

# SUBSTANȚELE TENSIOACTIVE ÎN PROCESELE DE AUTOPURIFICARE A APELOR NATURALE

SILVIA RACOVITĂ

Universitatea de Stat din Moldova

**Abstract:** *Substanțele tensioactive (STA) sunt substanțe chimice organice ce reduc tensiunea superficială în ape și în alte lichide. Acestea sunt utilizate în diferite industrii: în producerea detergenților, agenților de flotajie, stabilizatorilor de emulsie, dispersanților minerali, inhibitorilor de coroziune etc. Ajunși în apă ori în sol, aceștia nu se descompun sub influența microorganismelor și devin persistente. Astfel, este necesar de a studia conținutul unor STA în apele naturale precum și studierea proceselor de autopurificare chimică în prezența unor astfel de substanțe ca: dodecilbenzenosulfonatul de sodiu - substanță tensioactivă anionică, etoxilatul de octilfenol – substanță tensioactivă cationică și clorură de hexadecilpyridinium monohidrat – substanță tensioactivă neionică.*

**Cuvinte cheie:** *Autopurificare, substanțele tensioactive, fotoliza, oxidarea fotochimică, dodecilbenzenosulfonatul de sodiu, etoxilatul de octilfenol, clorură de hexadecilpyridinium monohidrat, radicali liberi.*

## Introducere

Substanțele tensioactive (STA) mai numite și “surfactanții” sunt compuși organici cu structură nesimetrică constituiți din una sau mai multe grupări polare, ionizabile sau neionizabile, cu caracter hidrofil și una sau mai multe grupări nepolare sau slab polare care conferă caracter hidrofob.

Acumularea substantelor tensioactive la interfețe se datorează structurii asimetrice a moleculelor lor, care prezintă afinități diferite față de diferite faze care formează sistemul [1].

Biodegradabilitatea STA constituie o problema deosebită ce este legată direct de creșterea consumului de surfactanți care determină și creșterea concentrației lor în apele de suprafață. Biodegradarea substanțelor tensioactive depinde foarte mult de structura moleculară: moleculele ramificate sunt mai greu degradabile, în comparație cu moleculele liniare [2].

Ținând cont de faptul că în Republica Moldova majoritatea stațiilor de epurare nu funcționează conform reglementărilor UE, cantități semnificative de apă reziduală care constituie o sursă de poluare, ajung netratate în râurile mici, apoi, prin intermediul apelor fl. Nistru și r. Prut, în Marea Neagră, devine actuală problema apelor cu STA ce depășesc concentrația maximă admisibilă (CMA) de câteva ori. Acestea au fost depistate în apele râurilor Bîc, Răut, Botna, etc. [3].

Toate substanțele tensioactive sunt împărțite în patru categorii bazate pe sarcina electrică prezentă în moleculele lor în soluții:

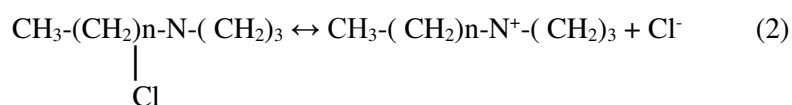
*Substanțele tensioactive anionice* – compuși care, în rezultatul dizolvării în apă, disociază cu formarea cationilor de metal alcalin și anionilor, aceștia fiind responsabili pentru capacitatea de spălare.

Schematic, substanțele tensioactive anionice pot fi prezentate astfel:



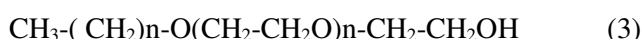
*Substanțele tensioactive cationice* – compuși care, în rezultatul dizolvării în apă, disociază cu formarea anionilor de clor și cationilor, aceștia determinând activitatea lor de suprafață.

Schematic, substanțele tensioactive cationice pot fi prezentate astfel:



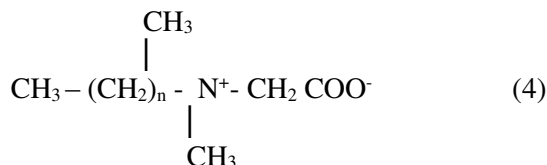
*Substanțele tensioactive neionice* – compuși care, sunt solubili în apă, dar nu se supun disocierii și nu posedă sarcină electrică. Principalul avantaj al acestora este biodegradabilitatea totală.

Schematic, aceste substanțe tensioactive pot fi prezentate astfel:



*Substanțele tensioactive amfolitice* – compuși care pot avea sarcină negativă sau pozitivă, în funcție de pH-ul mediului.

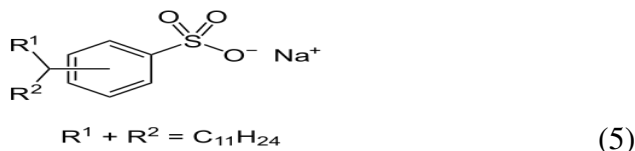
Schematic, ele pot fi prezentate astfel:



## 1. Substanțele tensioactive selectate pentru studiu

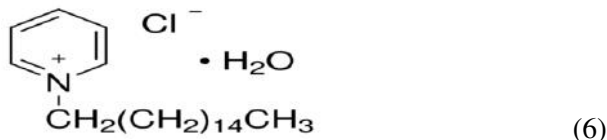
**Dodecylbenzensulfonatul de sodiu** este considerat un alchilbenzen sulfonat liniar (LAS), clasificat ca agent activ de suprafață, care este cunoscut pentru faptul ca este foarte solubil și eficient în concentrații scăzute.

Este utilizat datorită capacității sale de a ajuta apa să se amestece cu uleiul și murdăria, astfel încât să poată fi eliminat prin clătire. Se întâlnește sub formă de pulbere albă sau galben pal, solid, solubil în apă și spumant, ușor biodegradabil, agent activ de suprafață.



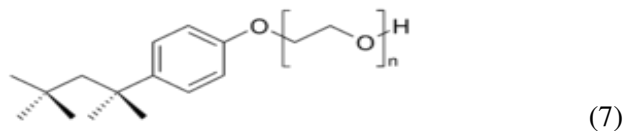
**Fig. 1.** Dodecylbenzensulfonate de sodiu,  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ ,  $M = 348.48 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 8$

**Clorură de hexadecylpyridinium monohidrat** este un surfactant cationic, solid bej și bionedegradabil, care formează produse de descompunere periculoase. Se întrebuințează la îndepărtarea uleiului emulsionat din apele reziduale uleioase.



**Fig.2.** Hexadecylpyridinium chloride monohydrate,  $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClN}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $M = 358.00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5.0 - 5.4$

**Etoxilatul de octilfenol** este un surfactant neionic, lichid limpede vâscos și solubil în apă. Este o substanță greu biodegradabilă, utilizat ca agent de curățare în mod obișnuit în laboratoarele chimice, precum și la tratamentul textilelor și a produselor chimice utilizate la fabricarea hârtiei.



**Fig. 3.** Etoxilatul de octilfenol,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$ ,  $M = 647 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

## 2. Procesele de autopurificare a apelor naturale

Substanțele tensioactive ce pătrund în apele naturale cu apele de scurgere precum și cu substanțele ce se produc nemijlocit în mediul natural acvatic sunt supuse transformărilor fizice, chimice și biologice. Procesele fizice, chimice și biologice care au loc în interiorul bazinelor și care conduc la reducerea cantității de substanțe poluante din apă sunt numite în totalitatea lor procese de **autopurificare a apelor naturale** [4]. Deosebit de importante pentru autopurificarea mediului acvatic sunt:

- procesele fizice cu transport de masă:** diluarea (agitarea), transportul substanțelor poluante în bazinele de apă învecinate, evaporare, adsorbția (pe particule în suspensie și depuneri) agregarea biologică;
- transformarea microbiologică;**

c) **transformarea chimică:** hidroliza, fotoliza, oxidarea.

**Hidroliza.** De regulă se supun hidrolizei esterii, amidele acizilor carboxilici și ale diferiților acizi ce conțin fosfor. În acest, caz apa participă în reacție nu numai ca dizolvant ci și ca reactant [5]:



Astfel, procesele de hidroliză au loc atât în prezența catalizatorilor, cât și fără ei. Ca urmare, constanta vitezei de hidroliză a poluanților poate fi reprezentată sub forma:

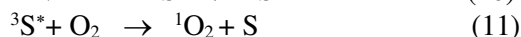
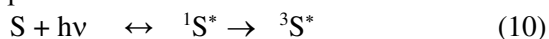
$$k_h = k_a[H^+] + k_n + k_{OH}[OH^-] + \Sigma k_H[H], \quad (9)$$

unde  $k_a$ ,  $k_n$ ,  $k_{OH}$  sunt constantele vitezei de hidroliză, respectiv, acidă, neutră și bazică, iar  $k_H$  – constanta bimoleculară a vitezei de hidroliză în prezența catalizatorului.

**Fotoliza.** Transformările fotochimice ale substanțelor poluante în apele naturale pot avea loc ca rezultat al fotolizei directe sau sensibilizate cu radicali liberi și particule activate.

Fotoliza directă are loc dacă însăși substanța care absoarbe lumina suferă transformarea chimică. În cazul fotolizei sensibilizate, lumina este absorbită de sensibilizator și excitația este transmisă de la primul receptor al energiei solare la substanța ce suferă transformarea.

În apele de suprafață, care reprezintă sisteme aerobe, drept particule active intermediare de natură neradicalică, pentru reacțiile fotosensibilizate, servesc particulele excitate electronic ale sensibilizatorului și oxigenul singlet. Ultimul se formează prin transmiterea excitației de la molecula sensibilizatorului S:



**Oxidarea.** Procesele de oxidare a poluanților în apele naturale pot fi de două tipuri:

Primul tip cuprinde procesele în care ionii metalici, aflați în formă oxidată, servesc drept agenți de oxidare, iar al doilea tip cuprinde procesele în care se realizează oxidarea poluanților cu radicali liberi și alte particule reactive.

Constanta efectivă de viteză a oxidării catalitice a poluanților ( $k_K$ ) [5]:

$$k_K = \Sigma_M k_M [M] \quad (12)$$

unde  $[M]$  - concentrația efectivă a formei catalitic active a metalului M în apă.

Constanta efectivă a vitezei reacției de transformare a poluantului P sub acțiunea radicalilor:

$$k_r = \Sigma_R k_R [R] \quad (13)$$

unde  $k_R$  - constanta de viteză a reacției bimoleculare de interacțiune a radicalului R cu substanța P.

Constanta efectivă de viteză a reacției de autopurificare a mediului acvatic, în raport cu substanța P:

$$k_P = \Sigma_i k_i(\Phi) = k_b + k_h + f_\phi + k_K + k_r \quad (14)$$

unde:  $\Phi$  - parametrii mediului (indicii b, h,  $\phi$ , k, r corespund căilor de transformare a poluantului P: microbiologică, hidrolitică, fotochimică, catalitică și radicalică).

Datorită tuturor proceselor chimice, în apele naturale se formează un număr mare de produse intermediare, inclusiv peroxidul de hidrogen, oxigenul singlet, particule active și radicali liberi, cu proprietăți oxidante. Starea apelor naturale se consideră normală numai în cazul în care în acestea, pe lângă oxigenul molecular dizolvat, este prezent și peroxidul de hidrogen în cantități fiziologic suficiente pentru existența hidrobionților ( $0,3 < [H_2O_2] < 30 \mu g/l$ ) [6,7]. Peroxidul de hidrogen constituie o sursă de radicali liberi, care participă în procesele de autoepurare a apelor naturale.

Metoda de determinare a radicalilor OH [8], nu se bazează pe procedeul direct de determinare a vitezei unei reacții particulare, așa cum se obișnuiește în metodele cinetice tradiționale, deoarece concentrația staționară a radicalilor OH este foarte mică. Ea presupune determinarea raportului dintre doi parametrii cinetici – între viteza de inițiere ( $W_{iOH}$ ) și constanta efectivă a vitezei de dispariție a radicalilor liberi OH ( $K_{ef, OH}$ ) în urma interacțiunii acestora cu componentele mediului acvatic  $[S_i]$ .

$$[OH] = W_{iOH} / \Sigma_i k_i [S_i] \quad (15)$$

În procedura de testare a radicalilor liberi OH în apele naturale și în sistemele – model, se va baza pe utilizarea diverselor „capcane” de radicali. Reagentul folosit în calitate de „capcană” a radicalilor OH, care va fi utilizat în cercetările noastre, este colorantul p-nitroza-dimetilanilină (PNDMA).

După viteza de decolorare, în condiții forțate de inițiere a radicalilor OH, poate fi apreciat conținutul „capcanelor” de OH în mediul acvatic:



Determinînd viteza de decolorare la fotoliza  $H_2O_2$  în apă distilată și în proba de analizat, poate fi calculată constanta efectivă a vitezei de dispariție a radicalilor OH. Această constantă caracterizează capacitatea de inhibiție a apelor naturale în corelație cu procesele radicalice de autoepurare [6].

$$\sum k_i [S_i] = \frac{v_{tot.}}{v_{a.n.}} \cdot k_A [PNDMA] \left[ \frac{W_{a.d.}}{W_{a.n.}} - 1 \right] \quad (19)$$

unde :  $V_{tot}$  – volumul total al soluției;

$V_{a.n}$  – volumul apei în proba analizată;

$K_A = 1,25 \cdot 10^{10} M^{-1} s^{-1}$  – constanta vitezei de reacție a radicalilor OH cu PNDMA;

$W_{a.d}$  ( $W_{a.n}$ ) viteza inițială de decolorare a PNDMA în apă distilată (apă naturală).

Măsurările parametrului capacitatea de inhibiție pentru diferite ape naturale, atât poluate cât și nepoluate, poate indica diapazonul acestui parametru. La  $\sum k_i [S_i] < 3 \cdot 10^4 s^{-1}$  – apa poate fi considerată nepoluată, iar la  $\sum k_i [S_i] > 10^6 s^{-1}$  - apa poate fi considerată foarte poluată [5].

Astfel, este necesar de a studia conținutul unor STA ca: dodecilbenzenosulfonatul de sodiu, etoxilatul de octilfenol și clorură de hexadecylpyridinium monohidrat în sistemele acvatice precum și studierea proceselor de autopurificare chimică în prezența acestora.

## Bibliografie

1. Avram R., Călinescu I. *Surfactanți. Sinteze*. – București, 2004, p. 13.
2. Nașcu H.I., Jantschi L. *Chimie Analitică și Instrumentală*. – Academic Pres & Academic Direct, 2006
3. Gâlcă G., Cunician L., Știrbu S., Șalaru I., Sandu M., Jalalite Gh., Zubcov E., Ungureanu L., Vladimirov V. *Starea resurselor de apă // Starea Mediului în Republica Moldova în anul 2006 (Raport național)*. – Chișinău, 2007, p. 46-49.
4. Синельников В.Е, Ягодка Н.Л. *Об особенностях распада органических веществ в «концентрированных средах» // Водные ресурсы – М. - 1974. - № 4. – С.129 – 139.*
5. Duca G., Skurlatov I., Macoveanu M. *Chimie ecologică*. București, 1999-134, 177 p.
6. Duca G., Gladchi V., Romanciuc L. *Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale*. Chișinău, 2002, USM.
7. Синельников В.Е, Демина В.И., *О происхождении перекиси водорода содержащегося в воде открытых водоемов – Гидрохимические материалы. Т.Х. Новочеркасск 1974, с.30-40.*
8. Эрнестова Л.С. *Методология и методика изучения состояния водных экосистем на основе кинетического подхода*. Автореферат диссертаций на соискании учёной степени д. х. н. – Онинск. – 1995- 57 с.