesta se supune degradării și mineralizării cu o eficiență de 95 % la [H₂O₂] = 0,3 mM, [Fe²⁺] = 0,8 – 1,0 mM, și pH=2,0-2,5;
4. Un rol important asupra eficienței foto-oxidării 2-EHS cu reagentul Fenton are concentrația ionilor de Fe²⁺, iar odată cu mărirea acesteia în intervalul 0,3– 1,3 mM, crește considerabil efectul de degradare și mineralizare, respectiv, scade concentrația surfactantului aproximativ cu 95%.

Bibliografie:

1. Holmberg, K., Johnson, B., Kronberg, B., and Lindman, B., Surfactant and Polymers in Aqueous Solution, John Wiley and sons, London. 2002. 8-12 p.
2. Yüksel E., Şengil İ.A., Özacar M. The removal of sodium dodecyl sulfate in synthetic wastewater by peroxielectrocoagulation method. Chemical Engineering Journal, 2009. 347 p.
3. Heibati, B., Ghoochani, M., Albadarin, A.B., Mesdaghinia, A., Hamdy, M., Makhlof, A.S., Asif, M., Removal of linear alkyl benzene sulfonate from aqueous solutions by functionalized multi-walled carbon nanotubes. Journal of Molecular Liquids, 2016. 339 p.
4. Ayranci, E., Duman, O., Removal of anionic surfactants from aqueous solutions by adsorption onto high area activated carbon cloth studied by in situ UV spectroscopy. Journal of Hazardous Materials, 2007. 75 p.
5. Ariapad, A., Zanjanchi, M.A., Arvand, M., Efficient removal of anionic surfactant using partial templatecontaining MCM-41. Desalination, 2012. 142 p.
6. Oliver –Rodríguez, B., Zafra –Gómez, A., Reis M.S., Duarte B.P.M., Verge C., de Ferrer J.A., Pérez - Pascual M., Vílchez J.L. Wide-range and accurate modeling of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) adsorption/desorption on agricultural soil. Chemosphere, 2015. 148 p.
7. Ogundiran, M. A. Fawole, O. O, Adewoye, S. O., and Ayandiran, T. A, Toxicological Impact of Detergent Effluent on Juvenile of African Catfish, Agr. Bio. J. N. Am., 2010. 330-342 p.
8. Moreno-Caselles, Joaquin, Prats, Daniel, Moral, D., Perez-Murcia, M. D., Perez-Espinosa, A., Paredes, C., and Leon, V., Effects of Linear Alkylbenzene Sulfonates (LASs) in Sewage Sludge-Amended Soils on Nutrient Contents of Broccoli Plants, Poster Paper, Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2006. 2605-2614 p.
9. Banyaladzi, D., Lisset, L.Z. Chemical Pre-Treatment of Anionic Surfactants Contaminated Waste Water at Enaspol A. S. using H₂O₂/UV Light Waste Water Pre-Treatment Method. Journal of Environmental & Analytical Toxicology, 2013. 181 p.
10. Tokumura, M.; Morito, R.; Hatayama, R.; Kawase, Y. Iron redox cycling in hydroxyl radical generation during the photo-Fenton oxidative degradation: Dynamic change of hydroxyl radical concentration. Appl. Catal, 2011. 565–576 p.
11. Wadley, S.; Waite, T.D. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, Parsons, S., Ed.; IWA Publishing, London, 2004. 111–136 p.
12. Erina, O., Masahiro T., Yoshinori, K. Photo-Fenton degradation of non-ionic surfactant and its mixture with cationic or anionic surfactant. Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering, 2012. 1087-1095 p.
13. Enaspol. “Product by chemical composition” <https://www.enaspol.eu/eshop-syntapon-eh.html?kat=printing-industry> , accesat la 15 mai 2021.
14. Porubin–Schimbator, V., Gonța, M., Mocanu, L. Oxidarea fotocatalitică omogenă și eterogenă cu TiO₂/H₂O₂ și Fe²⁺/H₂O₂ (reagentul Fenton) a surfactantului cationic bromură de cetiltrimetilamoniu. Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii). 2020. Nr 6 (133), 167-176 p.
15. Jurado, E., Fernaánd-Serrano, M., Nunez-Olea, J., Luzon, G. ș.a. Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants. Applications to the study of primary biodegradation in aerobicscreening tests. Chemosphere, 2006, 278–285 p.

16. Nitoi, I., Cosma, C., Ballo, A. Consideratii privind aplicarea procedeeelor de oxidare avansata in degradarea compu~ilor toxici de tip pesticide organofosforice din ape reziduale. Institutul National de Cercetare -Dezvoltare pentru Ecologie Industriala, Revista de Chimie -Bucharest- Original Edition, , 2001. 235-239 p.
17. Maezono, T.; Tokumura, M.; Sekine, M.; Kawase, Y. Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II. Chemosphere, 2011. 1422–1430 p.
18. Bedoui, A., Elalaoui, L., Ahmed, A-W., Bensalah, N. Photo-Fenton Treatment of Actual Agro-Industrial Wastewaters. Industrial and Engineering Chemistry Research. 2011. 6673-6680 p.
19. Herrmann, J.-M., Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. Appl. Catal. B: Environ. 2010. 461p.