OXIDAREA/MINERALIZAREA SURFACTANTULUI ANIONIC DODECILBENZSULFONATULUI DE SODIU CU REAGENTUL FENTON

OXIDATION/MINERALIZATION OF ANIONIC SODIUM DODECYL BENZENESULFONATE SURFACTANT BY FENTON REAGENT

Maria GONȚA, ORCID: 0000-0003-3476-0967
Larisa MOCANU, ORCID: 0000-0003-3306-5292
Elizaveta LEONTEV, ORCID: 0000-0002-3398-5147
Universitatea de Stat din Moldova

CZU: 544.526.1:542.943

e-mail: mvgonta@yahoo.com
e-mail: lmdordea@gmail.com

Detergenții conțin printre alte componente compuși tensioactivi de natură chimică diferită (anionici, cationic, amfoter și neionici), care pătrund în apele reziduale după utilizarea lor în diferite domenii. Investigarea prezenței concentrațiilor scăzute de agenți tensioactivi, degradarea și identificarea acestora și a metaboliților este un domeniu actual. Agenții tensioactivi se îndepărtează parțial din apele uzate prin tratare cu nămol activ. Însă în condiții anaerobe, agenții tensioactivi nu se supun oxidării/mineralizării, astfel rămân în apele epurate și se deversează în mediul ambiant. În aceste condiții, surfactanții pot fi îndepărtați prin degradare cu diverși agenți oxidanți.

În ultimele decenii, au fost efectuate studii asupra noilor tehnologii cunoscute sub numele de procese avansate de oxidare (POA), care s-au dovedit extrem de eficiente în oxidarea compușilor organici și micropoluanților anorganici. Majoritatea POA-urilor se bazează pe generarea de radicali OH în mediu care sunt specii foarte reactive, neselective, capabile să interacționeze cu majoritatea compușilor organic și anorganici. Astfel, procesele de oxidare avansate sunt recomandate pentru pretratarea apelor uzate sau epurarea terţiară când contaminanții din apele uzate au o stabilitate chimică ridicată și/sau biodegradabilitate scăzută.

Obiectivul prezentului studiu a fost de a analiza prin metode de tratare bazate pe generarea *in situ* a radicalilor liberi pentru îndepărtarea surfactantului dodecil-benzosulfonatul de sodiu (DDBS), considerat ca surfactant model. POA pot fi de numeroase tipuri, inclusiv oxidarea cu ozon, Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) [1], electro-Fenton [2], fotoFenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$), UV/H_2O_2 etc.

În lucrarea dată a fost studiat procesul de degradare al surfactantului anionic dodecilbenzosulfonatul de sodiu ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ (DDBS) prin utilizarea reagentului Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2). Reacțiile Fenton și foto-Fenton sunt POA unde speciile oxidante sunt generate la descompunerea peroxidului de hidrogen în prezența catalizatorului Fe^{2+}/Fe^{3+}. Ca rezultat are loc generarea radicalilor OH, care la rândul lor oxidează substratul. Apoi ionii Fe^{3+} pot fi reduși prin reacția cu H_2O_2 cu formarea din nou a ionilor feroși, care,

la rândul lor, suplimentează concentrația radicalilor OH. Al doilea proces este mai lent decât reacția Fenton și permite regenerarea Fe^{2+}, conform *ec.1-3*:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \leftrightarrow FeOOH^{2+} + H^+ \quad (1)$$

$$FeOOH^{2+} \rightarrow HO^{\cdot}_2 + Fe^{2+} \quad (2)$$

$$Fe^{3+} + HO^{\cdot}_2 \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad (3)$$

Datorită acestor procese, avem diferite viteze de oxidare/mineralizare a surfactantului: etapa inițială rapidă și următoarea etapă mai lentă. *Metodele utilizate*. DDBS a fost determinat folosind metoda spectrofotometrică – extracțională, iar în calitate de reagent s-a folosit albastru de metilen (AM). Studiile experimentale s-au bazat pe transferul AM dintr-o soluție apoasă în fază organică (chloroform) datorită interacțiunii surfactantului anionic încărcat negativ cu AM care este un colorant cationic cu sarcină pozitivă.

S-a studiat influența diferiților parametri asupra oxidării/mineralizării DDBS. A fost cercetat efectul pH-ului în intervalul 2,5-3,5 la oxidarea catalitică cu reagentul Fenton a surfactantului anionic dodecilbenzsulfonat de sodiu ($C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$) cu concentrația de 20 mg/L. La un pH 3, s-a stabilit cea mai mare viteză de reacție pentru sistemul Fe^{2+}/ H_2O_2. La un pH mai acid se formează o cantitate mai mică de radicali OH, respectiv s-a obținut o eficiență mai scăzută a degradării, din cauza că H_2O_2 a fost protonat de ioni de hidrogen în exces cu formarea de ioni de peroxonă ($H_3O_2^+$), care sunt mai puțin active în reacția cu Fe^2. S-a constatat că oxidarea catalitică a DDBS-ului cu reactivul Fenton decurge cu cea mai înaltă viteză de reacție ($1{,}56 \cdot 10^{-7}$ M/s) la pH egal cu 3, timp de 30 min. Anume la acest pH, în sistemul studiat în prezența reagentului Fenton se generează cea mai înaltă concentrație de radicali OH pentru degradarea acestui poluant. La un pH mai înalt are loc procesul de hidroliză al catalizatorului și viteza scade (Tab. 1).

Tabelul 1

Înlăturarea DDBS (20 mg/L) din soluție apoasă la diferite valori ale pH-ului (după 30 min de reacție), $[H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-3}$M, $[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-3}$ M

pH	**C_{SDBS}, mg/L**	**Degradarea, %**	**$k \cdot 10^{-3}$, s^{-1}**	**$\Delta c/\Delta t \cdot 10^{-7}$, $molL^{-1}s^{-1}$**
2,5	14,1	29,5	0,195	1,15
3,0	12,92	40,25	0,286	1,56
3,5	Are loc hidroliza Fe^{2+}și Fe^{3+}			

Influența concentrației H_2O_2 asupra oxidării catalitice a DDBS, s-a studiat în intervalul cuprins între ($1 \cdot 10^{-5}$-$1 \cdot 10^{-3}$) M (Tab. 2). Conform rezultatelor experimentale, s-a stabilit că odată cu mărirea concentrației de H_2O_2 până la anumit nivel ($1 \cdot 10^{-3}$ M), procesul de oxidare în sistemul Fe^{2+}/H_2O_2 decurge cu o viteză inițială de reacție $2{,}89 \cdot 10^{-7}$ M/s și cu o degradare aproximativ de 74,4%. Aceasta se explică prin creșterea vitezei de producere a radicalilor OH. La creșterea în continuare a concentrației inițiale de H_2O_2 în sistemul dat viteza procesului este limitată.

Influența concentrației ionilor de Fe^{2+} asupra oxidării catalitice a DDBS. Gradul de oxidare a surfactanților anionici depinde, la fel, de concentrația ionilor Fe^{2+}. A fost evaluată influența concentrației catalizatorului în intervalul ($1\cdot10^{-5}$-$1\cdot10^{-3}$) M.

Tabelul 2

Înlăturarea DDBS (20 mg/L) din soluție apoasă la diferite valori ale H_2O_2 (după 30 min de reacție), $[H_2O_2] = 1\cdot10^{-3}$M, $[Fe^{2+}]=1\cdot10^{-3}$M, pH=3

$[H_2O_2]_0$, M	C_{rem}, mg/L	Degradarea, %	$k\cdot10^{-3}$, s^{-1}	$\Delta c/\Delta t \cdot10^{-7}$, $molL^{-1}s^{-1}$
$1\cdot10^{-5}$	8,73	56,35	0,461	2,189
$5\cdot10^{-5}$	6,85	65,75	0,596	2,556
$1\cdot10^{-4}$	5,69	71,55	0,698	2,778
$1\cdot10^{-3}$	5,12	74,4	0,759	2,894

Influența concentrației ionilor de Fe^{2+} *asupra oxidării catalitice a DDBS.* Gradul de oxidare a surfactanților anionici depinde, la fel, de concentrația ionilor Fe^{2+}. A fost evaluată influența concentrației catalizatorului în intervalul ($1\cdot10^{-5}$-$1\cdot10^{-3}$) M. Rezultatele obținute din Tabelul 3 indică faptul că creșterea concentrației de ioni Fe^{2+} determină creșterea vitezei de eliminare și degradare a DDBS datorită creșterii concentrațiilor de radicali OH. Ca urmare a investigațiilor experimentale, s-a constatat că creșterea concentrației ionilor Fe^{2+} până la $1\cdot10^{-3}$ M duce la creșterea vitezei inițiale de reacție a procesului de oxidare a DDBS până la $2{,}34\cdot10^{-7}$ M/s. Pe de altă parte, o concentrație mai mare de ioni Fe^{2+} nu este recomandată în practică, deoarece necesită costuri mai mari și poate fi necesar un tratament adăugător. Deși, am putea crește viteza de oxidare prin mărirea concentrației de ioni Fe^{2+}, s-a dovedit în unele studii că o doză mai mare de ioni Fe^{2+} poate provoca recombinarea radicalilor OH.

Tabelul 3

Înlăturarea DDBS (20 mg/L) din soluție apoasă la diferite valori ale ionilor Fe^{2+} (după 30 min de reacție), $[H_2O_2]= 1\cdot10^{-3}$ M, pH=3

$[Fe^{2+}]_0$, M	C(DDBS), mg/L	Degradarea, %	$k\cdot10^{-3}$, s^{-1}	$\Delta c/\Delta t \cdot10^{-7}$, $molL^{-1}s^{-1}$
$1\cdot10^{-5}$	9,46	52,7	0,416	2,047
$1\cdot10^{-4}$	8,18	59,1	0,497	2,295
$1\cdot10^{-3}$	7,91	60,45	0,516	2,347

Influența **concentrației inițiale** de DDBS asupra eficienței eliminării acestui surfactant a fost studiată prin variația concentrațiilor acestuia de la 20 până la 50 mg/L. Prin urmare, s-a stabilit că concentrația poluantului are un efect considerabil asupra vitezei de reacție în procesul de oxidare: cu cât concentrația SDBS este mai mare în sistemul model ([SDBS]=50 mg/L) cu atât viteza de reacție este mai mare ($8{,}25\cdot10^{-7}$ M/s), comparativ cu viteza de reacție ($2{,}84\cdot10^{-7}$ M/s) în sistemul model ce conține [DDBS]= = 20 mg/L.

Tabelul 4

Înlăturarea DDBS (20-50 mg/L) din soluție apoasă la diferite concertații de Fe^{2+} și H_2O_2 (după 30 min de reacție), $[H_2O_2]= 1\cdot10^{-3}$ M, $[Fe^{2+}]= 1\cdot10^{-3}$M, pH=3

$[DDBS]_0$, mg/L	**C_{rem}, mg/L**	**Degradarea, %**	**CCO_{Cr}, %**	**$k\cdot10^{-3}$, s^{-1}**	**$\Delta c/\Delta t\cdot10^{-7}$, $molL^{-1}s^{-1}$**
20	5,39	73,05	68	0,729	2,839
30	5,77	80,7	78,6	0,915	4,683
40	5,93	85,17	81,2	1,061	6,589
50	7,3	85,4	79,9	1,069	8,256

Concluzie. Ca rezultat al studiilor experimentale, au fost analizate condițiile de degradare ale surfactantului dodecilbenzensulfonatului de sodiu în funcție de diferiți parametri fizico-chimici. S-a stabilit că la condiții optime ($[H_2O_2]= 1\cdot10^{-3}$ M, $[Fe^{2+}]=1\cdot10^{-3}$ M, pH=3) ca rezultat al degradării surfactantului anionic DDBS (20mg/L) în sistemele model Fe^{2+}/H_2O_2, performanța procesului de degradare a surfactantului poate să crească până la 74,4%, iar concentrația surfactantului anionic în sistem scade de la 20 până la 7 mg/L. Viteza de degradare și mineralizare este determinată de concentrația radicalilor OH formați pe suprafaţa catalizatorului şi de probabilitatea ca radicalii OH să interacţioneze cu moleculele de surfactant. Astfel, viteza procesului poate atinge în condiții optime mărimea de $2,89\cdot10^{-7}molL^{-1}s^{1}$, iar constantele de viteză $-0,76\cdot10^{-3}$ s^{-1}.

Referențe:

1. BRINKAB, A, SHERIDANAB, C.M., HARDINGAB, K.G. The Fenton oxidation of biologically treated paper and pulp mill effluents: A performance and kinetic study. In: *Process Safety and Environmental Protection*. 2017, 107, pp. 206-215.
2. BABUPONNUSAMI, A., MUTHUKUMAR. K. Review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014, (2)1, pp. 557-572.

Lucrarea a fost elaborată în cadrul Proiectului Programului de Stat „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”. Cifrul: 20.80009.500727.