PROCESE DE OXIDARE AVANSATĂ A SURFACTANTULUI ANIONIC DODECILBENZOSULFONAT DE SODIU

ADVANCED OXIDATION PROCESSES OF THE ANIONIC SURFACTANT SODIUM DODECYLBENZENESULFONATE

CZU: 544.4:546.21:66.067.8:628.3 **https://doi.org/10.59295/spd2025e.87**

Maria GONȚA
ORCID: 0000-0003-3476-0967
E-mail: mvgonta@yahoo.com
Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

Larisa MOCANU
ORCID: 0000-0003-3306-5292
E-mail: larisa.mocanu@usm.md
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

Elizaveta LEOTIEVA
ORCID: 0000-0002-3398-5147
E-mail: lizaleon0905@gmail.com
Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova

Summary.*This study investigates the degradation of sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), an anionic surfactant and persistent contaminant commonly found in industrial wastewater, through advanced oxidation processes (AOPs). The experimental research focused on evaluating and comparing the efficiency of Fenton and photo-Fenton processes. Kinetic parameters were analyzed in relation to pH, hydrogen peroxide concentration, and ferrous ion concentration. Under optimal conditions (pH = 3,0* $[H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ *M and* $[Fe^{2+}]_0 = 1 \cdot 10^{-4}$ *M), the conventional Fenton process achieved a degradation efficiency of approximately 42.5%, with a reaction rate of* $2.47 \cdot 10^{-7}$ *M/s. In contrast, the photo-Fenton process, enhanced by UV-C irradiation, significantly improved the oxidative performance, resulting in a degradation efficiency of up to 70.2%.*

Keywords: *kinetics, sodium dodecylbenzosulfonate, Fenton and Photo-Fenton, mineralization, advanced oxidation processes (AOPs).*

INTRODUCERE

Poluarea mediului ambiant, în special a apelor, constituie o problemă gravă care afectează echilibrul ecologic al planetei. Printre poluanții care contribuie semnificativ la deteriorarea calității apei se numără surfactanții, ce sunt utilizați în compoziția detergenților, produselor de curățare, celor cosmetice, în industria textilă și multe alte domenii datorită proprietăților lor de reducere a tensiunii superficiale, emulsionare și

dispersie. Deși, sunt extrem de utili, acești compuși prezintă o problemă majoră din punct de vedere ecologic. Persistența lor în mediu, toxicitatea pentru organismele acvatice și potențialul de bioacumulare contribuie la poluarea severă a apelor de suprafață și subterane. În plus, procesele naturale de biodegradare sunt lente, iar unele tipuri de surfactanți pot genera produse de degradare la fel de nocive [1,2].

Poluarea apelor naturale cu surfactanți anionici, precum dodecilbenzosulfonatul de sodiu (SDBS), reprezintă o problemă ecologică datorită persistenței și toxicității acestuia pentru ecosistemele acvatice. Dodecilbenzosulfonatul de sodiu conține o grupă funcțională cu sarcină negativă (în acest caz, gruparea sulfonat ($-SO_3^-$), atașat unei structuri hidrofobe cu caracter aromatic. Rezistența sa la degradare prin oxidare provine, în mare măsură, din stabilitatea grupării sulfonat legată de nucleul aromatic. Această combinație de rigiditate aromatică și încărcare negativă face molecula mai puțin susceptibilă la atacurile oxidanților simpli sau la procese microbiologice.

Totodată, această structură conferă o stabilitate chimică înaltă și rezistență la procesele de biodegradare, motiv pentru care SDBS este detectat frecvent în apele de suprafață, în apele subterane și chiar în efluenții finali ai stațiilor de epurare. Concentrațiile în efluenți industriali variază între 2 și 30 mg/L, cu valori mult peste limita maximă admisibilă pentru surfactanții anionici în apele uzate, stabilită la 0,5 mg/L, conform legislației Uniunii Europene și la valori similare în reglementările Republicii Moldova.

În stațiile de epurare, SDBS este considerat un contaminant recalcitrant. Metodele clasice – decantarea, coagularea-floculare, filtrarea și epurarea biologică – au eficiență limitată asupra acestui compus, necesitând procese suplimentare. Ineficiența acestor metode pentru înlăturarea surfactanților a condus la dezvoltarea proceselor de oxidare avansată.

În concluzie, SDBS nu este doar un ingredient esențial în multe procese industriale, ci și un exemplu clasic de poluant anionic persistent, dificil de eliminat și cu impact ecologic major. Înțelegerea structurii, proprietăților și comportamentului său în mediu este importantă pentru proiectarea de soluții eficiente de epurare, iar utilizarea metodelor chimice inovatoare, cum ar fi procesele Fenton și foto-Fenton, devine o necesitate pentru abordarea problemei dintr-o perspectivă sustenabilă.

Scopul lucrării constă în studiul proceselor catalitice și fotocatalitice de oxidare avansată utilizate pentru reducerea concentrației dodecilbenzosulfonatului de sodiu (SDBS) din apele reziduale.

MATERIALE ȘI METODE

Cercetările experimentale s-au realizat în cadrul laboratorului de cercetări științifice la *Departamentul Chimie industrială și ecologică „Academician Gheorghe»*, Universitatea de Stat din Moldova.

Pentru realizarea cercetărilor s-au utilizat exclusiv reactivi de puritate ridicată, pentru a asigura acuratețea măsurătorilor și reproductibilitatea rezultatelor. Toate substanțele chimice au fost achiziționate, în principal, de la Sigma-Aldrich: sarea Mohr,

dodecilbenzosulfonat de sodiu, soluție de peroxid de hidrogen 30%, albastru de metilen, cloroform. Au fost utilizate diferite soluții: soluție de metanol 96%, soluția tampon de fosfat disodic, soluția tampon de acid boric, soluție de bicromat de potasiu, și pentru menținerea mediului, acid sulphuric și sulgat de argint.

Metodologia procesului Fenton

Metoda Fenton este una dintre cele mai eficiente tehnologii de oxidare avansată (AOPs), bazată pe generarea radicalilor OH, specii cu potențial oxidativ extrem de ridicat. Acești radicali sunt produși *in situ*, prin reacția dintre H_2O_2 și ionii Fe^{2+}, într-un mediu acid (pH de 2,5-3,3).

Metodologia procesului foto-Fenton

Procesul foto-Fenton reprezintă o variantă avansată a metodei clasice Fenton, în care eficiența generării radicalilor OH este amplificată prin aportul de radiații ultraviolete (UV). Iradierea cu UV permite activarea suplimentară a peroxidului de hidrogen și regenerarea ionilor Fe^{2+} din ionii Fe^{3+}, accelerând astfel ciclul catalitic Fenton și conducând la o creștere semnificativă a randamentului de degradare a poluanților organici.

Pentru monitorizarea procesului, probele au fost prelevate la intervale regulate de timp: 0, 10, 20 și 30 min. După colectare, fiecare probă a fost imediat tratată cu soluții tampon pentru a întrerupe reacția și pregătită pentru analizele ulterioare. Ulterior, s-a determinat concentrația reziduală a surfactanților anionici conform metodelor. Toate rezultatele au fost comparate cu cele obținute în absența iradierii UV (metoda clasică Fenton), pentru a înțelege contribuția radiației UV la eficiența procesului.

*Metoda de extracție cu cloroform și determinare spectrofotometrică a SDBS folosind albastrul de metilen.*Această metodă este utilizată pentru a determina concentrația surfactantului anionic, dodecilbenzosulfonat de sodiu (SDBS), prin formarea unui complex specific cu albastrul de metilen, urmată de extracția lui în faza organică și măsurarea absorbției la lungimea de undă de 660 nm.

Principiul metodei este bazat pe interacțiunea dintre SDBS și albastrul de metilen: SDBS, fiind un surfactant anionic, formează un complex ion-pereche cu albastrul de metilen, un colorant cationic. Această interacțiune este bazată pe atracția electrostatică dintre grupările sulfonat negative ale SDBS și grupările pozitive ale albastrului de metilen [2,3].

Pentru obținerea curbei de etalonare se prepară o serie de soluții standard de SDBS cu concentrații cunoscute. Acestea sunt tratate similar cu mostrele cu albastrul de metilen pentru a construi curba de etalonare. Ecuația dreptei din curba de etalonare obținute experimental este următoarea: $y = 0,0215x + 0,2666$ ($R^2 = 0,969$), validă în intervalul 0-60 mg/L.

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Studiul proceselor de oxidare avansată a surfactantului anionic dodecilbenzosulfonat de sodiu prin metodele Fenton și foto-Fenton

Degradarea eficientă a compușilor organici din apele uzate, în special a surfactanților anionici precum, dodecilbenzensulfonatul de sodiu (SDBS), poate atinge eficiențe maxi-

me de degradare, prin optimizarea parametrilor fizico-chimici implicați. Ca urmare, au fost analizate influența valorii pH-ului, a concentrației inițiale de peroxid de hidrogen, a concentrației ionilor Fe^{2+} și a concentrației inițiale de poluant asupra cineticii procesului de degradare și a gradului de oxidare/mineralizare a SDBS.

Influența pH-ului asupra eficienței de oxidare/mineralizare a SDBS prin aplicarea reagentului Fenton. pH-ul soluției este un parametru important în mecanismul reacției Fenton, având o influență directă asupra stabilității și reactivității speciilor chimice implicate. În studiile experimentale s-a analizat variația concentrației SDBS în domeniul de pH cuprins între 2,0 și 3,0. În acest interval, eficiența procesului este maximă la pH 3,0, unde s-a obținut o viteză de reacție de $2{,}47 \cdot 10^{-7}$ M/s în decurs de 30 min (Tab. 1).

Tabelul 1. Gradul de degradare a SDBS (20 mg/L) și variația parametrilor cinetici în funcție de valoarea pH-ului; $[Fe^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ M, $[H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M

pH	$k \cdot 10^3$, s^{-1}	$W \cdot 10^7$, M/s	Degradarea, %
2,0	0,25	2,09	36,5
2,5	0,27	2,24	39,0
3,0	0,30	2,47	42,5

La această valoare a pH-ului, ionii Fe^{2+} sunt suficient de stabili pentru a reacționa eficient cu peroxidul de hidrogen, generând o cantitate semnificativă de radicali OH [4].

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\bullet + HO^- \text{ k = 50-80 mol−1.L−1 (1)} \quad (1)$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\bullet + H^+ \text{ k = 0.002-0.01 mol−1.L−1} \quad (2)$$

Acești radicali sunt responsabili pentru declanșarea unei serii de reacții de oxidare în lanț, care duc la ruperea legăturilor din molecula de SDBS. În plus, la valoarea pH-ului 3,0, solubilitatea ionilor Fe(II) este optimă, evitându-se precipitarea acestuia sub formă de $Fe(OH)_2$, care ar reduce disponibilitatea catalizatorului. La valori ale pH-ului sub 2,5, reacția este inhibată datorită competiției dintre ionii H^+ și peroxidul de hidrogen pentru reacția cu Fe^{2+}, ceea ce duce la formarea specie de peroxiradicali $^{\cdot}OOH$, care este mai puțin reactivă. De asemenea, la pH > 4,5, ionii Fe^{3+} precipită sub formă de hidroxizi, reducând eficiența generării radicalilor OH. În concluzie, menținerea pH-ului în jurul valorii de 3,0 este esențială pentru optimizarea reacției Fenton.

Influența concentrației peroxidului de hidrogen asupra eficienței de oxidare/mineralizare a SDBS prin aplicarea reagentului Fenton

Peroxidul de hidrogen este sursa principală de formare a radicalilor OH în sistemul Fenton [4], iar concentrația acestuia determină în mod direct viteza de generare a speciilor reactive. Studiile experimentele au demonstrat că variația concentrației de H_2O_2 între

$1 \cdot 10^{-5}$ M și $1 \cdot 10^{-3}$ M influențează semnificativ viteza reacției și gradul de degradare. La concentrația optimă de H_2O_2 egală cu $1 \cdot 10^{-3}$ M, viteza inițială a reacției a atins 2,47 $\cdot 10^{-7}$ M/s, cu un grad de mineralizare de 42,5 % (Tab. 2).

Tabelul 2. Gradul de degradare a SDBS (20 mg/L) și parametrii cinetici în funcție de $[H_2O_2]$; pH = 3,0; $[Fe^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ M

$[H_2O_2]_0$, M	$k \cdot 10^3$, s^{-1}	$W \cdot 10^7$, M/s	Degradarea, %
$\mathbf{1 \cdot 10^{-5}}$	0,25	2,12	37,0
$\mathbf{1 \cdot 10^{-4}}$	0,30	2,38	41,5
$\mathbf{3 \cdot 10^{-4}}$	0,32	2,47	42,5

Influența concentrației ionilor Fe^{2+} asupra eficienței de oxidare/mineralizare a SDBS prin aplicarea reagentului Fenton. Ionii Fe^{2+} au rol catalitic esențial în declanșarea reacției Fenton. S-a studiat variația [SDBS] în funcție de concen [Fe^{2+}], Figura 1.

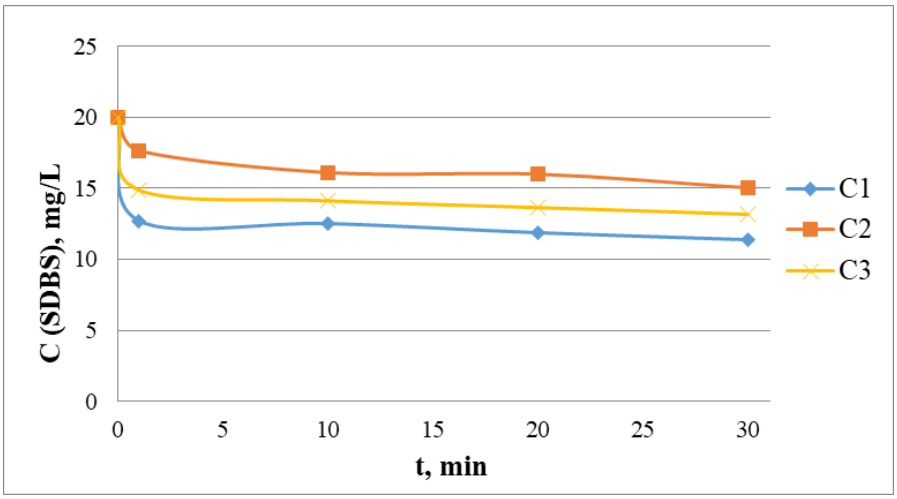


Figura 1. Variația concentrației SDBS în procesul de oxidare/mineralizare în funcție de concentrația ionilor Fe^{2+}; pH = 3,0, $[H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M; [SDBS] = 20 mg/L
$C_1 = 3 \cdot 10^{-4}$ M; $C_2 = 1 \cdot 10^{-5}$ M; $C_3 = 1 \cdot 10^{-4}$ M.

În urma reacției ionilor Fe^{2+} cu H_2O_2, are loc generarea radicalilor OH și oxidarea până la ioni Fe^{3+}, care poate fi, ulterior, redus la ioni Fe^{2+}, menținându-se astfel ciclul catalitic. În studiul realizat, concentrația ionilor Fe^{2+} a fost variată între ($1 \cdot 10^{-5}$ și $3 \cdot 10^{-4}$) M, cu o concentrație constantă de SDBS de 20 mg/L (Fig. 1.). Rezultatele experimentale

au arătat că la o concentrație de $3 \cdot 10^{-4}$ M, viteza reacției a fost de $2,47 \cdot 10^{-7}$ M/s, iar gradul de degradare a crescut semnificativ de la 25 % la 42,5 %.

Studiu comparativ al metodelor Fenton și foto-Fenton.

A fost studiată experimental influența concentrației ionilor Fe^{2+} în intervalul de concentrații de ($1 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-4}$ M) asupra eficienței de oxidare/mineralizare a SDBS prin aplicarea razelor UV ($\lambda = 254$ nm). Procesul a fost realizat la valoarea pH-ului 3,0, concentrația SDBS a fost de 20 mg/L și concentrația oxidantului de $1 \cdot 10^{-3}$ M. Prin interacțiunea ionilor Fe^{2+} cu peroxidul de hidrogen (H_2O_2) se formează radicalul OH și ioni Fe^{3+}. Rezultatele experimentale au arătat că creșterea concentrației ionilor de Fe^{2+} în intervalul ($1 \cdot 10^{-5}$ și $3 \cdot 10^{-4}$ M) duce la creșterea vitezei reacției, iar gradul de degradare a crescut semnificativ de la 57,8 % la 70,2 % (Tab. 3).

Tabelul 3. Gradul de degradare a SDBS (20 mg/L) și parametrii cinetici pentru procesele Fenton și UV-Fenton la concentrații optime; pH = 3; UV = 254 nm, $[Fe^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ M, $[H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M

Metoda	**$k \cdot 10^3$, s^{-1}**	**$W \cdot 10^7$, M/s**	**Degradarea, %**
Fenton	0,32	2,47	42,5
foto-Fenton	0,67	4,73	70,2

Eficiența sporită a procesului este corelată cu o disponibilitate mai mare a catalizatorului, care favorizează generarea radicalilor hidroxil [5]. În prezența radiației UV-C se dublează generarea de radicali OH, astfel crește viteza procesului și gradul de degradare a SDBS.

CONCLUZII

1. Procesul Fenton clasic, desfășurat în condiții optime (pH = 3, $[H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ M, $[Fe^{2+}]_0 = 3 \cdot 10^{-4}$ M), s-a realizat o degradare de circa 42,5% a SDBS. O concentrație corespunzătoare de peroxid de hidrogen și ioni Fe^{2+} asigură o generare continuă de radicali OH.

2. S-a constatat că parametrii care influențează în mod direct eficiența procesului Fenton sunt: timpul de oxidare, pH-ul, concentrația inițială a substratului, catalizatorului și a oxidantului. Au fost calculate vitezele procesului, constantele de viteză și gradul de oxidare/mineralizare. Valoarea maximă a vitezei reacției de oxidare a SDBS în procesul Fenton a fost la pH = 3, concentrația optima de H_2O_2 a fost de $1 \cdot 10^{-3}$ M, iar concentrația eficientă a ionilor Fe^{2+} a fost de $4 \cdot 10^{-3}$ M.

3. Aplicarea radiației UV ($\lambda = 254$ nm) în cadrul procesului de oxidare a SDBS prin metoda foto-Fenton a condus la o îmbunătățire considerabilă a performanței oxidative, cu o creștere a gradului de mineralizare de la 42% până la 70,2%. Acest rezultat este

determinat de regenerarea continuă a ionilor Fe^{2+} din ioni Fe^{3+} sub influența radiației UV, care, la rândul său, accelerează fotoliza H_2O_2, ceea ce duce la o creștere a concentrației radicalilor hidroxil.

REFERINȚE:

1. SANDU, M. Impactul agenţilor activi de suprafaţă asupra mediului şi ajustarea legislaţiei naţionale la cerinţele UE. În: *Buletinul AŞM. Ştiinţele vieţii. Nr. 2(332),* 2017, pp. 173-174. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/173_179_Impactul%20agen%C5%A3ilor%20activi%20de%20suprafa%C5%A3%C4%83%20asupra%20mediului%20%C5%9Fi%20ajustarea%20legisla%C5%A3iei.pdf
2. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V., GONȚA, M., MOCANU, L. Procesele avansate de foto-oxidare (Reagentul Fenton) pentru mineralizarea surfactantului anionic 2-ETIL-HEXIL SULFAT DE NATRIU, 2021. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/319-326_3.pdf
3. PORUBIN-SCHIMBĂTOR, V., GONȚA, M., MOCANU, L. Procesele avansate de oxidare (Reagentul Fenton) pentru mineralizarea surfactantului cationic CETIL-TRIMETIL-AMONIU BROMIDE, 2020. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/332-337_6.pdf
4. MOCANU, L., GONȚA, M., DUCA, G., MATVEEVICI, V. Aplicarea metodelor fizico-chimice combinate la înlăturarea poluanților textili din soluții apoase, 2023. https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/monografie_LMocanu_11.05.2023-12-38.pdf
5. WANG, X., YAN, P., YANG, X., HE, M. Study on the Mechanism of Sodium Dodecylbenzene Sulfonate Oxidation by Electro-Fenton System. In: *Water, Air & Soil Polution, Vol. 233, No. 462*, 2022. https://link.springer.com/article/10.1007/s11270-022-05944-8.

N.B. *Lucrarea a fost elaborată în cadrul proiectului „Identificarea Procedeelor Tehnologice de Tratare, Formare a Calității și Cantității Apelor și Cercetări Avansate în Chimia Computațională și Ecologică” cu cifrul 010603.*