

<https://doi.org/10.52388/1857-064X.2021.1.22>

OXIDAREA FOTO-CATALITICĂ CU REAGENTUL FENTON A SURFACTANTULUI ANIONIC 2-ETIL-HEXIL SULFAT DE SODIU

Porubin-Schimbător Veronica, Gonța Maria, Mocanu Larisa

Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat

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. Ca urmare a cercetărilor științifice s-a constatat că eficiența degradării surfactantului 2-EHS depinde de pH-ul mediului de reacție. S-a constatat că în intervalul de pH=2-2,5 concentrația remanentă a 2-EHS este minimală și crește odată cu creșterea pH-ului, iar un rol important în aceste procese îi revine concentrațiilor ionilor de Fe^{2+} și a H_2O_2 . Au fost determinate condițiile optime de realizare a procesului de degradare foto-catalitică a 2-EHS cu reagent Fenton: $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,3 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0,8 \text{ mM}$, pH=2,5. S-a stabilit că în astfel de condiții 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).

Depus la redacție 15 iulie 2021

Adresa pentru corespondență: Veronica Porubin-Schimbător, Universitatea de Stat din Moldova Strada Alexei Mateevici 60, MD-2009 mun. Chișinău, Republica Moldova;
e-mail: varvaraporubin@mail.ru

Introducere

Pentru a limita răspândirea bolii coronavirus 2019 (COVID-19) pe plan mondial, cât și în Republica Moldova, în scop igienic se aplică o mare cantitate de săpunuri, detergenți, care conțin surfactanți. Respectiv producerea și întrebuințarea surfactanților în pofida necesităților a crescut mult începând cu anul 2020. Surfactanții din compoziția săpunurilor și a dezinfectanților sunt substanțe chimice complexe, care pătrund în sistemele de canalizare și ajung la stațiile de epurare a apelor reziduale. Metodele de epurare utilizate la aceste stații nu sunt eficiente pentru a îndepărta surfactanți din ape reziduale [1].

Conform unor surse bibliografice se prevede că industria globală a produselor de curățare ce conțin surfactanți ating un nivel de 46,8 miliarde de dolari în 2019, cu estimări de 58,3 miliarde de dolari până în 2024 și o rată anuală de creștere de 4,5%. Această creștere se bazează pe factori precum conștientizarea crescândă a populației din întreaga lume cu privire la problemele de sănătate, igienă și protejarea împotriva virusului Covid-19 [2].

Agenții tensioactivi pot produce spumă în bazinele acvatice, care inhibă penetrarea oxigenului și a luminii, astfel duce la scăderea vitezei procesului de autopurificare a mediului [3]. În plus, s-a raportat că apa poluată a râurilor cu surfactanți este toxică pentru pești și alte organisme acvatice [4], iar solul contaminat cu surfactanți inhibă creșterea plantelor [5]. În baza faptului că surfactanții sunt periculoși pentru oameni și pentru

mediu, este necesară elaborarea metodelor de îndepărtare a surfactanților din apele reziduale înainte de a fi eliminate în mediul acvatic.

Tehnologiile de oxidare chimică (metodele de oxidare avansată - AOPs) sunt promițătoare pentru epurarea sistemelor apoase care conțin poluanți organici. Aceste metode nu necesită utilizarea unui număr mare de reactivi și sunt ușor de controlat și monitorizat.

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 evacuărilor în apele de suprafață.

Procesele chimice cunoscute sub denumirea de „Procese de oxidare avansată” (AOP- Advanced Oxidation Processes) constituie un domeniu actual de cercetare științifică, 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 [6-7].

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

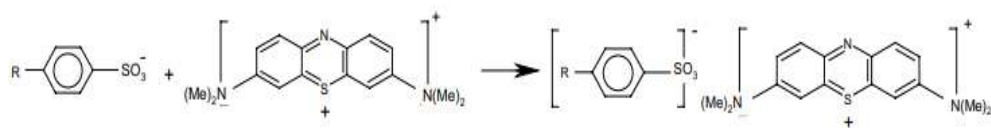
Materiale și metode

Sistemul-model UV/Fe²⁺/H₂O₂

Într-un vas de reacție se prepară o soluție de surfactant anionic 2-EHS în apă distilată cu concentrația de 50 mg/L, în care se adaugă o concentrație stabilită de Fe²⁺ (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 [8].

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 [9]. Reacția de formare a complexului are lor după următorul mecanism (ec.1):



(1)

SA

AM

SA-AM

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) după relația :

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

Rezultate și discuții

A fost studiat procesul de oxidare foto-catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului anionic 2-EHS. Rezultatele cercetărilor experimentale au arătat că concentrația surfactantului anionic 2-EHS poate fi micșorată prin foto-degradarea în sistemul UV/Fe²⁺/H₂O₂. Parametrii fizico-chimici care au fost evaluați în procesul de foto-oxidare sunt: timpul de oxidare , pH-ul, concentrațiile Fe (II), H₂O₂ și lungimea de undă.

Gradul de oxidare și de mineralizare depinde în mare măsură de lungimea și structura grupei hidrofobe și a grupelor hidrofile din compoziția surfactantului. Molecula 2-EHS este alcătuită dintr-un lanț alchilic cu lungimea de 6 atomi de carbon - grupa hidrofobă și gruparea SO₃Na, care este hidrofilă (fig. 1.) [10-12].

Ecuția (2) prezintă procesul de oxidare sau foto-oxidare cu un grad de degradare și mineralizare total.

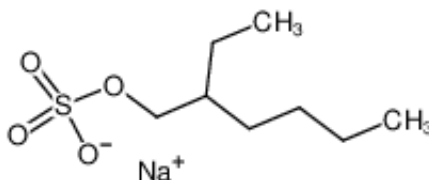
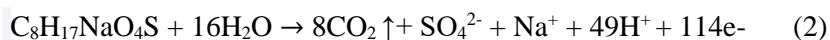


Figura 1. Structura chimică a surfactantului anionic 2-etil-hexil sulfat de Na

Pe parcursul investigațiilor experimentale s-au efectuat studii ale procesului de oxidare a 2-EHS în funcție de lungimea de undă ($\lambda = 254 \text{ nm}$, 365 nm) a razelor UV. S-a stabilit că viteza de reacție este puțin mai înaltă în procesul de foto-oxidare a surfactantului anionic 2-EHS la $\lambda = 254 \text{ nm}$. Rezultatele investigațiilor sunt prezentate în figura 2.

Determinarea influenței pH-ului mediului de reacție asupra degradării foto-oxidative a surfactantului anionic 2-EHS (50 mg/L) s-a efectuat prin variația acestui parametru în intervalul de pH = 2,0-5,0. Rezultatele experimentale prezentate în 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).

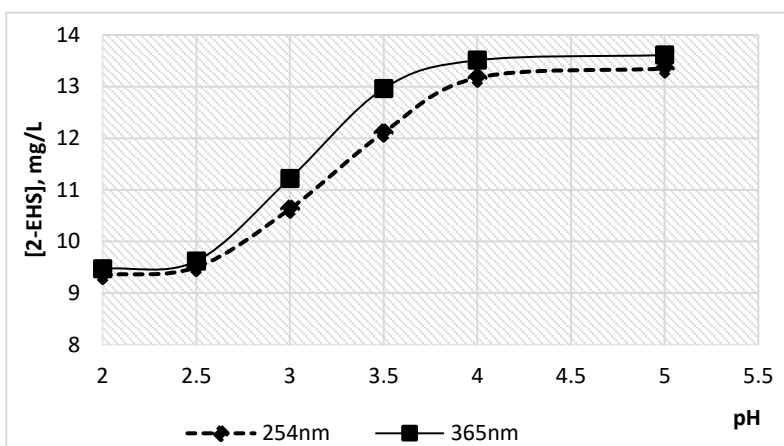


Figura 2. Variația [2-EHS] în procesul de foto-oxidare cu reagentul Fenton în funcție de pH și lungimea de undă; Vsol. = 100 mL, $[Fe^{2+}] = 8 \cdot 10^{-4}$ M, $[H_2O_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ M, [2-EHS]= 50 mg/L.

Această 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 $[Fe^{2+}]$ a fost studiată în intervalul concentrației 0,3 – 1,3 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 sunt prezentate rezultate degradării surfactantului 2-EHS prin procedeul 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.

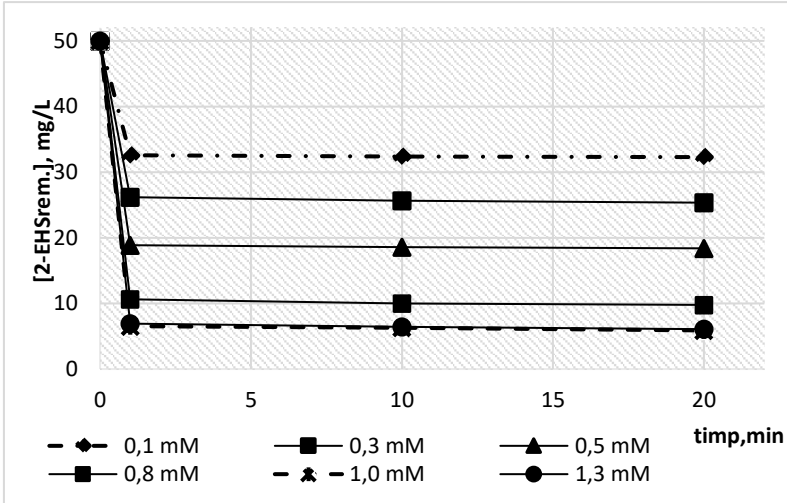


Figura 3. Curbe cinetice de con-sum a 2-EHS (50 mg/L) în pro-cesul de oxidare foto-catalitică cu reagentul Fenton în funcție de $[Fe^{2+}]$. $V=100$ mL, $pH=2,5$, $\lambda=254$ nm, $[2-EHS]=50$ mg/L, $[H_2O_2]=3 \cdot 10^{-4}$ M.

Luând în considerație timpul de oxidare (fig. 4.), se poate concluziona că în dependență de schema tehnologică, costurile instalației, condițiile de mediu sau alți parametri, concentrația optima 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.

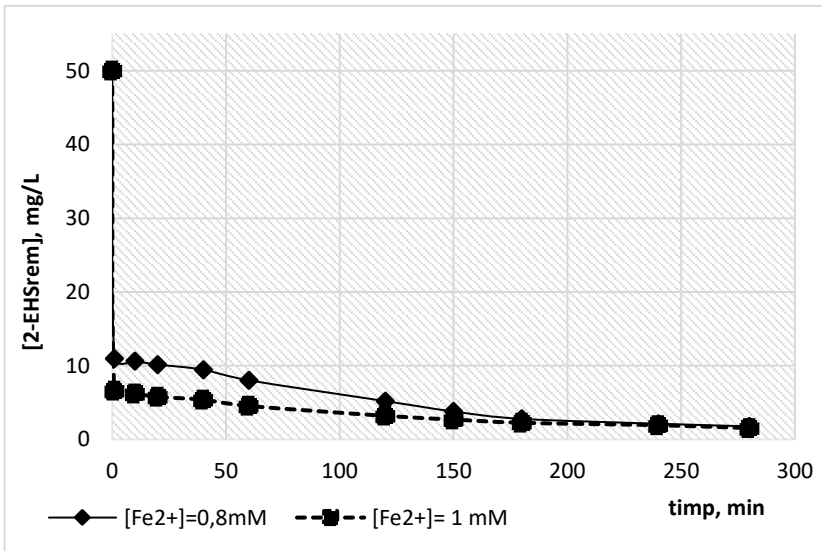
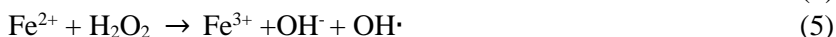


Figura 4. Curbe cinetice de consum a 2-EHS în procesul de oxidare foto-catalitică cu reagentul Fenton în funcție de $[Fe^{2+}]$. $V=100$ mL, $pH=2,5$, $\lambda=254$ nm, $[2-EHS]=50$ mg/L, $[H_2O_2]=3 \cdot 10^{-4}$ M

La o micșorare a concentrației de fier (II) mai mică decât cea optimă, procesul de degradare și mineralizare încetinește, respectiv scade viteza de reacție. Însă cu mărirea conținutului de $[\text{Fe}^{2+}]$ mai mare de 1,0 mM procesul rămâne constant. Este posibil ca procesul de descompunere a apei oxigenate ($\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2\text{HO}\cdot$) să fie inhibat de creșterea concentrației de Fe^{3+} care, la rândul său, poate reacționa cu apa oxigenată conform reacțiilor (ec. 3-7):



În mediu acid, la concentrația de Fe (II) mai înaltă, este posibil ca reacțiile de producere a radicalilor activi cu putere oxidativă înaltă (ecuațiile (5), (6), (7)) să fie defavorizate și preponderent să se formeze radicali de tipul HO_2^- (4), care sunt mai puțin activi în procesul de oxidare [13].

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 [14]. Peroxidul de hidrogen este principala sursă de radicali hidroxil; cantități mici de $\text{HO}\cdot$ se pot forma prin fotoliza apei și prin fotoreducerea complexilor de fier (III) [15]. În consecință, concentrația de H_2O_2 poate fi considerată ca un parametru important, de rând 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.

Tabelul 1: Oxidarea foto-catalitică cu r. Fenton a surfactantului 2-EHS (50 mg/L) în funcție de $[\text{H}_2\text{O}_2]$; $V=100$ mL, $[\text{Fe}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-4}$ M, $\text{pH}=2.0-2.5$, $\lambda=254$ nm

$[\text{H}_2\text{O}_2]$, mM	Timp, min					
	1		10		20	
	$[\text{2-EHS}_{\text{rem}}]$ mg/L	E.,%	$[\text{2-EHS}_{\text{rem}}]$ mg/L	E.,%	$[\text{2-EHS}_{\text{rem}}]$ 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

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 menționa 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 OH (8), care au fost prezenți pentru a forma apă și oxigen (9), în urma reacțiilor:



Astfel excesul de H_2O_2 conduce la o scădere a concentrației de radicali OH, 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 [16].

În rezultat s-au stabilit condițiile optime de degradare a surfactantului anionic 2-EHS prin aplicarea metodei de oxidare foto-catalitică cu reagentul Fenton, cu o eficiență de până la 95%.

Concluzii

1. A fost stabilit că prin utilizarea procedeei UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 (foto-Fenton) surfactantul anionic 2-EHS se supune degradării cu o eficiență până la 95%.

2. 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 $[H_2O_2] = 0,3$ mM, $[Fe^{2+}] = 0,8 - 1,0$ mM, și pH=2,5.

3. S-a determinat importanța asupra eficienței foto-oxidării 2-EHS cu reagentul Fenton a concentrației ionilor de Fe^{2+} și s-a stabilit că 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. China Ministry of Ecology and Environment, „Will viruses and disinfection affect water quality. The Ministry of Ecology and Environment responded” (2020); www.mee.gov.cn/ywgz/sstshjbh/dbsstshjgl/202003/t20200311_768408.shtml.
2. *Farias, C. B. B., Almeida, C. G. F., Silva, A. I., Meira, H. M.* Production of green surfactants: Market prospects. *Electronic Journal of Biotechnology*. V (51), 2021, p. 28-39.
3. *Holmberg, K., Johnson, B., Kronberg, B., and Lindman, B.* Surfactant and Polymers in Aqueous Solution, John Wiley and sons, London, 2002, p.53.
4. *Ogundiran, M. A., Fawole, O. O., Adewoye, S. O., Ayandiran, T. A.* Toxicological Impact of Detergent Effluent on Juvenile of African Catfish, *Agr. Bio. J. N. Am.*, V (3), No.1, 2010, p. 330-342.
5. *Moreno-Caselles, J., Prats, D., 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*, V (37), 2006, p. 2605-2614.
6. *Banyaladzi, D., Lisset, L.Z.* Chemical Pre-Treatment of Anionic Surfactants Contaminated Waste Water at Enaspol A. S. using H_2O_2 /UV Light Waste Water Pre-Treatment Method. *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*. V (3), No. 4, 2013, p. 181.
7. *Chitra, S., Paramasivan, K., Shanmugamani, A.G., ș.a.* Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Surfactant Wastes. *Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research*. V (1), No. 3, India, 2014, p.163-173.
8. *Porubin-Schimbator, V., Gonța, M., Mocanu, L.* Oxidarea fotocatalitică omogenă și eterogenă cu TiO_2/H_2O_2 și Fe^{2+}/H_2O_2 (reagentul Fenton) a surfactantului cationic bromură de

cetiltrimetilamoniu. *Studia Universitatis (Seria Științe Reale și ale Naturii)*. V (133), No 6, 2020, p. 167-176. ISSN 1814-3237. ISSNe 1857-498X.

9. E. Jurado, M. Fernáandez-Serrano, J. Nunez-Olea, G. Luzon, M. Lechuga. Simplified spectrophotometric method using methylene blue for determining anionic surfactants. Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests. *Chemosphere*, V (65), 2006, p. 278-285.

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.* V (106), 2011, p. 565–576.

11. 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*, V (47), No. 8, 2012, 1087-1095.

12. Sigma-Aldrich. Merck KGaA, Darmstadt, Germany and/or its affiliates. All Rights Reserved. Sodium 2-ethylhexyl sulfates. Disponibil pe internet: <https://www.sigmaaldrich.com/MD/en/product/aldrich/71220> ; (accesat iunie 2021)

13. Nitoi, I., Cosma, C., Ballo, A. Considerații privind aplicarea procedeeleor de oxidare avansată în degradarea compușilor toxici de tip pesticide organofosforice din ape reziduale. *Institutul National de Cercetare - Dezvoltare pentru Ecologie Industrială, Revista de Chimie - Bucharest - Original Edition*, V(52), No. 5, 2001, p. 235-239;

14. 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*. V (82), 2011, p. 1422-1430.

15. Bedoui, A., Elalaoui, L., Ahmed, A-W., Bensalah, N. Photo-Fenton Treatment of Actual Agro-Industrial Wastewaters. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. V (50), 2011, p. 6673-6680.

16. Herrmann, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Appl. Catal. B: Environ.* V (99), 2010, p. 461.