

## OXIDAREA ȘI MINERALIZAREA CATECOLULUI DIN SOLUȚII APOASE UTILIZÂND PROCESSE OMOGENE

### OXIDATION AND MINERALIZATION OF CATECHOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING HOMOGENEOUS PROCESSES

CZU: 542.943:547.98

<https://doi.org/10.59295/spd2025e.94>

**Larisa MOCANU**

ORCID: 0000-0003-3306-5292

E-mail: [larisa.mocanu@usm.md](mailto:larisa.mocanu@usm.md)

*Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova*

**Maria GONȚA**

ORCID: 0000-0003-3476-0967

E-mail: [mvgonta@yahoo.com](mailto:mvgonta@yahoo.com)

*Universitatea de Stat din Moldova, Chișinău, Republica Moldova*

**Summary.** Catechol is widely used in industrial applications such as photographic developers, lubricants, polymerization inhibitors, and pharmaceuticals. Due to its toxicity and persistence, its removal from wastewater is essential. This study investigated the degradation and mineralization of catechol using homogeneous advanced oxidation processes—specifically, Fenton and Photo-Fenton. Key operational parameters, including pH, reagent concentrations, UV type, and molar ratios, were systematically optimized. Optimal performance was observed at pH 2.6-3.2, with 0.1 mM  $H_2O_2$  and  $Fe^{2+}$ , and a molar ratio of  $H_2O_2 : Fe^{2+} : catechol$  of 10 : 1 : 2. UV-C radiation significantly enhanced the Photo-Fenton process by promoting  $Fe^{2+}$  regeneration. Kinetic analysis showed pseudo-first-order behavior, with the highest rate constant ( $0.00347 \text{ min}^{-1}$ ) and a degradation rate of  $9.23 \cdot 10^{-8} \text{ mol/L}\cdot\text{s}$ . The proposed degradation mechanism involves hydroxyl radical attack, ring cleavage, and mineralization to  $CO_2$  and  $H_2O$ . Among the systems tested, the UV-C assisted Photo-Fenton process achieved the highest catechol removal and COD reduction. These results highlight the potential of homogeneous AOPs for efficient treatment of phenolic pollutants in industrial wastewater.

**Cuvinte-cheie:** catecol, cinetică, mineralizare, procese Fenton și Foto-Fenton.

## INTRODUCERE

Catecolul, cunoscut și sub denumirile de pirocatecol sau o-hidroxifenol, este utilizat în numeroase aplicații industriale, inclusiv ca revelator fotografic, aditiv în uleiuri lubrifiante, inhibitor de polimerizare și ingredient în produse farmaceutice [1]. În consecință, efluenții proveniți din aceste industrii conțin frecvent catecol. La nivel global, catecolul este unul dintre cei mai abundenți compuși fenolici identificați în apele uzate provenite de la morile de măsline [2]. Eliminarea catecolului din apele

reziduale este esențială, deoarece structura sa aromatică (vezi Tabelul 1) determină atât persistența în mediu, cât și toxicitatea ridicată [3]. Agenția Internațională pentru Cercetarea Cancerului (IARC) a clasificat catecolul drept posibil cancerigen pentru om, în Grupul 2B [4]. De asemenea, Directiva 67/548/CEE, modificată prin Directiva 2006/121/CE, include catecolul în lista substanțelor periculoase [5]. Catecolul este absorbit rapid din tractul gastrointestinal și poate cauza efecte toxice semnificative precum hemoliza, degenerarea tubilor renali, afectarea funcției hepatice și acumularea în măduva osoasă [6]. Studiile toxicologice au arătat că este mai toxic decât fenolul, afectând funcția eritocitară la concentrații de până la 50 g/L, comparativ cu 250 g/L în cazul fenolului [6]. Cu toate acestea, în prezent nu există o valoare limită reglementată pentru catecol în apele uzate conform legislației Uniunii Europene [7], spre deosebire de fenol, pentru care limita este stabilită la 1 mg/L [8].

Au fost investigate diverse metode pentru îndepărtarea catecolului din ape uzate, inclusiv tratamente biologice, floculare micelară adsorbivă, ultrafiltrare, adsorbție, radiații ionizante, ozon și procese combinate ozon-fascicul de electroni [9]. Cu excepția celor din ultima categorie, care sunt încadrate în procesele de oxidare avansată (AOPs), majoritatea tehnologiilor menționate doar transferă poluantul din faza lichidă în cea solidă fără a-l mineraliza complet [10]. Astfel, ca rezultat al studiului literaturii de specialitate, se propune îndepărtarea catecolului din apele reziduale prin aplicarea proceselor Fenton, Fenton/UV.

Cercetările experimentale au ca scop de a investiga, prin comparație, efectul proceselor Fenton, foto-Fenton asupra degradării catecolului în soluții apoase. Degradarea catalitică a substratului a fost investigată în intervalul de timp 0-240 min în funcție de valoarea pH-ului (2,6-9,13), concentrația ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  (0,01-0,5 mM), concentrația peroxidului de hidrogen (0,5-5 mM) și tipul de radiații UV.

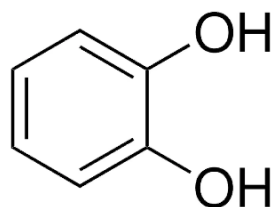
## MATERIALE ȘI METODE

Cercetările au fost efectuate în cadrul Laboratorului de Cercetări Științifice al Departamentului Chimie industrială și ecologică „Academician Gheorghe DUCA”, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.

### *Reactivi și substanțe chimice*

Compușii utilizați în cadrul experimentelor au fost de puritate analitică au fost achiziționați de la Sigma-Aldrich. Catecolul ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ ) (Tab.1), peroxidul de hidrogen (30% v/v) și sulfatul de amoniu fier(II) hexahidrat ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) au fost utilizați ca reactivi principali în procesele catalitice.

**Tabelul 1.** Caracteristicile fizico-chimice ale catecolului



**Structura chimică**

$\lambda_{\max} = 275 \text{ nm}$

Solubil în apă 100 mg/mL

pH = 4,5

Formula moleculară M:  $C_6H_6O_2$

Mr: 110,11 g/mol

Experimentele s-au efectuat în reactoare tip deschis din sticlă borosilicată, cu un volum de lucru de 0,25 L, la temperatura camerei ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Pentru procesul Fenton, s-au adăugat în ordine: soluția de lucru cu concentrația prestabilită de catecol, soluție de ioni  $\text{Fe}^{2+}$  în concentrație prestabilită și s-a reajustat pH-ul cu ajutorul pH-metrului Consort C3030, folosindu-se soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 N). Agitarea a fost prelungită pentru încă 60 s cu ajutorul agitatorului magnetic MSH-20D și s-a adăugat oxidantul  $\text{H}_2\text{O}_2$  în concentrație prestabilită. S-a fixat timpul de reacție zero. În cazul procesului Fenton/UV, reactorul a fost dotat cu o sursă de radiație UV de joasă presiune (15 W), poziționată orizontal deasupra reactorului. După fixarea timpului de reacție zero, la intervale fixe de timp s-a prelevat câte 5 mL de probă și s-a determinat concentrația remanentă a poluanților și consumul chimic de oxygen remanent.

#### *Metode de analiză*

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate cu ajutorul spectrofotometrului UV/Vis T80+ dotat cu soft de înregistrare a spectrelor și de prelucrare a datelor.

Concentrația remanentă a substratului ( $C_t$ ) a fost determinată din curba de etalonare  $A_{275\text{nm}} = f(C)$ , conform ecuației dreptei:  $y = 0,0217x + 0,048$ , unde coeficientul de regresie este  $r^2 = 0,9995$ . În conformitate cu legea Lambert-Beer, concentrațiile se înscriu pe o dreaptă în intervalul de concentrație de la 2 până la 60 mg/L. Pentru determinarea constantei de viteză s-a folosit metoda izolării, prin variația succesivă a concentrațiilor inițiale a unui reactant și menținerea constantă a concentrațiilor celorlalți reactanți, conform ecuației  $\text{Log}(W) = \text{log}(k) + n\text{Log}([C_0])$ . Din regresia lineară  $\text{Log}(W) = f(\text{Log}[C_0])$  se calculează  $k$  și  $n$ .

Concentrația remanentă a poluanților organici (CCO) a fost determinată din curba de etalonare  $A_{600\text{nm}} = f(\text{CCO})$ , conform ecuației dreptei:  $y = 0,0016 x + 0,003$ , unde coeficientul de regresie este  $r^2 = 0,9998$ .

## **REZULTATE ȘI DISCUȚII**

Degradarea catecolului din soluțiile apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată (AOPs) a fost estimată prin studierea cineticii procesului catalitic și fotocatali-

tic (vitezele de reacție ( $\Delta c/\Delta t$ , molL<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>), determinarea constantelor de viteză ( $k$ , min<sup>-1</sup>), timpul de înjumătățire ( $t_{1/2}$ ) și a mecanismelor de oxidare în funcție de diferiți parametri fizico-chimici.

În vederea stabilirii valorii optime de pH au fost testate valori ale pH-ului în intervalul de la 2,6 până la 9,13, menținându-se constante concentrațiile reactanților și a substratului. Alegerea acestui interval a fost realizată în conformitate cu valorile pKa a catecolului. În baza datelor experimentale obținute la oxidarea catecolului ( $C_0 = 50$  mg/L) cu reactivul Fenton (Tab. 2), la diferite valori ale pH-ului, s-a considerat că reacția a fost de ordinul pseudo-întâi, iar pentru fiecare valoare a pH-ului au fost calculate constanta de viteză aparentă  $k$  (min<sup>-1</sup>), coeficientul de corelație  $R^2$  și timpul de înjumătățire  $t_{1/2}$  (min).

Astfel, în baza datelor cinetice, se poate constata că la pH acid (2,6), mediul este propice pentru reacții oxidative, în special în prezența radicalilor OH generați de procesele Fenton sau Foto-Fenton, însă la pH 3,2 s-a obținut cea mai mare constantă de viteză și cel mai bun coeficient de corelație  $R^2$ , ceea ce indică o degradare eficientă și o bună conformitate cu modelul cinetic. La pH 9,13, concentrația catecolului crește în timp, semn că reacția nu are loc eficient sau că are loc un proces secundar (ex. desorbție, interferențe analitice). Timpul optim de reacție se încadrează în jurul valorii de 240 min, unde se observă conversia cea mai mare a catecolului, dar se poate optimiza și în funcție de randament/eficiență energetică.

**Tabelul 2.** Rezultatele cinetice obținute la oxidarea Fenton a catecolului

pH	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)
3,20	0,0045	0,9235	154,97
2,60	0,0044	0,8289	157,26
8,55	0,0037	0,8332	188,85
4,50	0,0026	0,8375	262,39
9,13	-0,0010 (negativ)	0,9134	nerelevant (creștere de concentrație)

Influența concentrației ionilor Fe<sup>2+</sup> asupra procesului de oxidare avansată a catecolului prin metoda Fenton și Fenton asistată de raze UV este esențială pentru eficiența reacției, deoarece ionii Fe<sup>2+</sup> sunt catalizatorul principal în generarea radicalilor OH, care sunt specii oxidante responsabile de degradarea catecolului.

Datele din tabelul 3, evidențiază influența concentrației ionilor Fe<sup>2+</sup> asupra eficienței procesului de degradare a catecolului (concentrația inițială: 50 mg/L), evaluată în diferite momente de timp (0-90 min).

La concentrația ionilor Fe<sup>2+</sup> de 0,01 mM, concentrația poluantului a rămas practic constantă pe parcursul celor 90 min de reacție, scăzând nesemnificativ de la 50 mg/L → 47,1 mg/L. Această degradare redusă, de aproximativ 5,8%, sugerează că doza de reactiv utilizată a fost insuficientă pentru inițierea eficientă a procesului oxidativ, nefiind

generată o cantitate suficientă de specii reactive pentru a susține degradarea poluantului. La concentrația de 0,05 mM, s-a observat o scădere mai vizibilă a concentrației poluantului, care a ajuns la 39,7 mg/L după 90 min de reacție. În mod interesant, reacția pare să se accelereze după minutul 45, ceea ce ar putea fi asociat cu o acumulare progresivă a speciilor reactive în soluție. Degradarea totală înregistrată a fost de aproximativ 20,6%, semnalând o îmbunătățire față de concentrația anterioară, dar indicând totodată că procesul nu a atins un nivel optim de eficiență.

**Tabelul 3.** Concentrația remanentă a catecolului după 90 min de reacție;  
 $[H_2O_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$  M, pH = 2,6,  $[catecol]_0 = 50$  mg/L

$[Fe^{2+}]_0$ , mM	Fenton	Fenton/UV-C	Fenton/UV-A	Observații principale
<b>0,01</b>	47,1	47,1	43,9	Degradare minimă în toate cazurile
<b>0,05</b>	39,7	39,3	20,8	UV-A are eficiență remarcabilă
<b>0,1</b>	31,4	28,2	25,4	Fenton/UV-V superior
<b>0,5</b>	44	44	27,3	UV-A eficient, Fenton și Fento/UV-C inhibat, cu comportament similar, posibil exces de reactiv

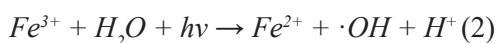
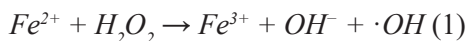
În cazul sistemului apos, unde concentrația ionilor  $Fe^{2+}$  era de 0,1 mM, s-a înregistrat o scădere semnificativă a concentrației poluantului, de la 50 mg/L  $\rightarrow$  31,4 mg/L după 90 min. Această reducere de circa 37,2% reflectă o eficiență mai ridicată a sistemului Fenton, sugerând că doza de reactiv a fost adecvată pentru generarea unei cantități suficiente de radicali OH care să asigure degradarea substanței țintă. Pentru concentrația de 0,5 mM, rezultatele nu au urmat tendința așteptată. După o scădere inițială rapidă a concentrației poluantului până la 42,5 mg/L în primele 10 min, valorile s-au stabilizat, iar în ultimele minute chiar au crescut ușor, ajungând la 44 mg/L. Acest comportament atipic poate fi explicat prin mai mulți factori: posibilă saturare a sistemului cu reactiv, care ar fi condus la un consum ineficient al radicalilor generați (fenomen cunoscut sub denumirea de „scavenging”), apariția unor reacții secundare ce reduc concentrația radicalilor activi, cum ar fi auto-descompunerea peroxidului de hidrogen sau chiar interferențe analitice ori fenomenul de redisoluție a poluantului din faza adsorbită.

Pentru reacțiile foto-Fenton, la concentrația de 0,01 mM, comportamentul sistemului Fenton asistat cu radiație UV a fost similar cu cel observat în absența radiației UV. Concentrația poluantului a scăzut nesemnificativ, de la 50 mg/L  $\rightarrow$  47,1 mg/L  $\rightarrow$  43,9 mg/L (Tab. 3), ceea ce corespunde unei degradări de aproximativ 7%. Acest rezultat indică faptul că, în lipsa unei cantități suficiente de reactiv, iradierea UV nu este suficientă pentru a susține eficient procesul de oxidare avansată. La concentrația de 0,05

mM, degradarea poluantului a fost puțin mai accentuată decât în cazul procesului Fenton simplu, concentrația finală fiind de 39,3 mg/L (UV-C) și respectiv, de 20,8 mg/L (UV-A). Această eficiență crescută se datorează sinergiei dintre generarea radicalilor OH prin reacția clasică Fenton și fotoliza suplimentară a peroxidului de hidrogen sub acțiunea radiației UV, ceea ce optimizează mecanismul oxidativ. Deși valoarea este ușor mai mică decât în celelalte două sisteme la aceeași concentrație a ionilor Fe<sup>2+</sup>, eficiența generală rămâne scăzută, confirmând că energia UV în sine nu este suficientă pentru declanșarea eficientă a procesului la concentrații reduse de reactiv. Acest lucru sugerează că radiația UV contribuie la regenerarea ionilor Fe<sup>2+</sup> din Fe<sup>3+</sup> (Ec.2) și la accelerarea ciclului Fenton, dar diferența de eficiență este modestă în acest interval de concentrație.

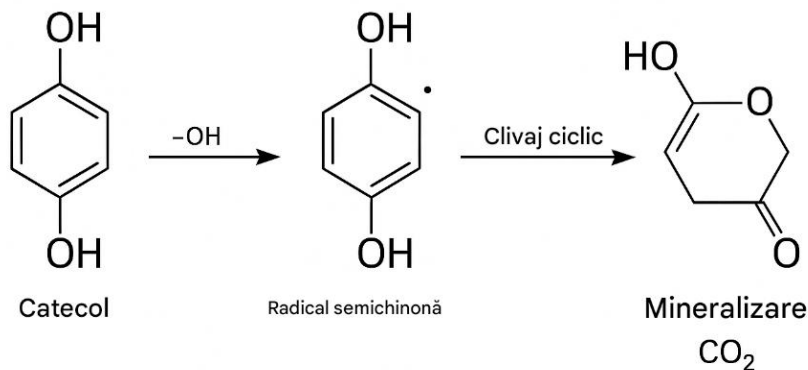
Concentrația optimă de peroxid de hidrogen a fost identificată a fi optimă în intervalul 1-2 mM, evitându-se astfel efectele de „scavenging” cauzate de excesul de oxidant. De asemenea, s-a constatat că utilizarea ionilor Fe<sup>2+</sup> în concentrații moderate (0,1 mM) conduce la o eficiență maximă a reacției, prin favorizarea ciclului catalitic Fenton. Radiațiile UV, în special UV-C, au intensificat semnificativ procesul de oxidare în cazul sistemului Foto-Fenton, comparativ cu radiația UV-A și cu procesele fără asistență fonică.

În baza rezultatelor experimentale, s-a observat că eficiența maximă de oxidare/mineralizare a catecolului prin aplicarea procesului Fenton/UV-C a fost atinsă la concentrația ionilor Fe<sup>2+</sup> de 0,05 mM. În aceste condiții, concentrația poluantului a scăzut de la 50 mg/L → 20,8 mg/L după 90 min de reacție. La concentrații mai mici (0,01 mM), procesul nu a fost eficient, din cauza că are loc generare lentă a radicalilor OH, iar la concentrații mai mari (0,1-0,5 mM), s-au observat efecte de saturație și inhibiție, probabil cauzate de excesul de reactiv și reacțiile secundare de tip „scavenging” ale radicalilor hidroxil (Ec.1). Aceasta confirmă necesitatea optimizării dozei de reactiv prin stabilirea concentrației optime de oxidant, pentru a maximiza generarea radicalilor și a evita consumul inutil de oxidant.



Astfel, sistemul model ce conține 50 mg/L catecol se poate oxida eficient prin aplicarea procesului Fenton asistat cu radiație UV la 254 nm, la valoarea pH-ului de 2,6, concentrația ionilor Fe<sup>2+</sup> de 0,1 mM și concentrația H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0,5 mM. Ca rezultat, s-a obținut următorii parametri cinetici: viteza inițială a reacției 9,23 · 10<sup>-8</sup> mol/L·s, constanta de viteză (k): 0,00347 min<sup>-1</sup>, iar timpul de înjumătățire (t<sub>1/2</sub>): 199,52 min. În aceste condiții, concentrația catecolului s-a redus cu 73%, iar valoarea CCO –cu 74%.

După stabilirea legăturilor cinetice de oxidare a catecolului, se propune un posibil mecanism de transformare în mai multe etape (Fig. 1).



**Figura 1.** Posibil mecanism de transformare a catecolului prin reacții catalitice

Se cunoaște că în mediul puternic acid (pH 2,6), catecolul este susceptibil la oxidare eficientă prin radicali OH, care inițiază transformarea sa în compuși quinonici și apoi în produse de degradare complet mineralizate. Mediul acid susține formarea radicalilor OH și menține ionii  $\text{Fe}^{2+}$  în starea catalitică activă, ceea ce face ca procesul oxidativ să fie rapid și eficient. La pH acid (2,6), mediul este propice pentru reacții oxidative, în special în prezența radicalilor OH generați de procesele Fenton sau Foto-Fenton. Ionii  $\text{Fe}^{3+}$  formați pot fi reduși la ioni  $\text{Fe}^{2+}$  sub influența radiației UV (*Ec. 2*), iar radicalul OH atacă nucleul aromatic al catecolului prin mecanism de adăugare electrofilă sau abstractie de H. Cele mai probabile reacții sunt fie hidroxilarea suplimentară a inelului benzilic, formând intermediari trihidroxilați ori scindarea inelului aromatic, urmată de formarea de acizi carboxilici cu lanț scurt (ex. acid maleic, oxalic). Intermediarii formați sunt supuși, în continuare, atacului radicalilor liberi, rezultând în final  $\text{CO}_2$  și  $\text{H}_2\text{O}$ , ceea ce semnalează mineralizarea completă.

## CONCLUZII

Rezultatele cercetărilor experimentale realizate privind oxidarea avansată a catecolului în soluții apoase, relevă utilizarea metodei Fenton asistate de UV ca tehnică avansată de epurare a apelor uzate ce conțin fenoli, demonstrând o sinergie eficientă între parametrii operaționali și performanțele obținute. În ansamblu, procesul Foto-Fenton s-a dovedit a fi cel mai eficient dintre metodele testate, asigurând degradarea catalitică avansată a catecolului în condiții controlate, cu potențial ridicat de mineralizare. Rezultatele obținute pot fi valorificate în dezvoltarea unor metode de epurare omogenă a apelor reziduale contaminate cu compuși fenolici, în special în sistemele model care simulează poluanții emergenți din apele industriale.

**REFERINȚE:**

1. ZHOU, Y., ZHANG, L., & MA, J. Industrial uses and environmental fate of catechol and its derivatives: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 83, pp.1–11.
1. MARTÍNEZ-PIERNAS, A. B., ÁLVAREZ-GAITÁN, P., & LEIVA-CANDIA, D. Phenolic compounds in olive mill wastewater: Distribution, toxicity, and valorization options. *Journal of Environmental Management*, 2019, 243, pp. 274–286.
2. KLAVARIOTI, M., MANTZAVINOS, D., & KASSINOS, D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 2009, 35(2), pp. 402–417.
3. IARC. *Catechol*. In *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans* (Vol. 71). International Agency for Research on Cancer, 1999.
4. Comisia Europeană. *Directiva 2006/121/CE de modificare a Directivei 67/548/CEE privind clasificarea, ambalarea și etichetarea substanțelor periculoase*. Jurnalul Oficial al Uniunii Europene, 2006.
5. WANG, Z., SUN, J., & PAN, Y. Toxicity and biotransformation of catechol in aquatic organisms: A review. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2018, 59, pp. 48–55.
6. LEE, Y., & LEE, H. Comparative toxicological effects of phenol and catechol on human red blood cells. *Toxicology Letters*, 2017, 280, pp. 76–82.
7. Comisia Europeană. *Directiva 91/271/CEE privind epurarea apelor uzate urbane*. Jurnalul Oficial al Comunităților Europene, 1991.
8. LOFRANO, G., MERIÇ, S., ZENGİN, G. E., & ORHON, D. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewaters: A review. *Science of the Total Environment*, 2010, 409(1), pp. 78–93.
9. GOGATE, P. R., & PANDIT, A. B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: Oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 2004, 8(3–4), pp. 501–551.

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