

FOTOOXIDAREA CATALITICĂ A SURFACTANTULUI CATIONIC CTAB

*Veronica PORUBIN-SCHIMBĂTOR,
Maria GONȚA, Larisa MOCANU*

CZU: 544.526:542.943

varvaraporubin@mail.ru

mvgonta@yahoo.com

lmdordea@gmail.com

Agenții tensioactivi (STA) sunt utilizați pe scară largă în componența detergenților sau a produselor de îngrijire. Caracteristicile lor specifice fac ca aceștia să fie utilizați în diferite ramuri industriale, cum ar fi: agricultură (pesticide), industria farmaceutică, textilă, alimentară, industria hârtiei și altele. Datorită biotoxicității și nebiodegradabilității, apele uzate care conțin surfactanți trebuie să fie tratate înainte de deversarea lor în sistemul de canalizare. Netratarea lor eficientă a condus la prezența STA în apele uzate, respectiv la poluarea bazinelor acvatice naturale. Astfel în apele uzate au fost identificate concentrații ale agenților de suprafață anionici de 0,33- 9,45 mg/L, neionici de 0,005-0,395 mg/L, cationici de 0,0001-0,325 mg/L (și chiar 6,0 mg/L în apele uzate provenite de la spitale).

Pentru epurarea apelor uzate de surfactanți, au fost studiate diferite metode: de adsorbție, metoda precipitării, floculării, metoda de sedimentare prin coagulare ș. a. Însă în acest caz nu are loc transformarea STA în compuși netoxici. Până în prezent nu au fost dezvoltate metode satisfăcătoare pentru degradarea specifică și eficientă STA din apele uzate.

Procese de oxidare avansată (AOP) prin degradare și mineralizare fotocatalitică sunt metode importante pentru aplicarea în epurarea apelor reziduale. Aceste metode se bazează pe generarea de radicali liberi de hidroxil, care au un potențial electrochimic puternic oxidant, participând la mineralizarea sau degradarea în poluanții inofensivi mediului acvatic, iar în cel mai bun caz, are loc degradarea lor în CO₂, H₂O și cantități mici de compuși anorganici simpli.

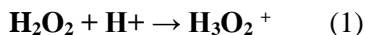
AOP-urile pot fi generate printr-o serie de procese de epurare în sistemele: H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe(II) -(Fenton), H₂O₂ /Fe (II) /UV (foto-Fenton), UV/TiO₂, UV/H₂O₂/ TiO₂.

În această lucrare sunt prezentate rezultatele investigațiilor experimentale privind posibilitatea degradării și mineralizării surfactantului cationic bromură de cetiltrimetilamoniu (CTAB) prin fotocataliza heterogenă în sistemul $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. Studiile au fost realizate în funcție de concentrația TiO_2 și H_2O_2 , pH-ul mediului și lungimea de undă. Gradul de oxidare și de mineralizare depinde, în mare măsură, de lungimea și structura grupei hidrofobe și a grupei hidrofile din compoziția surfactantului. Cu mărirea lungimii lanțului de hidrocarbură și a polarității grupelor hidrofile, se mărește gradul de oxidare și de mineralizare.

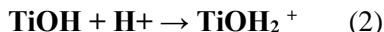
Concentrația remanentă a surfactantului cationic CTAB a fost determinată prin metoda spectrofotometrică – extracțională cu albastru de metilen. Aceasta este o metodă indirectă de analiză a surfactantului cationic, care se bazează pe determinarea excesului de surfactant anionic după interacțiunea cu CTAB.

Ca rezultat al cercetărilor experimentale s-a constatat că concentrația CTAB în sistemul $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ se micșorează, iar eficiența fotodegradării CTAB depinde de diferiți parametri fizico-chimici. În cadrul investigațiilor experimentale procesul de tratare la iradiere cu raze UV a fost studiat în funcție de lungimea de undă ($\lambda = 254\text{nm}$, 365 nm) și s-a stabilit că fotodegradarea și mineralizarea au loc mai eficient la lungimea de undă de 254 nm .

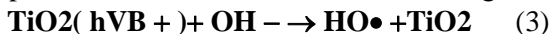
Pentru a studia efectul pH-ului asupra eficienței fotodegradării și mineralizării CTAB, studiile experimentale au fost realizate la valori ale pH-ului variind de la 2,0 - 4,0 pentru o concentrație constantă de CTAB (20 mg/L). Eficiența maximă de fotodegradare și mineralizare a CTAB în prezența pulberii de TiO_2 a fost identificată la pH-ul 4,0. La micșorarea pH-ului crește disponibilitatea unui număr mare de ioni de hidrogen care reacționează cu H_2O_2 pentru a forma ionul de peroxon (H_3O_2^+) după reacția (ec. 1). Ionul de peroxon este mai puțin activ pentru a elibera radicalii OH și astfel are loc micșorarea concentrației acestor particule oxidative.



În plus, la un pH scăzut, TiO_2 se poate transforma în TiOH , care ar putea fi de asemenea protonat de ionii de hidrogen (2), astfel se reduce concentrația radicalilor OH.



La valori mai mari ale pH-ului ionii HO^- prezenți în soluție reacționează cu golurile de la suprafața TiO_2 și formează radicali hidroxil ($\text{HO}\cdot$) (ec.3) specii determinante în fotocataliza heterogenă.



Fotodegradarea și mineralizarea surfactantului CTAB în funcție de concentrațiile de TiO_2 este prezentată în Tabel. Din Tabel se observă că concentrația surfactantului CTAB scade odată cu creșterea concentrației de TiO_2 , însă nu considerabil, iar efectul de degradare constituie 43-45%, în intervalul $2,0 \cdot 10^{-4}$ - $4,0 \cdot 10^{-4}$ g/mL.

Tabel

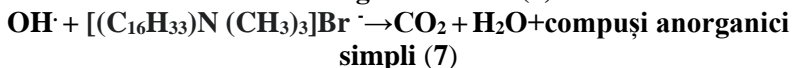
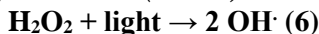
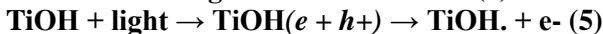
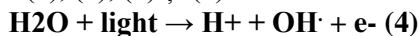
Oxidarea fotocatalitică a CTAB (20mg/L) în sistemul

$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ în funcție de $[\text{TiO}_2]$;

V.sol= 50 mL, $\text{H}_2\text{O}_2=1 \cdot 10^{-3}\text{M}$, $\text{pH}\approx 4,0$, Lungimea de undă 254 nm

TiO ₂ g/mL	Timp, min						
	0	1		10		20	
	Conc. mg/L	Conc.rem mg/L	E.,%	Conc.rem mg/L	E.,%	Conc.rem mg/L	E.,%
$4,0 \cdot 10^{-4}$	20	12,77	36,15	11,72	41,40	10,99	45,05
$2,5 \cdot 10^{-4}$	20	13,03	34,85	11,81	40,95	11,17	44,15
$2,0 \cdot 10^{-4}$	20	13,25	33,75	12,07	39,65	11,31	43,45
$1,5 \cdot 10^{-4}$	20	13,91	30,45	12,82	35,90	12,16	39,20
$1,0 \cdot 10^{-4}$	20	14,13	29,35	13,21	33,95	12,57	37,15

Fotooxidarea surfactantului este indusă de atacul radicalilor OH proveniți din fotoliza H_2O , H_2O_2 și TiO_2 în timpul expunerii la lumina UV. Reacțiile de formare a radicalilor OH și foto-oxidarea surfactantului (CTAB – $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Br}^-$) de către radicalii OH sunt prezentate în ecuațiile (4), (5), (6) și (7).



Nu s-au efectuat investigații cu concentrații mai mari de TiO_2 , deoarece turbiditatea apei reziduale poate să se mărească și să ecraneze pătrunderea luminii UV, respectiv va împiedica formarea radicalilor OH.

Apa oxigenată este un acceptor de electroni mai bun decât O₂. Ca urmare, activitatea fotocatalitică a TiO₂ se poate îmbunătăți prin adăugarea apei oxigenate la sistemul fotocatalitic UV/TiO₂. Rolul H₂O₂ asupra sistemului UV/TiO₂ este ca agent de furnizare a radicalilor OH. Dependența fotodegradării agentului tensioactiv CTAB în funcție de concentrația H₂O₂ este ilustrată în Figură. Creșterea concentrației de H₂O₂ ar putea spori concentrația de radicali OH, care au promovat o fotodegradare mai eficientă.

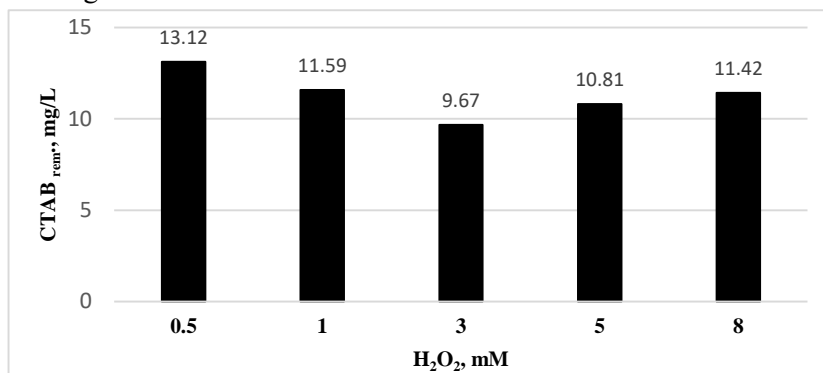


Fig. Fotooxidarea TiO₂/H₂O₂/UV a surfactantului CTAB=20mg/L în funcție de concentrația H₂O₂; V.sol= 50 mL, pH≈4,0, TiO₂=2*10⁻⁴M, λ = 254 nm

Însă, odată cu creșterea concentrației de H₂O₂, crește concentrația reziduală a surfactantului CTAB, respectiv gradul de mineralizare și degradare scade, deoarece H₂O₂ în exces ar putea interacționa cu radicalii OH, care sunt oxidanți puternici ai substanțelor poluante din apele reziduale.

Se poate concluziona că procesul de fotodegradare în sistemul UV/TiO₂/H₂O₂ poate scădea concentrația CTAB până la 45%. S-a constatat că eficacitatea fotodegradării surfactantului depinde de doza de TiO₂, de pH, de concentrația H₂O₂ și lungimea de undă a razelor UV.

Bibliografie:

1. SUGIHARTO, E., SURATMAN, A., NATSIR, T. A., and WAHYUNI, E. T. Determination of Surfactant in the river from laundry waste water

- disposal and the removal by photocatalytic degradation with TiO₂. In: *American Chemical Science Journal*, 2014, no. 4 (6), pp.715-725.
2. CZECH, B. Advanced photooxidation of surfactants in wastewater. In: *Journal Chemik, Curie-Sklodowska University*, 2012, vol. (66), no. 12, Lublin, pp. 1314-1325.

Lucrarea a fost realizată în cadrul Proiectului instituțional 20.8009.5007.27 „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sisteme vitale, tehnologice și de mediu”