

PROCESE DE AUTOPURIFICARE CHIMICĂ ȘI FOTOCHIMICĂ A SISTEMELOR ACVATICE ÎN PREZENȚA COLORANTULUI ALBASTRU REACTIV DIRECT*Viorica GLADCHI, Gheorghe DUCA, Nelli GOREACEVA, Elena BUNDUCHI**Universitatea de Stat din Moldova*

În lucrare sunt prezentate rezultatele studiului influenței colorantului *albastru reactiv direct* asupra proceselor de autopurificare chimică și fotochimică a sistemelor acvatice pentru a estima rolul colorantului în procesele ce decurg în apele naturale.

Cuvinte-cheie: *colorant albastru reactiv direct, autopurificarea sistemelor acvatice, peroxid de hidrogen, viteza reacției, iradiere ultravioletă.*

CHEMICAL AND PHOTOCHEMICAL SELF-PURIFICATION OF AQUATIC SYSTEMS IN THE PRESENCE OF THE BLUE DYE DIRECTLY REACTIVE

In this paper are presents the results of the influence study on the chemical and photochemical self-purification processes of the aquatic systems for estimate the dye role in processes that take place in the natural waters.

Keywords: *blue dye directly reactive, the self-purification of the aquatic systems, hydrogen peroxide, reaction speed, ultraviolet irradiation.*

Introducere

Apa, fiind originea vieții, dar și un colector imens de substanțe poluante, prezintă un obiect de studiu extrem de important pentru specialiștii din mai multe domenii, inclusiv din domeniul chimiei ecologice. Obiectele acvatice, fiind mediu de viață pentru hidrobionți, deseori devin și surse importante de apă potabilă, de aceea cunoașterea compoziției chimice și a bonității acestora are o importanță nu doar științifică, dar și aplicativă.

Apelor naturale le este caracteristică proprietatea de *autopurificare*, care include totalitatea proceselor fizice, biologice și chimice ce au loc în bazinele acvatice și care duc la micșorarea concentrațiilor de substanțe poluante până la un nivel ce nu prezintă pericol pentru funcționarea ecosistemelor [1]. Analiza proceselor de autopurificare chimică denotă că acestea decurg mult mai intensiv în cazul prezenței radiațiilor solare, din cadrul cărora un rol esențial îl au radiațiile ultraviolete.

În procesele chimice din apele naturale un loc deosebit îl ocupă procesele de oxidoreducere, în cadrul cărora are loc oxidarea poluanților, care, de regulă, sunt purtători ai echivalenților reducători. Dintre echivalenții oxidativi din sistemele acvatice cei mai importanți sunt oxigenul dizolvat și peroxidul de hidrogen, care se întâlnește în concentrații de cca 10^{-6} M și este un oxidant mult mai activ și eficient [2]. Pe lângă aceasta, în transformările redox participă și radicalii liberi, care se formează ca rezultat al proceselor fotochimice sau de transformare a substanțelor după mecanismul ion-radicalic. Pentru detectarea legăturilor și mecanismelor transformărilor chimice din mediul acvatic, calea cea mai eficientă constă în modelarea lor, adică în studierea separată în condiții de laborator, cu utilizarea unui număr anumit de parametri, care pot fi determinați experimental. Studiul mecanismelor de transformare a diverselor substanțe în cadrul acestor sisteme-model permite a explica procesele ce au loc în ecosistemele naturale și a propune metode de diminuare a poluării acestora.

În calitate de substanță poluantă a fost selectat colorantul *albastru reactiv direct* (ARD), care face parte din clasa azocoloranților și se utilizează în industria textilă pentru vopsirea fibrelor celulozice [3-5]. Ca o consecință a deversărilor apelor uzate de la întreprinderile textile în apele naturale, devine evidentă necesitatea evaluării impactului pe care acești coloranți îl au asupra mediului ambiant și, în special, asupra poluării și autopurificării apelor.

Ca rezultat al studiului a fost determinat experimental rolul colorantului ARD în diverse sisteme modelate și estimată contribuția proceselor redox și redox-fotolitice în totalitatea proceselor de autopurificare chimică a apelor în prezența substratului cercetat.

Material și metode

Pentru a studia legăturile de participare a colorantului ARD în procesele de autopurificare chimică, în lucrare au fost modelate mai multe sisteme, care reprezintă cazurile particulare ale sistemului redox real.

Concentrația colorantului în sistem a fost determinată prin metoda spectrofotometrică. Inițial, pentru a determina expres concentrația colorantului a fost stabilită lungimea de undă a maximului de absorbție (care este de 629 nm) și trasată curba de etalonare.

Pentru estimarea posibilității de oxidare a colorantului cu peroxidul de hidrogen și studierea legăturilor cinetice a fost modelat sistemul care conținea substratul studiat și oxidantul ales. Apoi, pentru a stabili posibilitatea de destrucție fotochimică a colorantului ARD a fost modelat sistemul care a inclus diferite concentrații ale colorantului și apă distilată. Acest sistem a fost supus iradierii UV, care s-a realizat cu ajutorul lămpii DPT-1000. Pentru a apropia sistemele modelate de cele naturale a fost modelat încă un sistem, a cărui componență cuprindea ARD și H_2O_2 , care se întâlnește în mediul natural în concentrații de ordinul 10^{-5} - 10^{-6} M. Pentru a intensifica procesele, s-a apelat la concentrații mai mari de H_2O_2 (10^{-3} M). Acest sistem la fel a fost supus iradierii UV. Pentru toate sistemele au fost determinate legăturile cinetice și obținute relații din domeniul cineticii chimice formale.

Rezultate și discuții

a) Destrucția chimică a colorantului ARD

Studiul cinetic al destrucției colorantului ARD a cuprins sistemul ce conținea substratul și peroxidul de hidrogen în calitate de oxidant. Inițial, în acest sistem concentrația oxidantului s-a menținut constantă, variindu-se conținutul de substrat. Concentrația substratului a fost controlată peste fiecare 5 min.; ca rezultat, au fost obținute curbele cinetice, în baza cărora s-au calculat valorile vitezelor inițiale ale procesului de destrucție a colorantului (Fig.1).

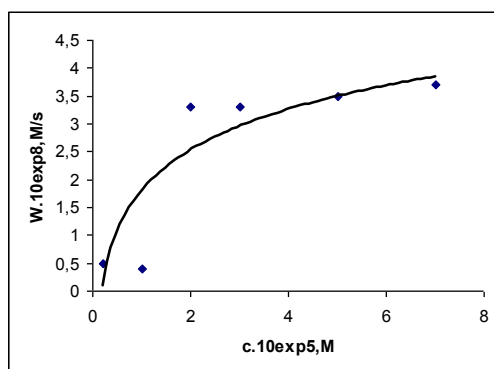


Fig.1. Dependenta vitezei de descompunere chimică a colorantului ARD de concentrația acestuia în sistemul ARD- H_2O_2 : $[H_2O_2] = \text{const.} = 1 \cdot 10^{-3}$ M.

Se observă că cu creșterea concentrației de colorant în sistem viteza procesului de destrucție a acestuia crește esențial. Pentru acest subsistem a fost determinat ordinul parțial de reacție după concentrația substratului, folosind metoda lui Vant'Hoff, care a fost egal cu 1. Apoi, la menținerea concentrației constante a colorantului, a fost variată concentrația oxidantului și, în baza curbelor cinetice, calculate valorile vitezelor de transformare a substratului (Fig.2).

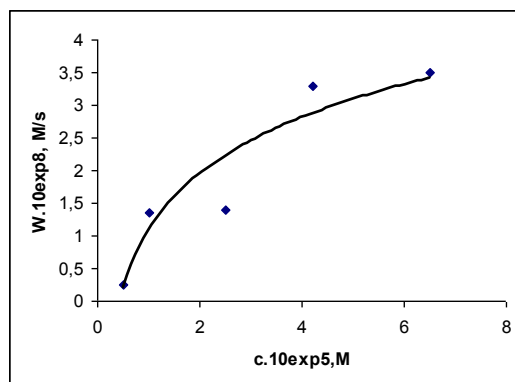


Fig.2. Dependenta vitezei de descompunere chimică a colorantului ARD de concentrația peroxidului de hidrogen în sistemul ARD- H_2O_2 : $[ARD] = \text{const.} = 3,84 \cdot 10^{-5}$ M.

Pentru acest caz la fel a fost calculat ordinul parțial de reacție după peroxidul de hidrogen, care este egal cu 0,1, ceea ce denotă mecanismul cu participarea radicalilor liberi.

Pentru sistemul cercetat a fost calculată constanta medie a vitezei de reacție și prezentată expresia pentru determinarea vitezei de oxidare a colorantului ARD cu peroxidul de hidrogen, care poate fi prezentată în felul următor:

$$W = k \cdot [\text{ARD}]^1 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,1}, \text{ unde } k_{\text{medie}} = 3,61 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

Valoarea k_{medie} a servit la determinarea ulterioară a timpului de înjumătățire a conținutului colorantului (τ), care este egală cu 205 s. Acest parametru poate fi utilizat pentru caracteristica persistenței colorantului ARD în mediul acvatic.

b) *Fotoliza directă a colorantului ARD și distrucția fotochimică a acestuia în prezența peroxidului de hidrogen*

Pentru a studia influența razelor UV în procesele de autopurificare fotochimică, a fost studiat sistemul ARD-H₂O-hv. În acest sistem s-au variat concentrațiile inițiale de colorant, păstrându-se volumul total al probei – 10 ml. Proba a fost supusă iradierii UV și peste fiecare 5 min. s-a măsurat densitatea optică la $\lambda=629$ nm. În baza datelor obținute au fost trasate curbele cinetice, din care s-au determinat vitezele inițiale ale procesului (Fig.3).

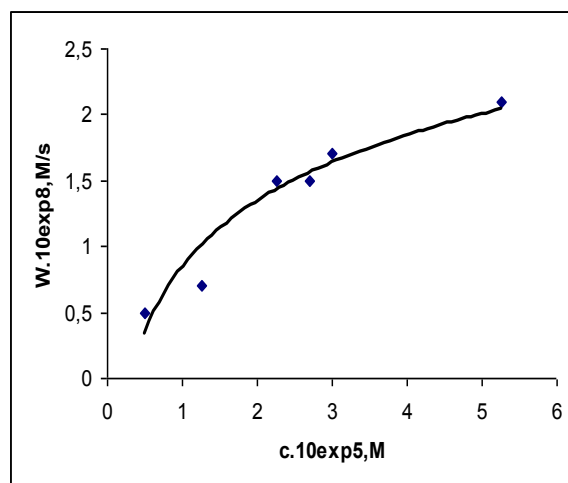
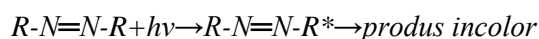


Fig.3. Dependenta vitezei inițiale de distrucție fotochimică a colorantului ARD de concentrația acestuia.

Datele obținute denotă că, odată cu mărirea concentrației colorantului, viteza de decolorare a acestuia crește. Așadar, la iradiere are loc distrucția moleculelor de colorant chiar și la concentrații mai avansate. Deci, colorantul se supune fotolizei directe după schema:



Gruparea cromoforă din structura colorantului care asigură absorbția în domeniul vizibil este gruparea azo-: -N=N-. În acest caz, reacția poate fi redată schematic în felul următor:



Pentru acest sistem a fost calculat timpul de înjumătățire, $\tau=1699$ s. Așadar, în comparație cu distrucția chimică a colorantului ARD cu peroxidul de hidrogen, în cazul fotolizei directe procesul decurge de 8 ori mai lent.

În scopul cercetării legăturilor cinetice ale procesului de oxidare fotochimică a colorantului în prezența peroxidului de hidrogen, au fost modelate sisteme formate din colorant și peroxid de hidrogen, care au fost supuse iradierii cu razele UV. În ele s-au menținut constante concentrațiile unui component, pe când concentrația celuilalt a fost variată. În rezultatul experimentelor au fost obținute curbele cinetice și calculate vitezele proceselor respective (Fig.4).

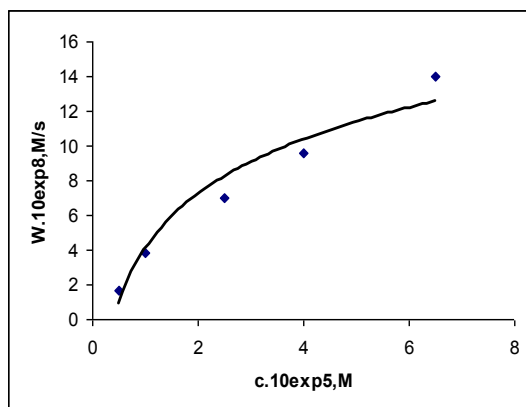
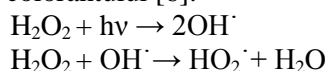


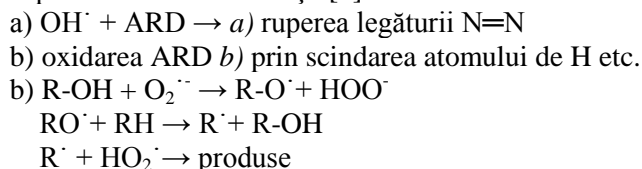
Fig.4. Dependenta vitezei inițiale de destrucție fotochimică a colorantului ARD de concentrația acestuia în sistemul H₂O₂-ARD-hv. [H₂O₂] = const. = 1·10⁻³ M.

Observăm că cu mărirea concentrației de colorant viteza procesului crește. Se cunoaște că la adăugarea H₂O₂ are loc descompunerea fotolitică a colorantului [6]:

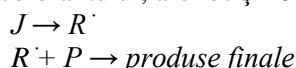


La acțiunea iradierii UV peroxidul de hidrogen se distruge cu formarea radicalilor HO₂[·], O₂^{·-} și OH[·]. Activitatea radicalilor HO₂[·] și O₂^{·-} este de 4-7 ordine mai mică în comparație cu activitatea radicalilor OH[·]. În afară de aceasta, este cunoscut faptul că forma protonată (HO₂[·]) are proprietăți de oxidant mult mai pronunțate în comparație cu forma disociată (O₂^{·-}).

Schematic, interacțiunea dintre acești radicali și colorant (R-OH) decurge după un mecanism radicalic și presupune următoarele reacții [6]:



Deci, în afară de fotoliza directă a colorantului, are loc și fotoliza indusă după mecanismul clasic [1]:



În calitate de substanță ce generează radicali (J) este H₂O₂, iar radicalii care interacționează cu colorantul sunt OH[·], O₂^{·-} și HO₂[·].

Comparația sistemelor ARD-hv (sistemul 1) și H₂O₂-ARD-hv, în care concentrația peroxidului de hidrogen s-a menținut constantă (sistemul 2) denotă că viteza de decolorare în sistemul 2 este cu un ordin mai mare decât în primul sistem (Fig.5).

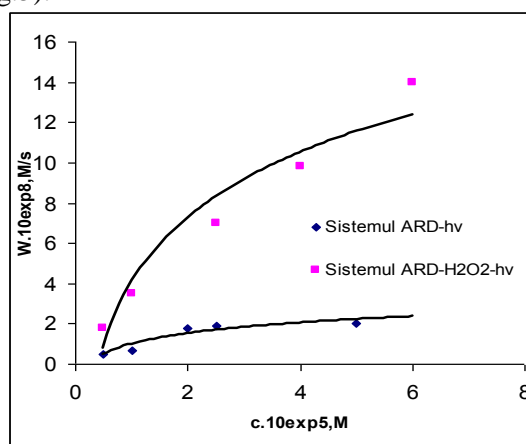


Fig.5. Comparația sistemelor ARD-hv și H₂O₂-ARD-hv. [H₂O₂] = const. = 1·10⁻³ M.

Acest fapt denotă că H_2O_2 joacă un rol foarte important la destrucția fotochimică a colorantului și favorizează distrugerea particulelor de colorant după schemele propuse mai sus. Pentru sistemul fotochimic cu participarea H_2O_2 a fost determinat ordinul parțial de reacție după concentrația colorantului, care este egal cu 1.

În următoarea serie de experimente s-a procedat ca și în sistemul precedent, numai că s-a variat concentrația de H_2O_2 , iar concentrația colorantului s-a păstrat constantă. Au fost obținute curbele cinetice, calculate vitezele inițiale ale procesului și prezentată grafic dependența respectivă (Fig.6).

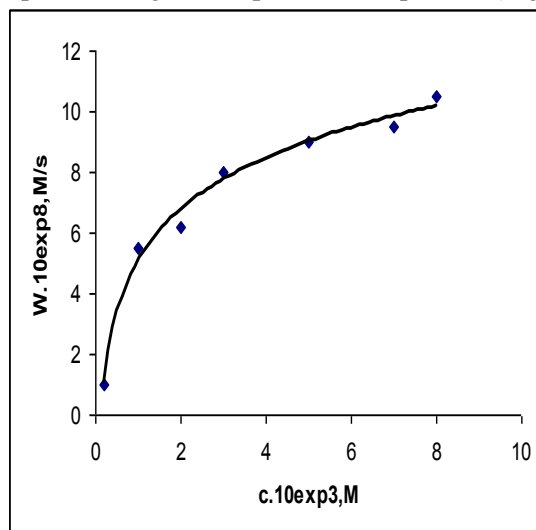


Fig.6. Dependenta vitezei inițiale de destrucție fotochimică a colorantului ARD de concentrația peroxidului de hidrogen în sistemul ARD- H_2O_2 -hv. $[ARD]=const.=3,84 \cdot 10^{-5} M$.

Pentru acest caz, la fel a fost determinat ordinul parțial de reacție după concentrația peroxidului, care este egal cu 0,3. Ordinul parțial de reacție indică mecanismul ce presupune participarea radicalilor liberi (OH^\cdot , O_2^\cdot , HO_2^\cdot) în procesul de destrucție a colorantului ARD. Așadar, expresia cinetică generală de destrucție fotochimică a colorantului poate fi reprezentată în felul următor: $W = k \cdot [ARD] \cdot [H_2O_2]^{0,3}$, unde $k = 3,87 \cdot 10^{-3} s^{-1}$.

Reieșind din valorile obținute, s-a calculat timpul de înjumătățire a destrucției fotochimice a colorantului τ , care este egal cu 194 s. Rezultatele obținute denotă că pentru sistemul ARD- H_2O_2 -hv dezintegrarea colorantului din mediul acvatic se realizează mai rapid, comparativ cu același sistem, dar fără iradierea cu razele UV (Fig.7, Fig.8).

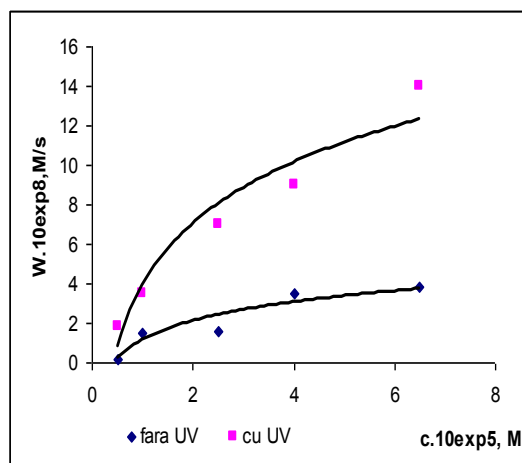


Fig. 7. Comparația vitezelor de decolorare a colorantului ARD în sistemul ARD- H_2O_2 cu și fără iradiere ultravioletă. $[H_2O_2] = const.= 1 \cdot 10^{-3} M$.

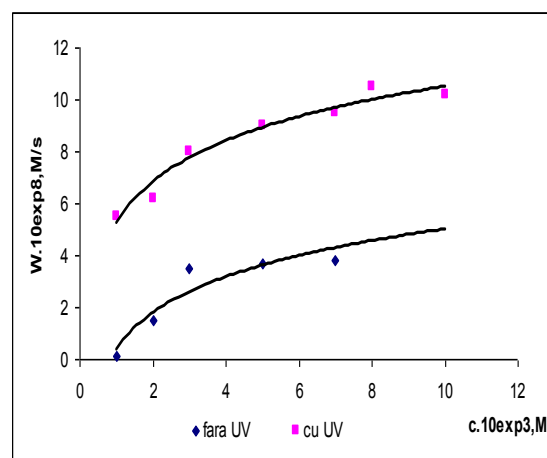


Fig. 8. Dependenta vitezei inițiale de destrucție a colorantului ARD de concentrația peroxidului de hidrogen în sistemul ARD- H_2O_2 cu și fără iradiere.

Procesul decurge cu formarea radicalilor liberi, ceea ce asigură viteze sporite de destrucție a colorantului. De aceea, prezența ARD în concentrațiile studiate este inofensivă în cazul în care în mediul acvatic este prezent peroxidul de hidrogen și iradierea solară, sursa de raze UV.

Concluzii

Din totalitatea transformărilor substanțelor din mediul acvatic, transformările redox-catalitice cu participarea peroxidului de hidrogen joacă un rol de bază în procesul de autopurificare chimică a apelor, contribuind la formarea stării oxidante. Colorantul ARD se supune fotolizei directe la iradierea cu razele UV și de aceea poate fi distrus sub influența radiației solare în cazul pătrunderii acesteia în bazinul acvatic. Pentru acest sistem a fost calculat timpul de înjumătățire, $\tau=1699$ s.

Prezența H_2O_2 în mediul acvatic contribuie la desfășurarea mai rapidă a proceselor chimice de autoepurare din cauza interacțiunii dintre oxidant și colorant. Pentru sistemul ARD- H_2O_2 au fost determinate legăturile cinetice, ordinul parțial de reacție după fiecare component, calculate constanta de viteză și timpul de înjumătățire, care este de 8 ori mai mic decât în lipsa H_2O_2 . Acest fapt denotă importanța prezenței H_2O_2 în mediul acvatic la desfășurarea proceselor chimice.

Prezența H_2O_2 și iradierea soluției de colorant cu razele UV intensifică procesul de oxidare a acestuia. Pentru acest caz la fel a fost determinată expresia matematică a vitezei de destrucție a colorantului și constanta respectivă. Reieșind din valorile obținute, s-a calculat timpul de înjumătățire, care este egal cu 194 s, deci mai mic în comparație cu sistemul ARD- H_2O_2 . Intensificarea oxidării fotochimice a colorantului ARD în prezența H_2O_2 se datorează fotolizei induse. În acest caz, în sistemul ARD- H_2O_2 -hv peroxidul de hidrogen are un rol dublu: pe de o parte, el este un oxidant; pe de altă parte, joacă rolul de inductor, care la iradiere se distruge cu formarea radicalilor HO_2^{\cdot} , $O_2^{\cdot-}$, OH^{\cdot} , aceștia interacționând apoi cu colorantul ARD.

Așadar, colorantul ARD se supune fotolizei directe și induse, este oxidat necatalitic cu H_2O_2 în lipsa iradierii solare, fapt favorabil pentru procesele chimice și fotochimice de autopurificare a apelor naturale. Comparația timpului de înjumătățire a colorantului în diferite sisteme denotă eficacitatea prezenței iradierii UV. Acest fapt poate fi explicat prin formarea cantităților mai mari de radicali în timpul iradierii.

Bibliografie:

1. DUCA, Gh., SCURLATOV, Iu., MISSITI, A., MACOVEANU, M., SURPĂȚEANU, M. *Chimie ecologică*. Chișinău: CE USM, 2003. 303 p.
2. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Procese de poluare și autopurificare a apelor naturale*. Chișinău, 2002. 145 p.
3. EHUD, N., PINES, S., (AM ASCE), ERGAS, J., (AM ASCE). Electrochemical Oxidation and Ozonation for Textile Wastewater Reuse. In: *J. Environ Eng.*, 2006, vol.132, no3., p.324-330.
4. MUREȘAN, R. *Coloranți și auxiliari utilizați în industria textilă*. Iași, 1998, p.4-11.
5. BERTEA, A., VORONIUC, O. *Protecția mediului în finisarea textilă – impactul coloranților din apele uzate asupra mediului*. Iași, 2003, p.5.
6. СЫЧЕВ, А.Я., ДУКА, Г.Г. *Фундаментальные и прикладные аспекты гомогенного катализа металлокомплексами: Оксидные и пероксидные системы*. Кишинэу, 2002, с.60-67.

Notă: Rezultatele au fost obținute în cadrul Proiectului instituțional 11.817.08.46A „Studiul proceselor ecochimice și elaborarea tehnologiilor de tratare a mediului ambiant”.

Prezentat la 06.03.2013