

Lidia OSIEWAŁA<sup>1</sup>, Adam SOCHA<sup>1</sup>, Aleksandra PEREK<sup>1</sup> i Jacek RYNKOWSKI<sup>1</sup>

## OPTYMALIZACJA REAKCJI UNIESZKODLIWIANIA SOLI SODOWEJ KWASU *p*-METYLOBENZENOSULFONOWEGO

### OPTIMIZATION OF *p*-METHYLBENZENESULFONATE DEGRADATION

**Abstrakt:** Związki alkilobenzenosulfonowe (ABS) wykorzystywane są w wielu procesach przemysłowych, w szczególności w przemyśle kosmetycznym, farmaceutycznym, garbarskim, galwanizerskim oraz w chemii gospodarczej. Zużycie tych substancji w 2005 roku wyniosło 29 000 Mg w USA, 17 000 w Europie oraz 11 000 w Australii. W efekcie tak szerokiego zastosowania związki te przenikają do środowiska naturalnego, powodując jego zanieczyszczenie. Proces fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania zanieczyszczeń zawartych w wodzie w obecności jonów Cl<sup>-</sup> ma wiele zalet. Dzięki generowanym rodnikom o wysokim potencjale redukcji OH<sup>•</sup> (2.7 V), Cl<sup>•</sup> (2.4 V), Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup> (2.1 V) toksyczne i trudno rozkładalne związki ulegają degradacji, a nawet pełnej mineralizacji. Celem pracy było wyznaczenie optymalnych parametrów procesu fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania roztworu soli sodowej kwasu *p*-metylobenzenosulfonowego. Optymalizacja parametrów procesu została wykonana z zastosowaniem planu całkowitego eksperymentu czynnikowego. Badany był wpływ trzech parametrów: natężenia prądu (I), czasu reakcji (t) oraz stężenia jonów Cl<sup>-</sup>. Na podstawie równania otrzymanego dla tych parametrów reakcji obliczony został stopień przemiany substratu, którego miarą była zmiana zawartości ogólnego węgla organicznego (OWO). Jak wynika z wykonanych obliczeń, największy wpływ na stopień mineralizacji ma czas reakcji oraz natężenie prądu, a najmniejszy stężenie jonów Cl<sup>-</sup>. Całkowitą mineralizację związku uzyskano dla następujących parametrów: czas reakcji - 180 minut, natężenie prądu - 0,45 A oraz stężenie jonów Cl<sup>-</sup> - 20 mmol/dm<sup>3</sup>.

**Słowa kluczowe:** optymalizacja, całkowity eksperyment czynnikowy, sól sodowa kwasu *p*-metylobenzenosulfonowego, fotoelektrochemiczne unieszkodliwianie

W ostatnich latach szybko rośnie produkcja związków powierzchniowo czynnych. Surfaktanty ze względu na swoje właściwości (zwilżające, dyspergujące, pianotwórcze emulgujące, piorące i myjące) znalazły szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki, takich jak: przemysł włókienniczy, papierniczy, skórzanym, metalowy, tworzyw sztucznych, górnictwo, rolnictwo, a przede wszystkim chemii gospodarczej [1]. Związki alkilobenzenosulfonowe są to substancje powierzchniowo czynne należące do klasy związków zwanych hydrotropami [2].

W ostatnim czasie pojawiło się wiele prac dotyczących unieszkodliwiania związków alkilobenzenosulfonowych, co wskazuje na duże zainteresowanie tym tematem. W ich degradacji stosowano metody pogłębionego utleniania (AOP - *Advanced Oxidation Processes*) [3-16]. Najwyższy stopień mineralizacji osiągnięto metodą utleniającej degradacji z użyciem termicznie aktywowanego nadtlenu wodoru, przy czym całkowitą mineralizację uzyskano po 80 minutach reakcji [15]. Jednakże zastosowane ostre warunki reakcji (temperatura 150°C, ciśnienie 2 MPa, stężenie nadtlenu wodoru 0,72 mol/dm<sup>3</sup>) nie pozwalają na wykorzystanie tej metody na skalę przemysłową.

Alternatywną metodą jest fotoelektrokatalityczne unieszkodliwianie w obecności jonów Cl<sup>-</sup> [16]. Zapewnia ona osiągnięcie całkowitego stopnia mineralizacji po 140 minutach procesu.

<sup>1</sup> Instytut Chemii Ogólnej i Ekologicznej, Politechnika Łódzka, ul. S. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, tel. 42 631 31 30, email: lidia.osiewala@gmail.com

Proces fotoelektrokatalitycznego utleniania zanieczyszczeń zawartych w wodzie w obecności jonów  $\text{Cl}^-$  ma wiele zalet. Dzięki generowanym rodnikom o wysokim potencjale utleniania  $\text{OH}^\bullet$  (2,7 V),  $\text{Cl}^\bullet$  (2,4 V),  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  (2,1 V) [17] toksyczne i trudno rozkładalne związki ulegają degradacji, a nawet pełnej mineralizacji. Na podstawie danych literaturowych można stwierdzić, że w odniesieniu do wielu układów metoda ta jest efektywna i ekonomiczna.

### Metodyka badań

Badania fotoelektrokatalityczne prowadzone były w reaktorze wyposażonym w dwie elektrody: anodę (blaszka tytanowa pokryta tlenkami tytanu i rutenu - Ti/  $\text{TiO}_2$  70% -  $\text{RuO}_2$  30%), katodę (blaszka platynowa - Pt) oraz lampę UV, emitującą promieniowanie o długości fali  $\lambda = 253.7$  nm. Przedmiotem badań był detergent - sól sodowa kwasu *p*-metylobenzenosulfonowego o stężeniu 2 mmol/dm<sup>3</sup>. Do szklanego reaktora wlewano stałą objętość 160 cm<sup>3</sup> badanego roztworu. Efektywność procesu określono na podstawie analizy zmian *ogólnego węgla organicznego* (OWO, TOC 5050A Shimadzu Organic Carbon Analyser). W celu ograniczenia ilości eksperymentów badania realizowano według planu całkowitego eksperymentu czynnیکowego.

Planowanie tą metodą umożliwia kombinację wszystkich czynników występujących na poziomach wybranych do badań. Liczba doświadczeń  $N$  całkowitego eksperymentu czynnیکowego wynosi:

$$N = n^k = 2^3 = 8 \quad (1)$$

gdzie:  $n$  - liczba poziomów,  $k$  - liczba czynników (zmiennych).

Eksperyment wykonuje się na dwóch poziomach dla dwóch wartości czynników minimalnych i maksymalnych. W eksperymencie realizuje się wszystkie możliwe kombinacje czynników  $k$ . Doświadczenia zrealizowane zgodnie z takim planem tworzą całkowity eksperyment czynnیکowy typu  $2^k$ . Poziomy czynników są granicami badanego przedziału wartości danego parametru technologicznego. Zatem dla dowolnego czynnika  $z_j$ :

$$z_j^0 = \frac{z_j^{\max} + z_j^{\min}}{2}, j = 1, 2, \dots, k \quad (2)$$

$$\Delta z_j = \frac{z_j^{\max} - z_j^{\min}}{2} \quad (3)$$

Punkt o współrzędnych  $(z_1^0, z_2^0, \dots, z_j^0)$  nazywa się poziomem podstawowym lub punktem centralnym planu;  $\Delta z_j$  - wartość kroku wzdłuż osi  $z_j$ . Od układu zmiennych  $z_1, z_2, \dots, z_k$  przechodzi się do nowego bezwymiarowego układu współrzędnych, stosując następujące liniowe przekształcenia zmiennych:

$$x_j = \frac{z_j - z_j^0}{\Delta z_j} \quad (4)$$

W bezwymiarowym układzie współrzędnym górny poziom wartości wynosi +1, a dolny -1. Współrzędne poziomu podstawowego planu równe są 0 i odpowiadają

początkowi układu współrzędnych. Zakodowany plan można geometrycznie interpretować jako sześciąt, którego ośmiu wierzchołkom odpowiada osiem punktów doświadczanych.

Równanie regresji opisujące całkowity plan czynnikowy uzupełniony współczynnikami współdziałania ma postać [18]:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5)$$

### Omówienie i analiza wyników

Preparatywne unieszkodliwianie prowadzono według planu całkowitego eksperymentu czynnikowego. Eksperyment wykonano na dwóch poziomach i dla trzech zmiennych: natężenia prądu ( $z_1$ ) w przedziale 0,1÷0,45 A, stężenia NaCl ( $z_2$ ) 20÷50 mmol/dm<sup>3</sup> oraz czasu reakcji ( $z_3$ ) 30÷180 minut. Zakres wartości parametrów określono w niezależnych eksperymentach. Stopień przemiany substratu analizowano jako  $\alpha_{\text{owo}}$ , obliczony na podstawie zmiany wartości *ogólnego węgla organicznego*. Plan eksperymentu zawierający zmienne w skali naturalnej i bezwymiarowej przedstawiono w tabeli 1.

Otrzymane wyniki analizowano za pomocą programu STATISTICA. Wyznaczono równanie regresji przedstawiające zależność stopnia przemiany OWO w funkcji badanych parametrów dla zmiennych standaryzowanych:

$$y_1 = 55 + 9 I + 5,2 C + 35,4 t + 0,1 I C - 0,04 I t - 0,3 C t - 4,4 I C t \quad (6)$$

Istotność współczynników przedstawionego równania regresji analizowano dla  $p = 0,5$ , z testu t-Studenta. Wykonano wykres Pareto (rys. 1) oraz wykluczono nieistotne czynniki (zmienne). Równanie regresji ma postać:

$$y_1 = 55 + 9 I + 5,2 C + 35,4 t - 4,4 I C t \quad (7)$$

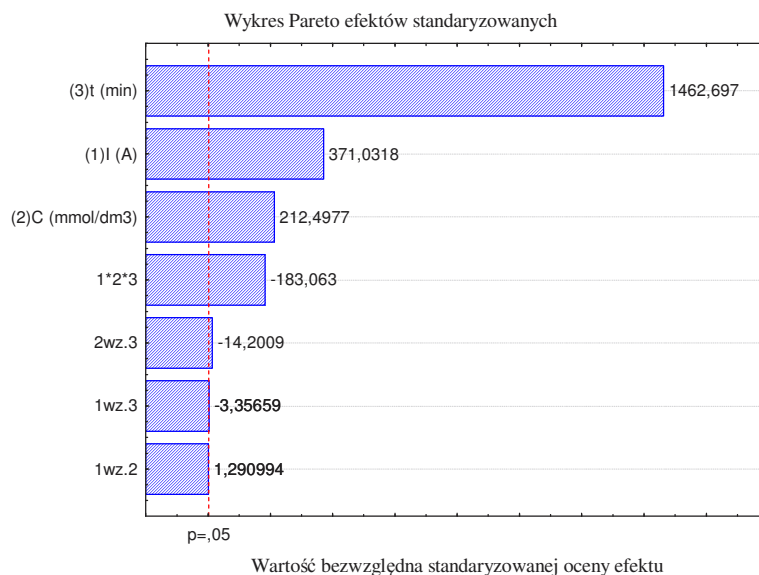
Tabela 1

Całkowity eksperyment czynnikowy 2<sup>3</sup>

Table 1

Full-factorial experiment design 2<sup>3</sup>

Lp.	Czynniki w skali naturalnej (nieunormowane)			Czynniki w bezwymiarowym układzie współrzędnym			
	$z_1 - I$ [A]	$z_2 - C$ [mmol/dm <sup>3</sup> ]	$z_3 - t$ [min]	$x_1 - I$	$x_2 - C$	$x_3 - t$	$\alpha_{\text{owo}}$ [%]
1	0,1	20	30	-1	-1	-1	9,5
2	0,45	20	30	1	-1	-1	18,6
3	0,1	50	30	-1	1	-1	11,5
4	0,45	50	30	1	1	-1	38,6
5	0,1	20	180	-1	-1	1	72,2
6	0,45	20	180	1	-1	1	98,9
7	0,1	50	180	-1	1	1	90,6
8	0,45	50	180	1	1	1	99,8
9	0,275	35	105	0	0	0	96
10	0,275	35	105	0	0	0	93,2
11	0,275	35	105	0	0	0	91,3

Rys. 1. Wykres Pareto dla  $p = 0,5$  z testu t-StudentaFig. 1. Pareto graph for  $p = 0.5$  of t-Student test

W tabeli 2 porównano wartości stopnia przemiany OWO [%] otrzymane doświadczalnie oraz uzyskane z równia regresji (7) i obliczono błąd względny.

Tabela 2

Wartości natężenia prądu -  $I$ , stężenia NaCl -  $C$ , czasu reakcji -  $t$ , stopnia przemiany substratu -  $\alpha_{\text{owo}}$  doświadczalnego i obliczonego z równania regresji oraz błąd względny

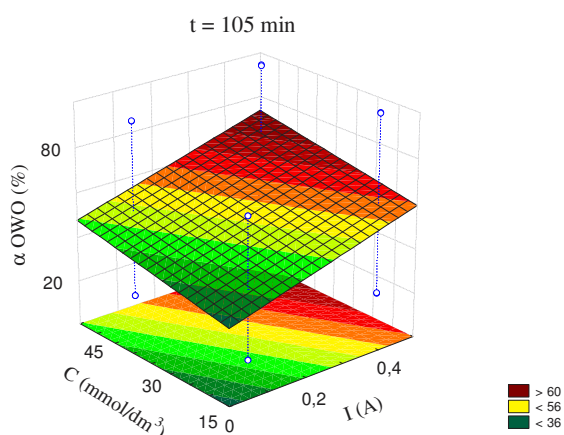
Table 2

Current intensity -  $I$ , NaCl concentration -  $C$ , reaction time -  $t$  values, mineralization -  $\alpha_{\text{TOC}}$ , experimental and calculated from regression equation and relative error

Lp.	$I$ [A]	$C$ [mmol/dm <sup>3</sup> ]	$t$ [min]	y - dośw. $\alpha_{\text{owo}}$ [%]	y - obl. $\alpha_{\text{owo}}$ [%]	Błąd wzgl. [%]
1	0,1	20	30	9,5	9,8	3,2
2	0,45	20	30	18,6	19	2,2
3	0,1	50	30	11,5	11,4	0,9
4	0,45	50	30	38,6	38,2	1
5	0,1	20	180	72,2	71,8	0,6
6	0,45	20	180	98,9	98,6	0,3
7	0,1	50	180	90,6	91	0,4
8	0,45	50	180	99,8	100,2	0,4

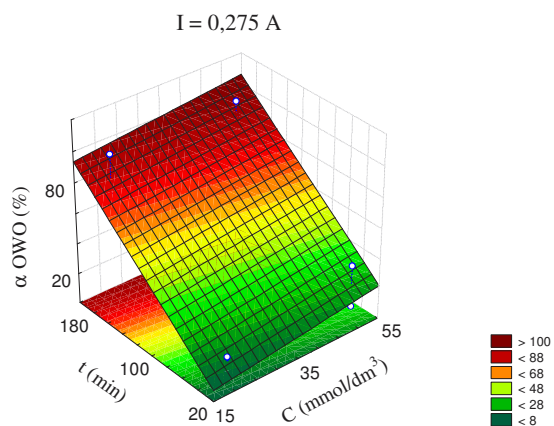
Wykonane obliczenia pozwoliły wykazać, że najistotniejszym parametrem fotoelektrochemicznego unieszkodliwiania soli sodowej kwasu *p*-metylobenzenosulfonowego jest czas reakcji, a następnie natężenie prądu, natomiast najmniejszy wpływ na mineralizację substratu ma stężenie NaCl. Na rysunkach 2-4 przedstawiono zależności stopnia przemiany OWO w funkcji natężenia prądu, czasu reakcji

oraz stężenia NaCl. Maksymalny stopień przemiany (70%) dla czasu reakcji 105 minut uzyskano dla parametrów natężenia prądu 0,45 A oraz stężenia NaCl 50 mmol/dm<sup>3</sup> (rys. 2). Całkowitą mineralizację uzyskano dla natężenia prądu 0,275 A, czasu reakcji 150 minut oraz stężenia NaCl 30 mmol/dm<sup>3</sup> (rys. 3). Dla wartości średniej stężenia NaCl 35 mmol/dm<sup>3</sup> i natężenia prądu 0,3 A oraz czasu reakcji 150 minut również uzyskano całkowitą mineralizację (rys. 4).



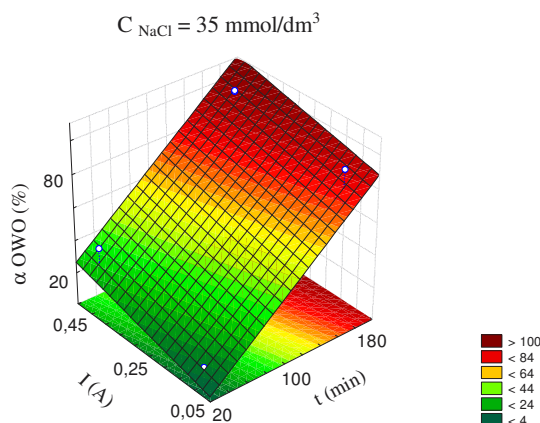
Rys. 2. Zależność stopnia przemiany  $\alpha_{\text{OWO}}$  w funkcji natężenia prądu oraz stężenia NaCl przy stałej wartości czasu reakcji 105 minut

Fig. 2. Dependence of mineralization  $\alpha_{\text{TOC}}$  as a function current intensity and NaCl concentration at a constant time reaction 105 minute



Rys. 3. Zależność stopnia przemiany  $\alpha_{\text{OWO}}$  w funkcji stężenia NaCl oraz czasu reakcji przy stałej wartości natężenia prądu 0,275 A

Fig. 3. Dependence of mineralization  $\alpha_{\text{TOC}}$  as a function of NaCl concentration and time reaction at constant current intensity 0.275 A



Rys. 4. Zależność stopnia przemiany  $\alpha_{\text{OWO}}$  w funkcji czasu reakcji oraz natężenia prądu przy stałej wartości stężenia NaCl 35 mmol/dm<sup>3</sup>

Fig. 4. Dependence of mineralization  $\alpha_{\text{TOC}}$  as a function of current intensity and time reaction at constant NaCl concentration 35 mmol/dm<sup>3</sup>

## Wnioski

Optymalne parametry uzyskane z rozwiązania równań wyznaczonych z planu całkowitego eksperymentu czynnikowego są następujące:  $t = 150$  minut,  $I = 0,3$  A,  $C_{\text{NaCl}} = 35$  mmol/dm<sup>3</sup>. Badany proces opisuje wielomian funkcji liniowej o współczynniku korelacji ( $R^2$ ) równym 0,999. Błąd względny obliczonych i zmierzonych wartości stopnia przemiany OWO wynosi średnio około 1%.

## Literatura

- [1] Adamiak W. Człowiek, Środowisko, Zagrożenie. Wrocław: Oficyna Wydawnicza Polit Wrocław; 2002.
- [2] Balasubramanin D, Srinivas V, Gaikar VG, Sharma MM. J Phys Chem. 1989;93:3865-3870.
- [3] Hodgdon KT, Kaler EW. Current Opinion and Interface Sci. 2007;12:121-128. DOI: 10.1016/j.cocis.2007.06.004.
- [4] Szabo-Bardos E, Markovics O, Horvath O, Toro N, Kiss G. Water Res. 2011;45:1617-1628. DOI: 10.1016/j.watres.2010.11.045.
- [5] Mazellier P, Rachel A, Mambo V. J Photochem Photobiol A. 2004;163:389-393. DOI: 10.1016/j.photochem.2004.01.008.
- [6] Hidaka H, Ajisaka K, Horikoshi S, Oyama T, Takeuchi K, Zhao J, Serpone N. J Photochem Photobiol A. 2001;138:185-192. DOI: 10.1016/S1010-6030(00)00389-0.
- [7] Wang-Ping T, Ming-Chun L, Yao-Hui H. J Hazard Mater. 2008;156:421-427. DOI: 10.1016/j.hazmat.2007.12.031.
- [8] Sangchakr B, Hisanaga T, Tanaka K. J Photochem Photobiol A. 1995;85:187-190. DOI: 10.1016/1010-6030(94)03889-3.
- [9] Behar D. J Phys Chem A. 1991;95:4342-4347.
- [10] Bagyo ANM, Andayani W, Suhani ST. Radiat Phys Chemm. 2004;69:317-319. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2003.07.002.
- [11] Kimura M, Ogata Y. Bull Chem Soc Jpn. 1983;56:471-473.
- [12] Locher HH, Leisinger T, Cook AM. J Gen Appl Microbiol. 1989;135:1969-1978.
- [13] Ohtaki M, Sato H, Fujii H, Eguchi K. J Mol Cat A Chem. 2000;155:121-129. DOI: 10.1016/S1381-1169(99)00325-8.

- [14] Amano R, Tezuka M. *Water Res.* 2006;40:1857-1863. DOI: 10.1016/j.watres.2006.02.031.
- [15] Stoffler B, Luft G. *Chemosphere.* 1999;38:1035-1047. DOI: 10.1016/S0045-6535(98)00357-9.
- [16] Osiewała L, Socha A, Perek A, Rynkowski J. *Proceedings.* 2011;276-279.
- [17] Yadav P, Kulkarni MS, Shirdhonkar MB, Rao BSM. *Current Sci.* 2007;92:599-605.
- [18] Korzyński M.: *Metodyka eksperymentu: planowanie, realizacja i statystyczne opracowanie wyników eksperymentów technologicznych.* Warszawa: WNT; 2006.

## OPTIMIZATION OF *p*-METHYLBENZENESULFONATE DEGRADATION

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz

**Abstract:** *Alkylbenzenesulfonates* (ABS) are used in many industrial processes, especially in cosmetic, pharmaceutical, tanning, electroplating industry and household chemistry. In 2005, consumption of these compounds was 29 000, 17 000 and 11 000 metric Mg in USA, Europe and Australia, respectively. Such wide application results in spread of these compounds in the environment causing its contamination. Photoelectrochemical degradation of pollutants contained in water in the presence of  $\text{Cl}^-$  ions, has many advantages. In this process, radicals like  $\text{OH}^\cdot$  (2.7 V),  $\text{Cl}^\cdot$  (2.4 V) and  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  (2.1 V) are generated. They degrade and even completely mineralize toxic and hard biodegradable compounds. The aim of this work was to determine optimal parameters of photoelectrochemical degradation of sodium *p*-methylbenzenesulfonate. Optimization was carried out with the application of full-factorial experiment design. Three parameters: current intensity (I), reaction time (t) and concentration of  $\text{Cl}^-$  ions were analyzed. The equation describing an effect of these parameters on the substrate conversion, calculated as a change in *total organic carbon* (TOC), was determined. Results of the investigations prove that the reaction time and current intensity have the highest effect on the substrate mineralization.  $\text{Cl}^-$  ions concentration slightly influences the process effectiveness. Total mineralization of the substrate was achieved under the following conditions: process time - 180 min, current intensity - 0.45 A and  $\text{Cl}^-$  ions concentration - 20 mmol/dm<sup>3</sup>.

**Keywords:** optimization, full-factorial experiment design, sodium *p*-methylbenzenesulfonate, photoelectrochemical degradation