

CZU: 544.526.1:542.943

DOI:<http://doi.org/10.5281/zenodo.4431815>

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

Veronica PORUBIN-SCHIMBĂTOR, Maria GONȚA, Larisa MOCANU

Universitatea de Stat din Moldova

Pentru a preveni contaminarea cu surfactanți a apei și a solului, a fost studiat procesul de oxidare a agentului tensioactiv cationic bromură de cetiltrimetilamoniu (CTAB) în sisteme model prin fotodegradarea în sisteme UV/ TiO_2 / H_2O_2 și UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 (foto-Fenton). În ambele procese au fost evaluați parametrii care influențează eficacitatea fotodegradării. Concentrația remanentă a surfactantului cationic a fost determinată prin spectrofotometrie UV/VIS utilizând albastru de metilen și cloroform pentru extragerea complexului format. Din rezultatele cercetărilor s-a constatat că concentrația agentului tensioactiv CTAB poate fi scăzută semnificativ prin oxidarea în sistemul UV/ TiO_2 / H_2O_2 , precum și în sistemul UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 cu un grad de mineralizare și degradare de aproximativ 50%. În ambele procese s-a observat dependența eficacității fotodegradării agentului tensioactiv de parametrii fizico-chimici: concentrația de TiO_2 , concentrațiile $\text{Fe}(\text{II})$ și H_2O_2 , pH, timp și lungimea de undă. Au fost determinate vitezele de reacție de oxidare fotocatalitică omogenă/eterogenă și gradul de mineralizare în funcție de diferiți parametri fizico-chimici. S-a constatat că pH-ul optim pentru oxidarea CTAB cu reagentul foto-Fenton este de 2,5, iar pentru sistemul UV/ TiO_2 / H_2O_2 – de 4,0. La fel, s-a constatat că oxidarea în sistemul UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 (foto-Fenton) a fost mai eficientă în fotodegradarea agentului tensioactiv CTAB comparativ cu sistemul UV/ TiO_2 / H_2O_2 .

Cuvinte-cheie: oxidare avansată, surfactant, CTAB, reagentul Fenton, dioxid de titan, peroxid de hidrogen, albastru de metilen, cloroform.

PHOTO-CATALYTIC OXIDATION WITH TiO_2 / H_2O_2 AND Fe^{2+} / H_2O_2 (FENTON REAGENT) OF CATIONIC SURFACTANT CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE

To prevent surfactant contamination of water and soil, the decrease of CTAB cationic surfactant in model systems has been studied by using photodegradation under UV/ TiO_2 / H_2O_2 and UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 (photo-Fenton) conditions. In both processes, the factors influencing the effectiveness of photodegradation were evaluated. The residual concentration of the cationic surfactant was determined by UV/VIS spectrophotometry using methylene blue as a colouring agent and extraction. The research results showed that the concentration of the CTAB surfactant could be significantly reduced by using both UV/ TiO_2 / H_2O_2 processes and UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 processes with a degree of mineralization and degradation of about 50%. In both processes the dependence of the photodegradation efficiency of the surfactant on the physico-chemical parameters was observed: TiO_2 concentration, $\text{Fe}(\text{II})$ and H_2O_2 concentrations, pH, time and wavelength. The homogeneous/heterogeneous photocatalytic oxidation reaction rates and the degree of mineralization were determined according to different physico-chemical parameters. It was found that the optimal pH for the oxidation of CTAB with photo-Fenton reagent is 2.5, and for the UV/ TiO_2 / H_2O_2 system – 4.0. It is also confirmed that the UV/ Fe^{2+} / H_2O_2 process (photo-Fenton) was more efficient in the photodegradation of the CTAB surfactant than that of the UV/ TiO_2 / H_2O_2 process.

Keywords: advanced oxidation, surfactant, CTAB, Fenton reagent, titanium dioxide, hydrogen peroxide, methylene blue, chloroform.

Introducere

Dezvoltarea economică globală în ultimele decenii și, în același timp, urbanizarea rapidă și industrializarea duc la formarea volumelor enorme de ape uzate, care, fiind epurate ineficient, cauzează diverse efecte negative asupra sănătății umane și înrăutățesc calitatea mediului acvatic. S-a constatat că poluarea apelor uzate cu molecule complexe poluante și recalcitrante crește zi de zi. Prezența acestor poluanți emergenți în apă reprezintă o amenințare gravă pentru sănătatea publică, deoarece cei mai mulți dintre aceștia sunt toxici, perturbatori ai sistemului endocrin, mutageni sau potențial cancerigeni pentru oameni, animale și viața acvatică [1].

Au apărut îngrijorări cu privire la poluarea apei cauzată de surfactanții folosiți pe scară largă pentru uz casnic și industrial, deoarece biodegradarea surfactanților este în general foarte lentă și uneori ineficientă. În funcție de sarcina părții hidrofile în apă, surfactanții pot fi clasificați în neionici, anionici și cationici. Agenții tensioactivi cationici au proprietăți dezinfectante bactericide și antibacteriene mai puternice și sunt folosiți pe scară largă

în detergenți, dedurizatori în curățire, balsamuri pentru păr, condiționere pentru rufe. Agenții tensioactivi cationici au o toxicitate ridicată pentru organismul uman și mediu, sunt slab biodegradabili, iar pătrunderea lor în ecosistemele acvatice poate provoca daune ecologice severe. Diferiți agenți tensioactivi cationici au fost detectați în apele uzate cu o concentrație în intervalul 0,1- 10 mg/L [2, 3].

Surfactanții cationici reprezintă molecule ce conțin cel puțin o catenă hidrofobă încărcată cu sarcină pozitivă atașată la o parte hidrofilă care are o sarcină negativă. Dintre agenții tensioactivi cationici, o semnificație comercială au în special sărurile cuaternare de amoniu. Acești compuși constau din unul sau mai multe lanțuri: alchil, benzil, hidroxietil, polietilenglicol și/sau grupări metil legate de un atom de azot încărcat pozitiv. Majoritatea agenților tensioactivi cationici au lanțuri alchil liniare cu lungimi cuprinse între 8 și 24 de atomi de carbon.

Epurarea apelor reziduale de surfactanți reprezintă o problemă majoră ce ține de calitatea mediului ambiant, deoarece sunt substanțe toxice și greu biodegradabile. În mod obișnuit, procesele fizico-chimice de epurare (coagulare, ultrafiltrare, electroflotare, adsorbție) sunt considerate a fi mai puțin ecologice, costisitoare, generează volume mari de nămol chimic și necesită adesea o pre-diluare a apei reziduale purtătoare de detergent [4]. Respectiv, sunt necesare tehnici adecvate pentru distrugerea agentului tensioactiv, pentru a face ca deșeurile lichide să poată fi tratate și astfel să protejeze mediul de consecințe negative. Având în vedere problema privind contaminarea mediului cu substanțe chimice periculoase, este foarte important de a dezvolta tehnologii inovatoare pentru distrugerea în siguranță a poluanților toxici. Procesele trebuie să fie eficiente din punctul de vedere al costurilor, ușor de operat și susceptibile să realizeze o mineralizare totală sau aproape totală.

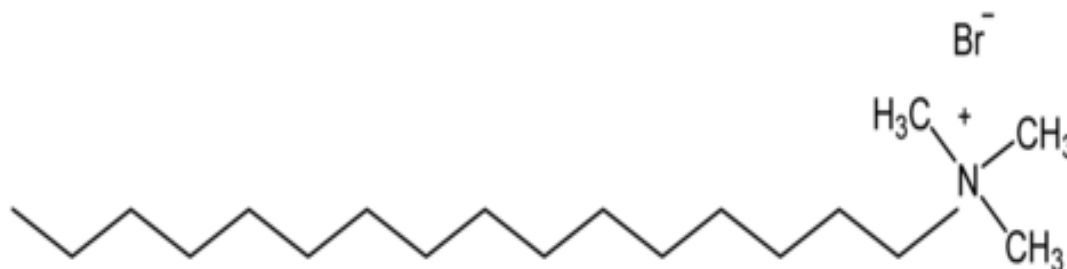
Procesele avansate de oxidare (AOP) implică radicalul hidroxil OH, care este unul dintre cei mai puternici oxidanți anorganici și extrem de eficient în distrugerea poluanților organici. Aceste procese avansate de oxidare utilizează în general o combinație de agenți de oxidare (cum ar fi H₂O₂ sau O₃), iradiere (UV sau ultrasunete), catalizatori (cum ar fi ionii metalici (Fe²⁺)) sau foto-catalizatori (TiO₂). Motivul pentru care H₂O₂ poate fi folosit pentru aplicații atât de diverse este modul în care selectivitatea acestuia poate funcționa. H₂O₂ nu are niciuna dintre problemele de eliberare gazoase sau de reziduuri chimice care sunt asociate cu alți oxidanți chimici. Prin modificarea pur și simplu a condițiilor de reacție (de exemplu, pH, temperatură, concentrație de catalizatori, timp de reacție) H₂O₂ poate fi adesea folosit pentru a oxida un poluant sau chiar pentru a favoriza obținerea diferitor produse de oxidare de la același poluant [5].

Cu acest scop a fost studiat procesul de degradare și mineralizare a surfactantului cationic CTAB prin procedeele UV/TiO₂/ H₂O₂ și UV/Fe²⁺/ H₂O₂ în funcție de diferiți parametri fizico-chimici.

În prezent, nu există suficiente date despre degradarea și mineralizarea agenților tensioactivi cationici și soarta lor în mediu, deoarece nu există metode sensibile și exacte pentru determinarea agenților tensioactivi cationici din apa din mediu și din sedimente [6]. Surfactanții cationici formează cu ușurință complexe stabile de perechi de ioni cu grupurile anionice ale surfactanților anionici, de aceea s-a optimizat metoda (indirectă) spectrofotometrică cu albastru de metilen și extracția cu cloroform pentru determinarea concentrației remanente a surfactantului cationic [7].

Material și metode

Pentru realizarea cercetărilor de laborator s-au efectuat sisteme model ce conțin surfactant cationic CTAB cu concentrația de 20 mg/L, modelate după concentrația surfactanților detectați în ape reziduale stabilite în urma consultării literaturii de specialitate. Formula de structură a CTAB este următoarea:



Cetil-Trimetil-Amoniu Bromide-CTAB

Cercetările experimentale cu privire la oxidarea și mineralizarea CTAB au fost realizate metodologic în diferite sisteme model prin utilizarea diferitor catalizatori.

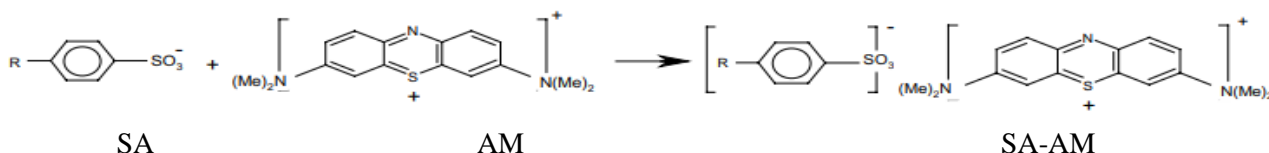
UV/Fe²⁺/H₂O₂

Într-un pahar se pregătește o soluție de surfactant cationic CTAB cu concentrația de 20 mg/L în apă distilată, în care se adaugă o concentrație optimă stabilită de Fe²⁺ (sarea Morh) de 0,01 M și se ajustează la un anumit pH. Paharul se plasează pe agitatorul magnetic sub lampa UV adăugându-se o concentrație anumită de peroxid de hidrogen și din acest moment se cronometrează procesul de oxidare. În timpul procesului la minutele 1, 10 și 20 se iau probe din eșantion, câte 1,5 mL, pentru a determina concentrația remanentă a surfactantului cationic.

UV/TiO₂/H₂O₂

Într-un pahar se pregătește o soluție de surfactant cationic CTAB cu concentrația de 20 mg/L în apă distilată și se ajustează la un anumit pH. Paharul se plasează pe agitatorul magnetic sub lampa UV (preventiv încălzită), se adaugă o concentrație optimă de dioxid de titan și la adăugarea peroxidului de hidrogen se cronometrează timpul procesului de oxidare. În timpul procesului la minutele 1, 10 și 20 din eșantion se iau probe, câte 1,5 mL, pentru a determina concentrația remanentă a surfactantului cationic.

Concentrația remanentă a surfactantului cationic CTAB a fost determinată prin metoda spectrofotometrică cu albastru de metilen (AM) și extracția complexului format cu cloroform [8]. Aceasta este o metodă indirectă de analiză a surfactanților cationici, care se bazează pe determinarea excesului de surfactant anionic (SA), după interacțiunea electronică cu surfactantul cationic:



În baza rezultatelor obținute s-a calculat gradul de oxidare și de mineralizare (G.min.%) a surfactantului la diferite condiții de oxidare catalitică cu utilizarea apei oxigenate în prezența ionilor de Fe(II) sau a TiO₂:

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

Rezultate și discuții

UV/Fe²⁺/H₂O₂

Rezultatele cercetărilor experimentale au arătat că concentrația surfactantului cationic CTAB poate fi micșorată prin fotodegradarea și mineralizarea în sistemul UV/Fe²⁺/H₂O₂. Eficiența în procesul foto-Fenton depinde de concentrația agenților oxidanți formați. Parametrii operaționali care afectează în mod direct eficiența procesului sunt: timpul de oxidare, pH-ul, concentrațiile de Fe(II), H₂O₂ și lungimea de undă [9].

Inițial surfactantul cationic CTAB a fost supus fotooxidării la diferite concentrații de Fe²⁺ în intervalul de timp (0-30 min). Curbele cinetice de consum a CTAB în funcție de [Fe²⁺] sunt prezentate în Figura 1. Din figură se poate constata că timpul optim în procesul fotodegradării și mineralizării este de 20 de minute. După 20 de minute, procesul oxidativ atinge un echilibru, iar formarea radicalilor OH a ajuns la saturație, dând o fotodegradare constantă.

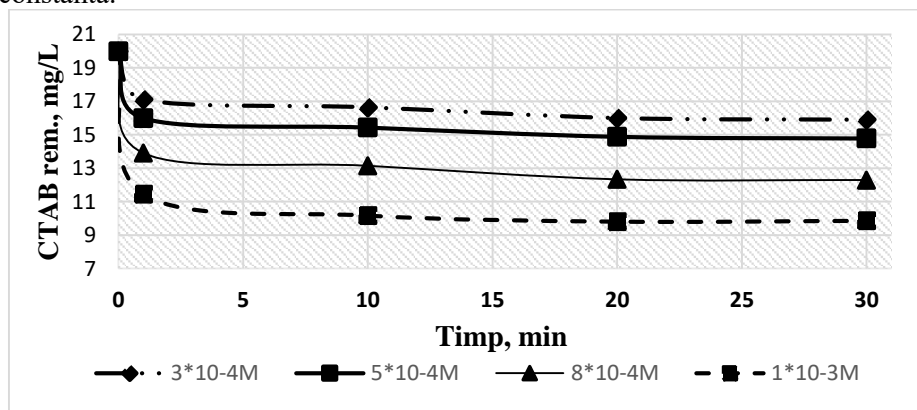


Fig.1. Curbe cinetice de consum a CTAB în funcție de [Fe²⁺]; [H₂O₂]=1•10⁻³ M, pH=2,5, CTAB= 20 mg/L, V.sol= 50 mL, λ = 254 nm.

Determinarea influenței pH-ului mediului de reacție asupra degradării fotooxidative a surfactantului cationic CTAB s-a efectuat prin varierea acestui parametru în intervalul de pH=1,5-4,0. Rezultatele experimentelor efectuate evidențiază următoarele aspecte: scăderea pH-ului are un efect pozitiv important asupra mineralizării și degradării CTAB. Dacă la pH=2,5 concentrația remanentă a surfactantului CTAB este de 9 mg/L, apoi la pH=4 valoarea concentrației remanente a surfactantului este mai mică (CTAB=14 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 care posedă putere mare de oxidare, în timp ce la pH=4 sunt favorizate reacțiile de formare ale altor specii, cu activitate redusă în degradarea surfactantului cationic, sau există posibilitatea apariției unor specii ce întrerupe procesul de fotooxidare.

Influența $[Fe^{2+}]$ a fost studiată în intervalul $(3 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3})$ M. Studiile experimentale au fost efectuate la pH=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 cationic CTAB.

În figurile 1 și 2 sunt prezentate concentrații remanente ale surfactantului CTAB. Rezultatele obținute evidențiază că în prezența unei concentrații optime de $1 \cdot 10^{-3}$ M a fierului (II), fotooxidarea se produce cu cea mai mare viteză de reacție (de ordinul $4,06 \cdot 10^{-4}$ M/s), iar concentrația remanentă a surfactantului este de 9,96 mg/L.

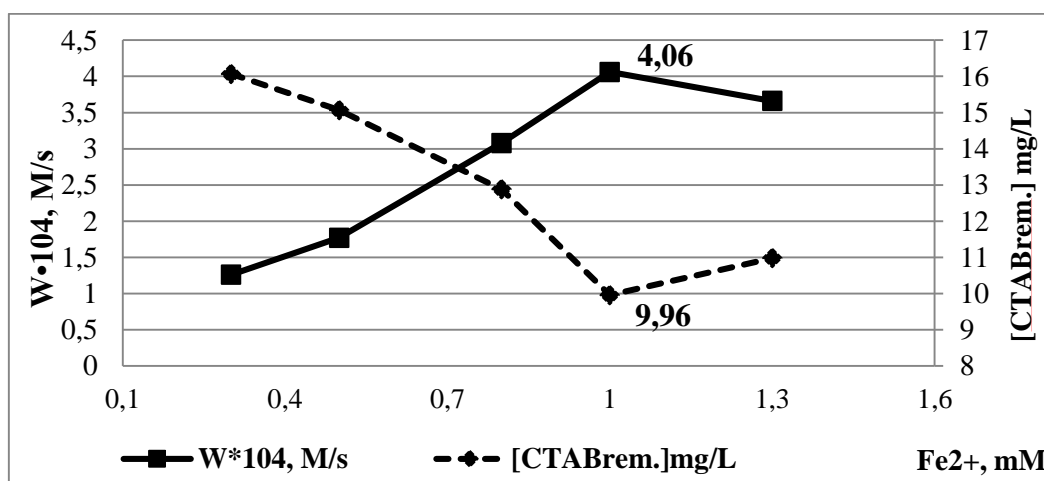


Fig.2. Variația vitezei de reacție și a [CTAB] în funcție de $[Fe^{2+}]$; $[H_2O_2]=1 \cdot 10^{-3}$ M, timp=20min, $[CTAB]=20$ mg/L, pH=2,5, $\lambda = 254$ nm.

La o micșorare a concentrației de fier (II) mai mică de $1 \cdot 10^{-3}$ M, procesul de degradare și mineralizare încetinește, respectiv scade și viteza de reacție. Însă, cu mărirea $[Fe^{2+}]$, mai mare de $1 \cdot 10^{-3}$ M, procesul la fel încetinește. Este posibil ca procesul de descompunere a apei oxigenate ($H_2O_2 + hv \rightarrow 2HO\cdot$) să fie inhibat de creșterea concentrației de Fe^{3+} care, la rândul său, poate reacționa cu apa oxigenată conform reacțiilor (1-5):



În mediu acid, la concentrația de fier dozată, este posibil ca reacțiile de producere a radicalilor activi cu putere oxidantă înaltă (ecuațiile (3), (4), (5)) să fie defavorizate și preponderent să se formeze radicali de tipul HO_2^- (2), care sunt mai puțin activi în procesul de oxidare [10].

Eficiența procesului foto-Fenton depinde și de concentrația de peroxid de hidrogen. Rezultatele fotooxidării a surfactantului CTAB în funcție de concentrația H_2O_2 sunt prezentate în Figura 3. Creșterea concentrației inițiale de H_2O_2 până la $1 \cdot 10^{-3}$ M îmbunătățește procesul de oxidare, rezultând o creștere a vitezei de reacție,

respectiv, și scăderea concentrației remanente de CTAB, până la atingerea maximumului. Însă, cu mărirea în continuare a $[H_2O_2]$, viteza reacției de oxidare și ulterior fotodegradarea și mineralizarea surfactantului se micșorează, iar concentrația remanentă a CTAB crește. Prin urmare, este foarte important de a optimiza doza de H_2O_2 aplicată pentru a maximiza viteza reacției de oxidare [11].

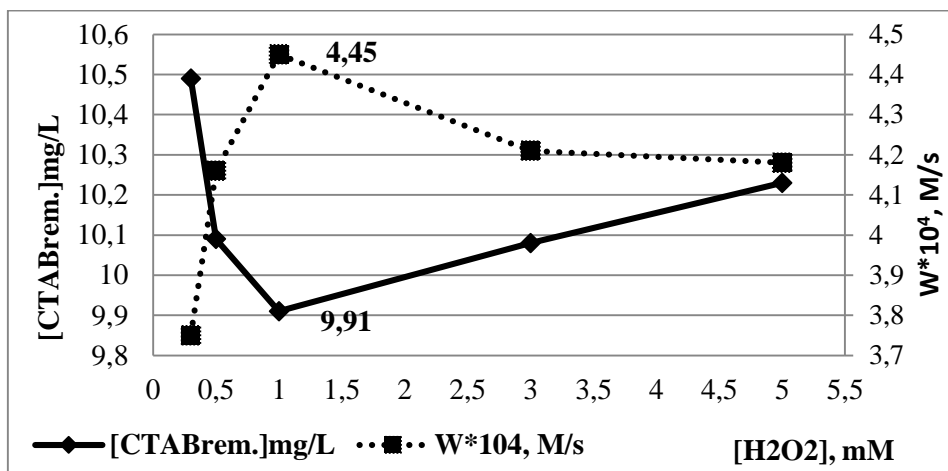


Fig.3. Variația vitezei de reacție și a $[CTAB]=20$ mg/L în funcție de $[H_2O_2]$; $[Fe^{+2}]=1 \cdot 10^{-3}M$, timp=20 min, pH=2,5, $\lambda = 254$ nm.

Pe parcursul investigațiilor experimentale s-au efectuat și studii ale procesului de oxidare a CTAB în funcție de lungimea de undă ($\lambda = 254$ nm, 365 nm) a razelor UV și s-a stabilit că viteza de reacție nu se schimbă esențial în procesul de fotooxidare a surfactantului CTAB. Rezultatele investigațiilor sunt prezentate în Figura 4.

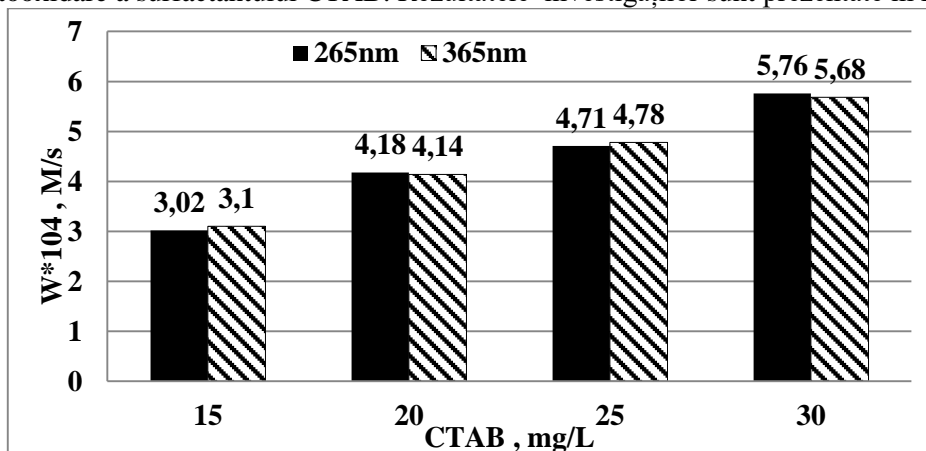


Fig.4. Variația vitezei de reacție în funcție de $[CTAB]$ și lungimea de undă (nm); $[H_2O_2]=1 \cdot 10^{-3}M$, $[Fe^{+2}]=1 \cdot 10^{-3}M$, pH 2,0-2,5.

Tabelul 1

Oxidarea fotocatalitică cu reagentul Fenton în funcție de concentrația surfactantului cationic;
 $V_{sol.}=50$ mL, $H_2O_2=1 \cdot 10^{-3}M$, $Fe^{2+}=1 \cdot 10^{-3}M$, pH=2,0-2,5

CTAB, mg/L	Timp, min							
	0		1		10		20	
	[CTAB] init., mg/L	[CTAB] rem., mg/L	E., %	[CTAB] rem., mg/L	E., %	[CTAB] rem., mg/L	E., %	
15	15	8,41	43,93	7,17	52,20	4,80	68,00	
20	20	10,86	45,70	10,17	49,15	9,93	50,35	
25	25	14,70	41,20	13,75	45,00	13,43	46,28	
30	30	17,41	41,96	16,65	44,50	16,36	45,46	

În final s-a studiat degradarea și mineralizarea cu reagentul foto-Fenton în funcție de concentrația surfactantului CTAB, folosind parametri fizico-chimici optimizați în procesul cercetărilor. În Tabelul 1 și în Figura 4 este prezentată viteza procesului de fotooxidare și concentrația remanentă a surfactantului CTAB la diferite concentrații. S-a constatat că cu cât mai mică este concentrația inițială a poluantului în sistemul model cu atât mai mare este efectul de mineralizare și atinge 68%. Viteza procesului de fotooxidare se mărește odată cu creșterea concentrației de CTAB.

UV/TiO₂/H₂O₂

În rezultatul cercetării s-a constatat că concentrația surfactantului cationic CTAB poate fi micșorată prin oxidarea în sistemul UV/TiO₂/H₂O₂. Astfel, a fost studiată dependența eficacității fotodegradării CTAB de diferiți parametri fizico-chimici. Timpul optim de oxidare fotocatalitică s-a dovedit a fi de 20 min, deoarece după acest timp concentrația remanentă a CTAB nu se schimbă esențial, ceea ce presupune că procesul este în echilibru.

Pentru început a fost studiat pH-ul optim de fotooxidare a surfactantului CTAB. Rezultatele fotooxidării surfactantului cationic în funcție de pH sunt prezentate în Figura 5.

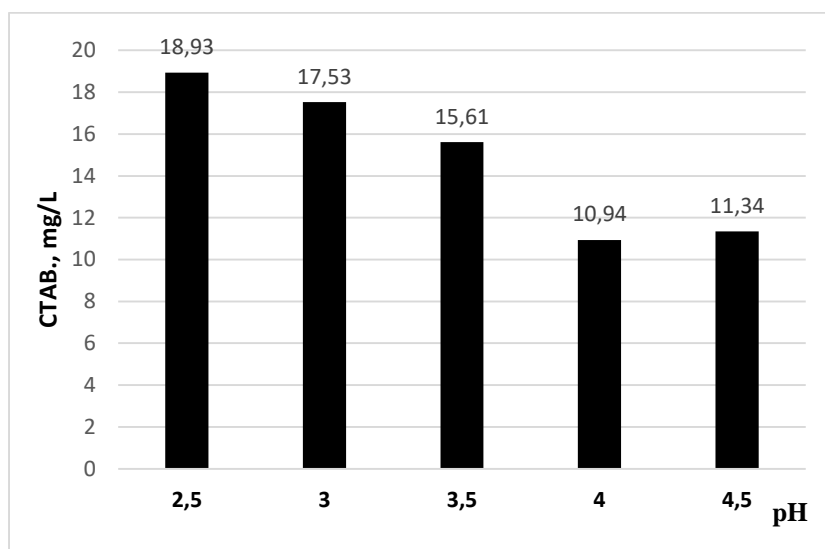


Fig.5. Concentrația remanentă a surfactantului CTAB în urma fotooxidării în funcție de pH; H₂O₂=1•10⁻³M, TiO₂=4•10⁻⁴g/mL, V.sol=50 mL, timp=20 min, λ = 254 nm.

S-a constatat că creșterea pH-ului până la 4,0 a îmbunătățit fotodegradarea; respectiv, la pH scăzut procesul a decurs lent. Acest fapt se poate explica prin disponibilitatea unui număr mare de ioni de hidrogen care reacționează cu H₂O₂ pentru a forma ionul de peroxon (H₃O₂⁺) după reacția (6). Ionul de peroxon a fost mai puțin reactiv pentru a elibera radicalii OH și astfel s-ar putea obține concentrații de radicali OH mai mici [12].



În plus, la un pH scăzut, TiO₂ se poate transforma în TiOH, care ar putea fi de asemenea protonat de ionii de hidrogen (7), astfel ar putea reduce formarea radicalilor OH. Aceste condiții au făcut ca fotodegradarea să devină considerabil mai puțin eficientă [13].



Fotodegradarea și mineralizarea surfactantului cationic în funcție de concentrațiile de TiO₂ este prezentată în Figura 6. Din figură se observă că viteza de reacție se mărește, iar concentrația surfactantului CTAB scade odată cu creșterea concentrației de TiO₂, însă nu considerabil, deoarece concentrația remanentă a CTAB este de ≈ 13 mg/L, respectiv, doza optima de TiO₂ este de 2,0•10⁻⁴ g/mL. Un alt motiv pentru care nu se permite creșterea concentrației de TiO₂=4,0•10⁻⁴ g/mL este faptul că se mărește turbiditatea și este mai greu de centrifugat soluțiile, iar pentru o instalație din sistemul de epurare a apelor uzate aceste concentrații vor fi prea mari, precum și din punctul de vedere al consumului de reactivi care vor mări costul epurării.

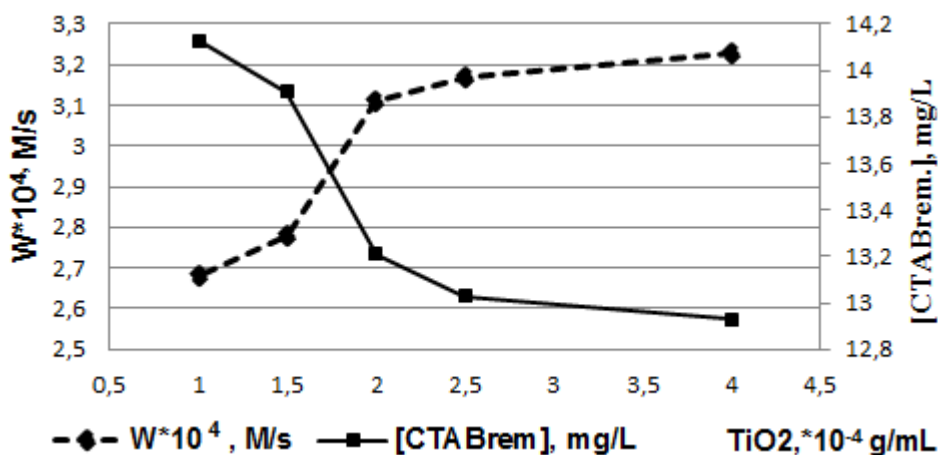
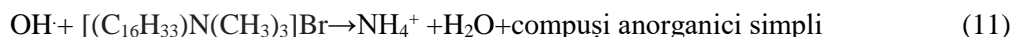
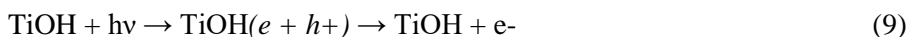


Fig.6. Variația vitezei de reacție și a [CTABrem.] în funcție de [TiO₂]; [CTAB] = 20 mg/L, pH≈4,0, [H₂O₂]=1•10⁻³M, λ = 254.

Fotooxidarea surfactantului este indusă de atacul radicalilor OH proveniți din fotoliza H₂O, H₂O₂ și de TiO₂ în timpul expunerii la lumină UV. Reacțiile de formare a radicalilor OH și fotooxidarea surfactantului (CTAB - [(C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃]Br⁻) de către radicalii OH sunt următoarele:



După cum a fost menționat, procesul de oxidare de CTAB nu s-a efectuat la concentrații mai mari de TiO₂, deoarece turbiditatea apei reziduale poate să se mărească și să ecraneze pătrunderea luminii UV, ceea ce va împiedica formarea radicalilor OH [12].

H₂O₂ în sistemul UV/TiO₂/H₂O₂ este ca agent de furnizare a radicalilor OH. Dependența vitezei de fotodegradare a agentului tensioactiv în funcție de concentrația H₂O₂ este ilustrată în Figura 7. Creșterea concentrației de H₂O₂ până la 3•10⁻³M ar putea spori numărul de radicali OH, care promovează o fotodegradare mai eficientă. Însă, odată cu creșterea în continuare a concentrației de H₂O₂, concentrația surfactantului CTAB se mărește, iar viteza de reacție se micșorează, deoarece H₂O₂ în exces ar putea reacționa cu radicalii OH care au fost prezenți pentru a forma apă și oxigen.

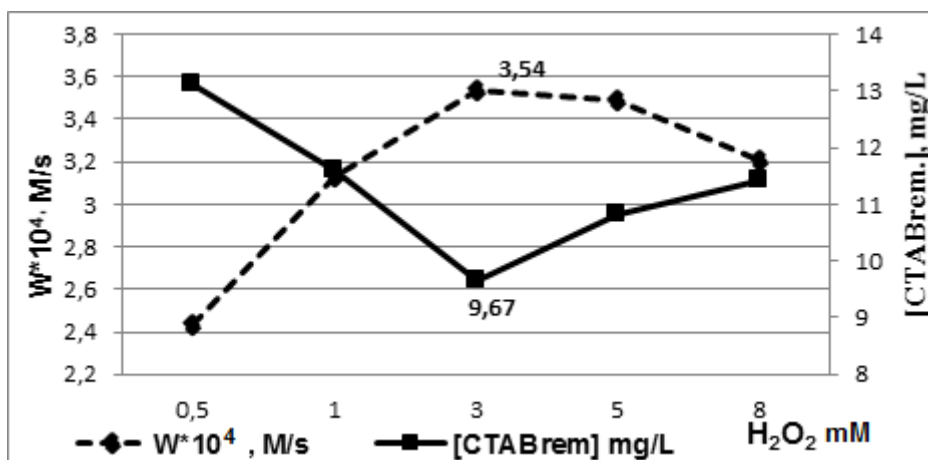


Fig.7. Variația vitezei de reacție și a [CTABrem.] în funcție de [H₂O₂]; [CTAB] = 20 mg/L, timp=20 min, V.sol= 50 mL, pH≈4,0, [TiO₂]=2•10⁻⁴g/mL, λ = 254 nm.

Influența concentrației inițiale de surfactant CTAB asupra fotodegradării este prezentată în Figura 8.

Viteza de degradare și mineralizare este strâns legată de probabilitatea formării radicalilor OH pe suprafața catalizatorului și de probabilitatea ca radicalii OH să reacționeze cu moleculele de surfactant.

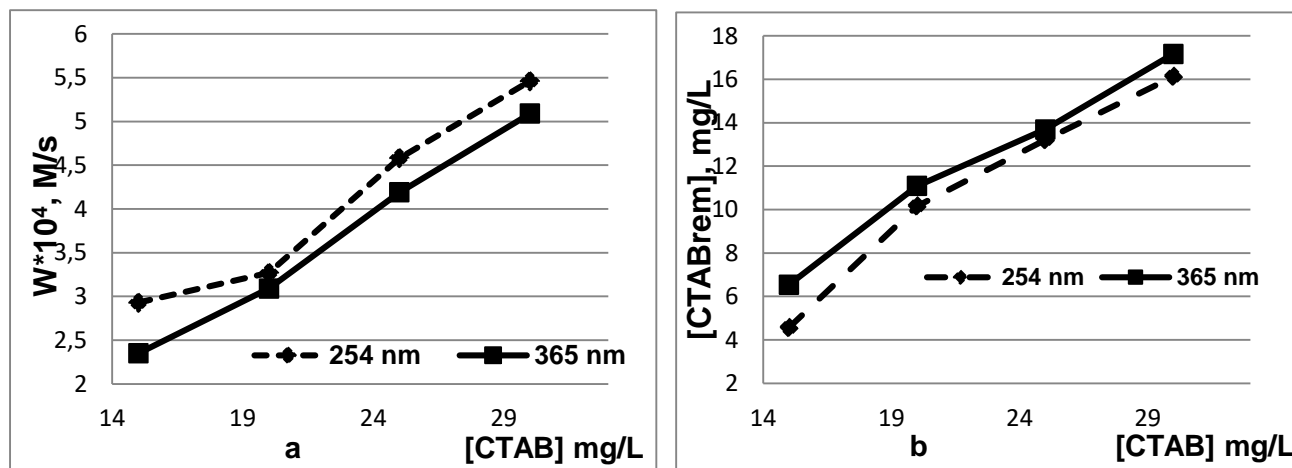


Fig.8. Variația vitezei de reacție (a) și a [CTABrem.] (b) în funcție de [CTAB] și de lungimea de undă; timp=20 min, V.sol= 50 mL, pH≈4,0, [TiO₂]=2•10⁻⁴g/mL, λ = 254 nm.

La concentrații mari de surfactant centrele active de la suprafața catalizatorului sunt ocupate de moleculele de poluant, iar formarea radicalilor OH ca urmare a interacțiunii apei cu golurile este redusă. Astfel, eficiența de fotodegradare scade cu creșterea concentrației inițiale de agent tensioactiv [14-15].

Efectul comparativ al fotodegradării CTAB prin UV/TiO₂/H₂O₂ și UV/Fe²⁺/H₂O₂

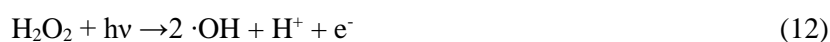
În rezultatul studiului factorilor ce influențează eficacitatea fotodegradării agentului tensioactiv în sistemele UV/TiO₂/H₂O₂ și UV/Fe²⁺/H₂O₂ s-au obținut condițiile optime, care sunt reprezentate în Tabelul 2.

Tabelul 2

Condiții optime de degradare și mineralizare a surfactantului CTAB = 20 mg/L

Condițiile procesului	Valorile optime	
	UV/TiO ₂ /H ₂ O ₂	UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂
[TiO ₂], g/mL	2,0-2,5 • 10 ⁻⁴	-
[Fe ²⁺], mM	-	1 • 10 ⁻³
[H ₂ O ₂], mM	3 • 10 ⁻³	1 • 10 ⁻³
pH	4,0	2,5
Timpul, min	20	20
Lungimea de undă, nm	254	254
Viteza de reacție, M/s	3 • 10 ⁻⁴	4 • 10 ⁻⁴
Gradul de min., %	50,15	50,55
[CTABrem.] mg/L	9,97	9,89

Din rezultatele prezentate în Tabelul 2 constatăm că procesul de oxidare a CTAB în sistemul UV/Fe²⁺/H₂O₂ a fost mai eficient și că procesul de fotodegradare a surfactantului s-a realizat cu o viteză de reacție mai mare comparativ cu sistemul UV/TiO₂/H₂O₂. În procesul foto-Fenton, radicalii OH se formează prin fotoliza de H₂O₂ la iradierea cu raze UV și în rezultatul interacțiunii Fe²⁺ cu H₂O₂. Ionii de Fe³⁺ sunt readuși în Fe²⁺, care, la rândul lor, reacționează din nou cu H₂O₂ pentru a forma radicali OH [15]. Aceste mecanisme asigură o concentrație mult mai mare de radicali OH comparativ cu UV/TiO₂/H₂O₂. Reacțiile secvențiale au fost prezentate după cum urmează:



În sistemul UV/TiO₂/H₂O₂, creșterea concentrației de TiO₂ poate produce un număr mai mare de radicali OH. Cu toate acestea, TiO₂ în doză mai mare ar putea crea o turbiditate mai mare, care poate inhiba penetrarea luminii UV și influențează fotodegradarea surfactantului. Dacă comparăm concentrația optimă de peroxid de hidrogen pentru ambele sisteme, atunci constatăm că în cazul procedurii UV/TiO₂/H₂O₂ procesul s-a realizat la o concentrație mai mare comparativ cu procedeul UV/Fe²⁺/H₂O₂.

Concluzii

Fotodegradarea surfactantului cationic CTAB în sistemele model prin procedeele UV/TiO₂/H₂O₂ și UV/Fe²⁺/H₂O₂ poate micșora concentrația surfactantului cu 50%.

S-a constatat că eficacitatea fotodegradării agentului tensioactiv a fost condiționată de concentrația de TiO₂, H₂O₂, pH-ul, lungimea de undă și timpul de reacție pentru sistemul UV/TiO₂/H₂O₂, precum și de concentrațiile de Fe(II) și H₂O₂, Ph, lungimea de undă și timpul de expunere UV pentru procedeul UV/Fe(II)/H₂O₂ (foto-Fenton).

S-a stabilit că în sistemul UV/Fe²⁺/H₂O₂ (foto-Fenton) viteza de oxidare a CTAB este mai înaltă comparativ cu sistemul UV/TiO₂/H₂O₂, respectiv și gradul de mineralizare este mai înalt.

Referințe:

1. RACSHIT, A., ANIL, K.C., ABHILASHA, J. et al. *Fenton and Photo-Fenton Processes. Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment*, 2018, p.49.
2. SHARMA, S., KAPOOR, S., CHRISTIAN, R.A. Effect of Fenton process on treatment of simulated textile wastewater: optimization using response surface methodology. International. In: *Journal Environmental Science Technologie*, Springer, vol.14, 2017, no.8, p.1665-1687.
3. SALAGER, J-L. *Surfactantes Types and Uses. Universidad De Los Andes*. Venezuela, 2012, vol.2, p.2-5.
4. PANIZZA, M., CLEMATIS, D., CERISOLO, G. Electrochemical treatment of poorly biodegradable DPC cationic surfactant. In: *Journal of Environmental Chemical Engineering* (Italia), 2016, vol.16, p.2692-2697.
5. CHITRA, S., PARAMASIVAN, K., SHANMUGAMANI, A.G., et al. Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Surfactant Wastes. In: *Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research* (India), 2014, vol.1, no.3, p.163-173.
6. SCOTT, M.J., JONES, M.N. The biodegradation of surfactants in the environment. In: *BBA-Biomembranes*, 2000, 1508, p.235-251.
7. IVANKOVIC, T., HRENOVIC, J. Surfactants in the environment. In: *Arh. Hig. Rada. Toksikol.*, 2010, no.61, p.95-110.
8. JURADO, E., FERNAÁNDEZ-SERRANO, M., NUNEZ-OLEA, J., LUZON, G., LECHUGA, M. Simplified spectro-photometric method using methylene blue for determining anionic surfactants. Applications to the study of primary biodegradation in aerobic screening tests. In: *Chemosphere*, 2006, no.65, p.278-285.
9. TABRIZI, G.B. and MEHRVAR, M. Pilot-Plant Study for The Photochemical Treatment of Aqueous Linear Alkylbenzena sulfonate. In: *Sep. Purif. Technol.*, 2006, no.49, p.115-121.
10. NITOI, I., COSMA, C., BALLO, A. Considerații privind aplicarea procedeele de oxidare avansată în degradarea compușilor toxici de tip pesticide organofosforice din ape reziduale. Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare pentru Ecologie Industrială. În: *Revista de Chimie* (București), 2001, vol.52, nr.5, 2001, p.235-239.
11. HERRMANN, J.-M. Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. Appl. Catal. In: *Environ.*, 2010, vol.99, p.461.
12. ENDANG, T., WAHYUNI, E., ROTO, R., SABRINA, M., ANGGRAINI, V. et al. Photodegradation of Detergent Anionic Surfactant in Wastewater Using UV/TiO₂/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ Processes. In: *American Journal of Applied Chemistry*, 2016, vol.4, no.5, p.174-180.
13. CHITRA, S., PARAMASIVAN, K., SHANMUGAMANI, A.G., et al. Advanced Oxidation Processes for the Treatment of Surfactant Wastes. In: *Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research* (India), 2014, vol.1, no.3, p.163-173.
14. RÍOSI, F., OLAK-KUCHARCZYK, O., GMUREK, M., LEDAKOWICZ, S. Removal efficiency of anionic surfactants from water during UVC photolysis and advanced oxidation process in H₂O₂/UVC system. Polish Academy of Sciences and Institute of Environmental Engineering of the Polish Academy of Sciences (Polonia), 2017, vol.43, p.20-26.
15. SAHEL, K., BOUHENT, M., BELKHADEM, F., FERCHICHI, M., DAPPOZZE, F., GUILLARD, C., FIGUERAS, F. Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes over TiO₂ P25, and Ti-pillared clays and Ag-doped Ti-pillared clays. In: *Appl. Clay Science*, 2014, vol.95, p.205-210.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul proiectului „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”, cu cifrul 20.80009.5007.27, Program de Stat (2020-2023).

Date despre autori:

Veronica PORUBIN-SCHIMBĂTOR, master în Chimie ecologică și protecția mediului; cercetător științific stagiar în LCS *Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: varvaraporubin@mail.ru

ORCID: 0000-0003-2640-3134

Maria GONȚA, doctor habilitat, profesor universitar; cercetător științific în LCS *Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: mvgonta@yahoo.com

ORCID: 0000-0003-3476-0967

Larisa MOCANU, master în Chimie ecologică și protecția mediului; cercetător științific stagiar în LCS *Chimie Ecologică și Tehnologii chimice moderne*, Institutul de Cercetare și Inovare, Universitatea de Stat din Moldova.

E-mail: lmdordea@yahoo.com

ORCID: 0000-0003-3306-5292

Prezentat la 18.12.2020