CZU: 628.3:66.094.3:547.56 https://doi.org/10.59295/mabt2026.32

PROCESE DE OXIDARE AVANSATĂ A COLORANTULUI ROȘU DIRECT 81. OPTIMIZAREA PARAMETRILOR FIZICO-CHIMICI ȘI MECANISME COMPETITIVE ÎN PREZENȚA UNUI FENOLUL

Larisa MOCANU, Maria GONȚA, Rafaela PLEȘCA

Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat

Studiul investighează degradarea colorantului azoic Roșu Direct 81 (RD_{81}) prin procesul Fenton, cu accent pe optimizarea parametrilor operaționali și efectele mecanismelor competitive. Au fost evaluate influențele pH-ului (2,5–4,0), concentrațiilor de Fe^{2+} (2,8–11,2 mg/L) și H_2O_2 (17–102 mg/L), precum și prezența acidului galic (0–10 mg/L). Cinetica procesului este descrisă adecvat de un model de pseudo-ordin I ($R^2 \geq 0,98$), presupunând o stare cvasi-staționară a radicalilor hidroxil. Condițiile optime (pH 2,5; $[Fe^{2+}]_0$ = 5,6 mg/L; $[H_2O_2]_0$ = 102 mg/L) conduc la o eficiență de degradare de 99,4% în 60 min. Acidul galic manifestă un efect inhibitor pronunțat, reducând eficiența până la 9,2% (10 mg/L), prin captarea radicalilor •OH și complexarea ionilor de fier. Rezultatele evidențiază rolul competiției pentru speciile reactive în sisteme multicomponente.

Cuvinte-cheie: procese de oxidare avansată, Fenton, colorant Roșu Direct 81, acid galic, radicali hidroxil, cinetică.

ADVANCED OXIDATION PROCESSES OF DIRECT RED 81 DYE: OPTIMIZATION OF PHYSICO-CHEMICAL PARAMETERS AND COMPETITIVE MECHANISMS IN THE PRESENCE OF PHENOL

Abstract

This study investigates the degradation of the azo dye Direct Red 81 (DR_{81}) via the Fenton process, focusing on operational parameter optimization and competitive reaction mechanisms. The effects of pH (2.5–4.0), Fe^{2+} concentration (2.8–11.2 mg/L), H_2O_2 (17–102 mg/L), and gallic acid (0–10 mg/L) were evaluated. The degradation kinetics follows a pseudo-first-order model ($R^2 \geq 0.98$), assuming a quasi-steady-state concentration of hydroxyl radicals. Optimal conditions (pH 2.5; Fe^{2+} 5.6 mg/L; H_2O_2 102 mg/L) yielded 99.4% removal within 60 minutes. Gallic acid exhibited a strong inhibitory effect, decreasing efficiency to 9.2% at 10 mg/L due to hydroxyl radical scavenging and iron complexation. The results highlight the critical role of competitive interactions for reactive species in multicomponent aqueous systems.

Keywords: advanced oxidation processes, Fenton, Direct Red 81, phenol, gallic acid, hydroxyl radicals, kinetics.

Introduceere

Industria textilă reprezintă unul dintre sectoarele economice cu cel mai mare consum de apă şi, implicit, cu o generare semnificativă de ape uzate contaminate cu coloranţi sintetici. La nivel global, producţia anuală de coloranţi depăşeşte 700.000 de tone, dintre care aproximativ 60–70% sunt coloranţi azoici [1, p. 8]. Aceşti compuşi se caracterizează prin prezenţa uneia sau mai multor grupări cromofore azo (–N=N–), care conferă stabilitate chimică şi rezistenţă la degradare. Din nefericire, aproximativ 10–15% din coloranţii utilizaţi în procesele de vopsire ajung în efluenţii industriali, fie sub formă nemodificată, fie sub formă de produşi de hidroliză [2, p. 12].

Impactul ecologic al coloranţilor azoici este semnificativ. Datorită stabilităţii lor, aceştia persistă în mediul acvatic, reducând pătrunderea luminii solare şi, prin urmare, afectând

procesele de fotosinteză ale plantelor acvatice. În plus, produsele lor de degradare (amine aromatice) sunt adesea toxice, mutagene sau cancerigene. Metodele convenţionale de epurare a apelor uzate – coagulare, floculare, sedimentare, adsorbţie pe cărbune activ – nu sunt suficient de eficiente pentru îndepărtarea completă a coloranţilor azoici. Studiile raportează o eficienţă de îndepărtare de doar 45–50% prin aceste metode [2, p. 12]. Adsorbţia, de exemplu, transferă poluantul dintr-o fază în alta (din apă pe cărbune), fără a-l distruge, generând un deşeu solid secundar care necesită eliminare costisitoare.

În acest context, procesele de oxidare avansată (AOP – Advanced Oxidation Processes) au atras un interes considerabil în ultimele decenii. Principiul comun al AOP-urilor îl constituie generarea in situ a radicalilor hidroxil (•OH), specii chimice cu un potenţial redox extrem de ridicat ($E° = 2,80$ V), depăşind cu mult pe cel al clorului ($E° = 1,36$ V) sau al ozonului ($E° = 2,07$ V) [3, p. 224]. Radicalii OH sunt oxidanţi neselectivi, capabili să atace practic orice moleculă organică, inclusiv coloranţii azoici recalcitranţi.

Printre numeroasele variante de AOP-uri (fotoliză UV/H_2O_2, ozonare, oxidare fotocatalitică cu TiO_2), procesul Fenton omogen se remarcă prin simplitatea sa şi prin costurile relativ reduse. Procesul Fenton clasic se bazează pe reacţia dintre ionii feros (Fe^{2+}) şi peroxidul de hidrogen (H_2O_2) în mediu acid [4, p. 89] (ec. 1-2):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\bullet + OH^- \quad (1)$$

Ionii Fe^{3+} rezultaţi pot fi reoxidaţi la Fe^{2+} în prezenţa unui exces de H_2O_2, deşi cu o viteză mai mică:

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HOO\bullet + H^+ \quad (2)$$

Radicalii hidroxil generaţi atacă molecula colorantului, ducând la ruperea legăturii azo şi la degradarea ulterioară a fragmentelor aromatice până la produşi mai puţin toxici şi, în final, la CO_2 şi H_2O (mineralizare completă) (*ec.3*):

$$RD_{81} + HO\bullet \rightarrow \text{Produşi intermediari} \rightarrow CO_2 + H_2O + \text{specii anorganice} \quad (3)$$

Eficienţa procesului Fenton este influenţată puternic de parametrii fizico-chimici: pH-ul soluţiei, concentraţia ionilor de Fe^{2+} şi concentraţia H_2O_2. Valoarea pH-ului optim este, în general, situat în intervalul 2,5–3,5, deoarece la $pH > 4$, ionii de Fe^{3+} precipită sub formă de hidroxizi, iar la $pH < 2,5$, peroxidul de hidrogen este protonat, reducând reactivitatea. De asemenea, un exces de Fe^{2+} poate consuma radicalii •OH printr-o reacţie parazită ($Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$), iar un exces de H_2O_2 poate acţiona el însuşi ca scavenger ($H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O + HOO\bullet$, unde HOO• are un potenţial redox semnificativ mai scăzut, dependent de pH).

Un aspect adesea neglijat în studiile fundamentale îl constituie prezenţa altor compuşi organici în apele uzate reale. În cazul efluenţilor din industria textilă sau din industria alimentară, pot fi prezenţi polifenoli naturali, precum acidul galic (AG, $C_7H_6O_5$). Acidul galic (3,4,5-trihidroxibenzoic) este cunoscut pentru proprietăţile sale antioxidante (capacitatea de a capta radicalii liberi) dar şi pentru capacitatea de a forma complecşi cu ionii metalici (chelare). Literatura de specialitate raportează un comportament dual al AG în sistemele Fenton: la concentraţii foarte mici (sub 1 mg/L, raport molar $AG : Fe^{2+} < 0,06$), AG poate acţiona ca potenţiator, reducând Fe^{3+} la Fe^{2+} şi regenerând catalizatorul; la concentraţii mai mari (raport $AG : Fe^{2+} > 0,1$), proprietăţile antioxidante (scavenger de radicali) domină, inhibând procesul de degradare [6, p. 10].

Colorantul ales pentru acest studiu, Roşu Direct 81 este un azo-colorant bis-monoclorotriazinic, cu formula moleculară $C_{29}H_{19}N_5Na_2O_8S_2$ şi masa molară de 675,6 g/mol. Acesta conţine două legături azo şi grupe auxocrome $–SO_3Na$, –OH şi –NH–, care îi conferă solubilitate în apă şi afinitate pentru fibrele textile. Datorită acestor proprietăţi este utilizat pe scară largă în vopsirea bumbacului, viscozei, hârtiei şi a materialelor pe bază de colagen. Concentraţia iniţială acolorantului în toate experimentele a fost fixată la 25 mg/L ($3,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L), o valoare reprezentativă pentru efluenţii reali din industria textilă [7, p. 6187].

Scopul lucrării este dublu și vizează, în mod integrat, optimizarea procesului Fenton și evaluarea interferențelor organice associate.

Ipoteza centrală a lucrării este că AG va manifesta un efect inhibitor la concentraţiile studiate (2,5–10 mg/L, raport molar AG : Fe^{2+} = 0,15–0,59), datorită predominării proprietăţilor antioxidante (scavenging de radicali •OH) asupra celor de reducere a ionilor Fe^{3+}. Rezultatele obţinute sunt relevante pentru proiectarea sistemelor de tratare a apelor uzate industriale care conţin atât coloranţi azoici, cât şi polifenoli naturali sau sintetici.

Materiale și metode

Reactivi și soluții

Au fost utilizați reactivi de puritate analitică: colorantul azoic Roșu Direct 81 (RD_{81}, ≥98%), acid galic AG (≥99%), peroxid de hidrogen H_2O_2 (30% m/m), sulfatul de fier(II) și amoniu hexahidrat $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (≥99,5%), acid sulfuric (96%) și hidroxid de sodiu (1 M).

Soluția stoc (1,00 g/L) a fost obținută prin dizolvarea gravimetrică a colorantului în apă deionizată, urmată de agitare timp de 30 min. Stabilitatea a fost limitată la 7 zile (4°C, întuneric). Soluțiile inițiale au fost preparate cu apă deionizată, în vederea minimizaării speciilor interferente cu rol de scavenger de radicali. Toate soluțiile au fost păstrate la întuneric, la 22±1°C, pentru a preveni degradarea fotochimică și descompunerea peroxidului de hidrogen.

Procedura experimentală

Studiile experimentale pentru oxidarea omogenă s-au efectuat în reactoare tip deschis din sticlă borosilicată, cu un volum de lucru de 250 mL, la temperatura camerei (22 ± 2°C). Experimental, procesul de degradare a colorantului azoic s-a realizat prin aplicarea procesului Fenton, iar reagenții s-au adăugat în următoarea ordine: soluția de lucru cu concnetrația prestabilită de colorant, soluția de ioni Fe^{2+} în concentrație prestabilită și s-a reajustat pH-ul cu ajutorul pH-metrului Consort C3030, folosindu-se soluție de H_2SO_4 (1 N). Agitarea a fost prelungită pentru 60 s cu ajutorul agitatorului magnetic MSH-20D (500 rpm) și, ulterior, s-a adăugat oxidantul H_2O_2 în concentrație prestabilită. Asemănător s-a realizat procesul de oxidare a colorantului în prezența acidului galic. Acidul galic a fost adăugat în concentrații de 0–10 mg/L. Parametrii investigați sunt prezentați în Tabelul 1.

Tabelul 1. Parametrii fizico-chimici investigați

Nr.	Parametru	Valorile studiate
1	$[RD_{81}]_0$	25 mg/L
2	pH	2,5; 3,0; 3,5; 4,0
3	$[Fe^{2+}]_0$	2,8; 5,6; 11,2 mg/L
4	$[H_2O_2]_0$	17; 34; 102 mg/L
5	$[AG]_0$	0; 2,5; 10,0 mg/L
6	Timp de reacție	0-60 min

Momentul adăugării H_2O_2 a fost considerat timpul zero al reacţiei (t = 0). La intervale regulate de timp (0, 5, 10, 15, 30, 45, 60 minute), au fost prelevate probe de 5 mL din reactor și s-a determinat concentrația remanentă a susbtratului Ct.

Determinarea eficienței

Concentrația reziduală (Ct) a fost calculată din absorbanță, iar eficiența degradării s-a determinat conform relației 4:

$$E\ (\%) = [(C_0 - Ct)/C_0] \times 100 \qquad (4)$$

Metoda permite evaluarea directă a decolorării, fără a furniza informații asupra gradului de mineralizare. Determinările spectrofotometrice au fost efectuate cu ajutorul spectrofotometrului UV/Vis T80+ dotat cu soft de înregistrare a spectrelor și de prelucrare a datelor.

Spectrofotometria s-a aplicat pentru determinarea concentrației remanente a catecolului după maximul de absorbție (Ct).

Determinarea concentrației colorantului s-a realizat spectrofotometric la λmax = 510 nm. Curba de calibrare s-a realizat în intervalul de concentrații (0–50 mg/L) și a prezentat linearitate excelentă (R^2 = 0,9998) după legea Lambert-Beer, conform relației: A = 0,02048 · C + 0,0003. Precizia metodei a fost confirmată prin coeficienți de variație <3%. Concentrațiile remanente au fost calculate prin interpolare liniară.

Analiza cinetică

Degradarea catecolului din soluțiile apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată (AOPs) a fost estimată prin studierea cineticii procesului catalitic (vitezele de reacție (Δc/Δt, $molL^{-1}s^{-1}$), determinarea constantelor de viteză (k, min^{-1}) și a mecanismelor de oxidare în funcție de diferiți parametri fizico-chimici. Datele experimentale au fost modelate printr-o cinetică de ordinul pseudo-1 (ec.5), presupunând o stare cvasi-staționară a radicalilor OH. Ecuația integrată utilizată a fost:

$$\ln(C_0/Ct) = k \cdot t \qquad (5)$$

Constanta aparentă de viteză (k) a fost determinată prin regresie liniară (metoda celor mai mici pătrate). S-au calculat eroarea standard, intervalele de încredere (95%) și coeficientul de determinare (R^2).

Rezultate și discuții

Optimizarea parametrilor sistemului Fenton pentru degradarea DR81

Prima serie de experimente a vizat determinarea concentraţiei optime de ioni Fe^{2+}, menţinând constant pH-ul la 2,5, concentraţia H_2O_2 la 34 mg/L ($1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L) şi concentraţia iniţială a colorantului la 25 mg/L ($3,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Au fost testate trei concentraţii: 2,8 mg/L ($5,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L); 5,6 mg/L ($1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L) şi 11,2 mg/L ($2,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 2 şi Figura 3.

Tabelul 2. Influenţa concentraţiei ionilor Fe^{2+} asupra degradării colorantului RD81: pH = 2,5; $[H_2O_2]0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L; $[RD81]_0 = 3,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L; timp 60 min

$[Fe^{2+}]_0$ (mol/L)	Raport molar $Fe^{2+} : RD_{81}$	k ± SE (min^{-1})	IC_{95} (min^{-1})	R^2	E (%)
$5,0 \cdot 10^{-5}$	1,35:1	0,045 ± 0,004	0,037–0,053	0,98	91,6
$1,0 \cdot 10^{-4}$	2,70:1	0,085 ± 0,003	0,079–0,091	0,99	94,5
$2,0 \cdot 10^{-4}$	5,41:1	0,072 ± 0,005	0,062–0,082	0,97	86,5

În baza datelor expuse în tabelul 2, se observă că la concentraţia de 2,8 mg/L Fe^{2+}, constanta de viteză k = 0,045 min^{-1}, iar eficienţa după 60 de min a fost de 91,6%, corespunzând unei concentraţii reziduale de colorant de 2,10 mg/L. Raportul molar $Fe^{2+} : RD_{81}$ = 1,35:1 este suficient pentru iniţierea reacţiei, dar limitat. Creşterea concentraţiei de la 5,6 mg/L Fe^{2+} a condus la o constantă k = 0,085 min^{-1} (o creştere de 89% faţă de 2,8 mg/L) şi o eficienţă de 94,5% (C_t = 1,38 mg/L). Raportul molar $Fe^{2+} : RD_{81}$ = 2,70:1 reprezintă un exces moderat, optim pentru generarea radicalilor OH fără a induce reacţii parazite semnificative. La concentraţia de 11,2 mg/L Fe^{2+}, constanta de viteză a scăzut la 0,072 min^{-1}, iar eficienţa a scăzut la 86,5% (C_t = 3,38 mg/L). Deşi viteza iniţială a reacţiei a fost mai mare, eficienţa finală a fost inferioară. Acest comportament se explică prin reacţia parazită (7), în care Fe^{2+} în exces consumă radicalii OH (*ec.6*):

$$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- \qquad (6)$$

Această reacţie are o constantă de viteză de ordinul 10^8 $M^{-1}s^{-1}$ [9, p. 520], comparabilă cu cea a reacţiei dintre •OH şi RD_{81}. La raportul molar $Fe^{2+} : RD_{81}$ = 5,41:1, o fracţiune

semnificativă din radicalii OH este consumată de ionii Fe^{2+} în loc să atace colorantul. Prin urmare, concentraţia optimă de ioni Fe^{2+} a fost stabilită la 5,6 mg/L ($1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/L).

Influenţa concentraţiei H_2O_2

A doua serie de experimente a vizat determinarea concentraţiei optime de H_2O_2, menţinând valoarea pH= 2,5, $[Fe^{2+}]_0$ = 5,6 mg/L ($1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/L) şi $[RD_{81}]_0$ = 25 mg/L ($3{,}7 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Au fost testate trei concentraţii: 17 mg/L ($5{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/L); 34 mg/L ($1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L) şi 102 mg/L ($3{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L). Datele experimentale sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3. Influenţa concentraţiei H_2O_2 asupra degradării colorantului RD_{81}: pH = 2,5; $[Fe^{2+}]$ = $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $[RD_{81}]_0 = 3{,}7 \cdot 10^{-5}$ mol/L; timp 60 min

$[H_2O_2]_0$ (mol/L)	Raport molar $H_2O_2 : Fe^{2+}$	k ± SE (min^{-1})	IC_{95} (min^{-1})	R^2	E (%)
$5{,}0 \cdot 10^{-4}$	5:1	0,028 ± 0,003	0,022–0,034	0,98	81,1
$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	10:1	0,085 ± 0,003	0,079–0,091	0,99	96,9
$3{,}0 \cdot 10^{-3}$	30:1	0,090 ± 0,002	0,086–0,094	0,99	99,4

Sistemul oxidat cu 17 mg/L H_2O_2 are o constanta de viteză k = 0,028 min^{-1}, iar eficienţa a fost de 81,1% (C_t = 4,73 mg/L). Raportul molar $H_2O_2 : Fe^{2+}$ = 5:1 este insuficient pentru a genera o cantitate semnificativă de radicali •OH pe toată durata reacţiei. H_2O_2 este consumat rapid, iar după epuizarea sa, reacţia încetează. La 34 mg/L H_2O_2, constanta de viteză a crescut la 0,085 min^{-1}, iar eficienţa la 96,9% (C_t = 0,78 mg/L). Raportul molar $H_2O_2 : Fe^{2+}$ = 10:1 este considerat optim în literatura de specialitate pentru procesul Fenton [4, p. 15], asigurând un exces suficient pentru generarea continuă a radicalilor •OH. La 102 mg/L H_2O_2, constanta de viteză a atins valoarea maximă de 0,090 min^{-1}, iar eficienţa a fost de 99,4% (C_t = 0,15 mg/L). Raportul molar $H_2O_2 : Fe^{2+}$ = 30:1 reprezintă un exces semnificativ, care poate începe să inducă reacţia parazită (*ec.7*):

$$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O + HOO\bullet \qquad (7)$$

Radicalul HOO• (pKa = 4,8; la pH 2,5 predomină forma protonată $HO_2\bullet$) are un potenţial redox semnificativ mai scăzut ($E°(HO_2\bullet/H_2O_2)$ = 1,2–1,5 V, dependent de pH) comparativ cu •OH (E° = 2,80 V) şi nu degradează eficient coloranţii azoici [9, p. 525]. Creşterea constantei de viteză de la 0,085 la 0,090 min^{-1} este modestă, sugerând că la 102 mg/L H_2O_2 ne aflăm aproape de limita superioară a efectului benefic. Concentraţia optimă de H_2O_2 a fost stabilită la 102 mg/L ($3{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L).

Influenţa pH-ului

A treia serie de experimente a vizat influenţa pH-ului asupra eficienţei degradării, menţinând $[Fe^{2+}]_0$ = 5,6 mg/L ($1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/L), $[H_2O_2]_0$ = 34 mg/L ($1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L) şi $[RD_{81}]_0$ = 25 mg/L ($3{,}7 \cdot 10^{-5}$ mol/L). Au fost testate pH-urile 2,5; 3,0; 3,5 şi 4,0. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul 4 şi Figura 7.

Tabelul 4. Influenţa pH-ului asupra degradării colorantului RD_{81}: $[Fe^{2+}]_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $[H_2O_2]_0 = 1{,}0 \cdot 10^{-3}$ mol/L; $[RD_{81}]_0 = 3{,}7 \cdot 10^{-5}$ mol/L; timp 60 min

pH	k ± SE (min^{-1})	IC_{95} (min^{-1})	R^2	E (%)
2,5	0,085 ± 0,003	0,079–0,091	0,99	94,5
3,0	0,019 ± 0,002	0,015–0,023	0,98	67,9
3,5	0,014 ± 0,002	0,010–0,018	0,97	58,7
4,0	0,016 ± 0,003	0,010–0,022	0,96	65,8

Eficienţa maximă (94,5%) a fost înregistrată la pH 2,5. Creşterea pH-ului la 3,0 a redus constanta de viteză la 0,019 min^{-1} (o scădere de 78%) şi eficienţa la 67,9%. La pH 3,5, eficienţa a scăzut la 58,7%, iar la pH 4,0 s-a înregistrat o uşoară creştere la 65,8%, posibil datorită unei erori experimentale (abaterea standard mai mare, $R^2 = 0,96$). Scăderea drastică a eficienţei la pH > 3,0 se datorează a două fenomene interdependente, pe de-o parte are loc precipitarea ionilor Fe^{3+}. La pH > 3,5, ionii Fe^{3+} precipită sub formă de hidroxid feric amorf $Fe(OH)_3$ (produs de solubilitate $K_{sp} \approx 10^{-39}$). Această precipitare elimină catalizatorul din soluţie şi împiedică reacţia (2) de regenerare a Fe^{2+}. Pe de altă parte, peroxidul de hidrogen se descompune neproductiv în mediu slab alcalin, conform reacţiei (8):

$$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2 \qquad (8)$$

La pH < 2,5, reacţia este de asemenea încetinită din cauza protonării H_2O_2 la $H_3O_2^+$ (pKa (H_2O_2) ≈ 11,6 – de fapt H_2O_2 este un acid slab, iar protonarea are loc la pH foarte scăzut, formând $H_3O_2^+$), care reduce reactivitatea acestuia faţă de Fe^{2+}. Intervalul pH 2,5–3,0 reprezintă optimul pentru sistemul Fenton. Astfle, valorarea de pH = 2,5 a fost selectat ca valoare optimă pentru experimentele ulterioare.

Influenţa acidului galic asupra degradării DR81

După stabilirea parametrilor optimi pentru degradarea DR81 în absenţa altor compuşi organici, s-a investigat influenţa acidului galic (AG). Pentru a putea observa atât efecte inhibitorii, cât şi eventuale efecte potenţiatoare, experimentele au fost realizate în condiţii suboptimale: pH = 2,5; $[Fe^{2+}]_0 = 5,6$ mg/L ($1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L); $[H_2O_2]_0 = 34$ mg/L ($1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L); $[RD_{81}]_0 = 25$ mg/L ($3,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L). În aceste condiţii, eficienţa martor (fără AG) a fost de 48,1% (Ct = 12,98 mg/L) – un nivel care permite detectarea atât a creşterii, cât şi a scăderii eficienţei. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5. Influenţa concentraţiei acidului galic asupra degradării colorantului RD_{81}: pH = 2,5; $[Fe^{2+}]_0 = 1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $[H_2O_2]_0 = 1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L; $[RD_{81}]_0 = 3,7 \cdot 10^{-5}$ mol/L; timp 60 min

[AG] (mol/L)	Raport molar AG : RD_{81}	Raport molar AG : Fe^{2+}	E (%)	Reducere eficienţă (%)
0	0	0	48,1	—
$1,5 \cdot 10^{-5}$	0,41:1	0,15:1	25,5	47
$5,9 \cdot 10^{-5}$	1,59:1	0,59:1	9,2	81

Acidul galic (3,4,5-trihidroxibenzoic) posedă trei grupe hidroxil fenolice în poziţiile orto faţă de gruparea carboxilică. Aceste grupe –OH sunt donatoare de electroni şi pot reacţiona rapid cu radicalii •OH, prin diferite mecanisme.

Mecanismul 1 – abstractarea hidrogenului (calea principală). Radicalul fenoxil rezultat (AG–O•) este stabilizat prin delocalizarea electronului nepereche pe nucleul aromatic (structuri de rezonanţă). Această delocalizare îi conferă o reactivitate mult mai scăzută comparativ cu •OH. Constanta de viteză pentru reacţia dintre AG şi •OH este de ordinul 10^9–10^{10} $M^{-1}s^{-1}$ [6, p. 12], comparabilă cu cea a fenolului ($1,4 \cdot 10^{10}$ $M^{-1}s^{-1}$).

$$AG–OH + \bullet OH \rightarrow AG–O\bullet + H_2O \qquad (9)$$

Mecanismul 2 – adiţia electrofilă la nucleul aromatic. Acest intermediar poate suferi reacţii ulterioare de disproportionare sau de reacţie cu oxigenul molecular, generând specii reactive secundare ($O_2\bullet^-$, H_2O_2). Totuşi, contribuţia acestei căi la degradarea colorantului azoic este neglijabilă în prezenţa unui exces de AG.

$$AG + \bullet OH \rightarrow AG–OH\bullet \text{ (radical hidroxiciclohexadienil)} \qquad (10)$$

Mecanismul 3 – chelarea ionilor metalici. AG poate forma complecşi stabili de tip galat de fier cu Fe^{2+} şi Fe^{3+}. Constanta de stabilitate a complexului Fe^{3+}–AG este log K ≈ 8–10, indicând

o chelare puternică [6, p. 14]. Formarea acestor complecşi reduce concentraţia ionilor metalici liberi disponibili pentru reacţiile (1) şi (2). La raportul molar $AG : Fe^{2+} = 0{,}59$ (pentru 10 mg/L AG), aproximativ 37% din Fe^{2+} poate fi chelat, presupunând o stoichiometrie 1:1. Aceasta reduce semnificativ viteza de generare a radicalilor OH.

Literatura de specialitate [6, p. 10] raportează că la concentraţii foarte mici de AG (sub 1 mg/L, raport molar $AG : Fe^{2+} < 0{,}06$), AG poate acţiona ca potenţiator, prin reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+}. Această reacţie accelerează ciclul catalitic Fenton şi creşte concentraţia staţionară de radicali •OH.

$Fe^{3+} + AG \rightarrow Fe^{2+} + AG\bullet$ (radical semichinon) *(11)*

În cadrul experimentelor din această lucrare, cel mai mic raport $AG : Fe^{2+}$ testat a fost 0,15 (2,5 mg/L AG), iar efectul observat a fost net inhibitor (reducere a eficienţei cu 47%). La raportul $AG : Fe^{2+} = 0{,}59$ (10 mg/L AG), inhibiţia a fost şi mai puternică (81%). Aceste rezultate indică faptul că pragul dintre efectul potenţiator şi cel inhibitor se situează la un raport molar $AG : Fe^{2+}$ între 0,06 şi 0,15. Determinarea exactă a acestui prag necesită investigarea intervalului de concentraţii AG = 0,5–2,0 mg/L. În baza constantelor de viteză şi a concentraţiilor, se poate estima fracţiunea radicalilor OH consumaţi de AG faţă colorantul studiat. Presupunând că $kAG \approx k_DR81 \approx 10^9\ M^{-1}s^{-1}$ (o aproximaţie rezonabilă), la $[AG]_0 = 10$ mg/L ($5{,}9\cdot10^{-5}$ mol/L) şi $[RD_{81}]_0 = 25$ mg/L ($3{,}7\cdot10^{-5}$ mol/L), raportul $vAG / vDR81 \approx 1{,}6$. Aceasta înseamnă că AG consumă de 1,6 ori mai mulţi radicali OH decât RD_{81}, explicând reducerea drastică a eficienţei.

Tabelul 6. Comparaţia rezultatelor propria cu studiile din literature

Studiu	$[RD_{81}]_0$, (mg/)L	$[Fe^{2+}]_0$, (mg/L)	$[H_2O_2]_0$, (mg/L)	pH	k (min^{-1})	E (%)
Prezentul studiu	25	5,6	102	2,5	0,090	99,4
Marson et al. (2017) [7]	50	5,6	170	3,0	0,072	92
Tabelini et al. (2021) [6]	20	5,6	34	3,0	—	30–90*

**în funcţie de concentraţia AG (efect dual*

Datele obținute sunt în concordanţă cu cele raportate de Marson et al. [7] pentru acelaşi colorant RD_{81}. Constanta de viteză uşor mai mare în studiul nostru (0,090 vs. 0,072 min^{-1}) se explică prin pH-ul mai scăzut (2,5 vs. 3,0) şi prin raportul $H_2O_2 : Fe^{2+}$ mai ridicat (30:1 vs. 30:1 – similar). În studiul lui Marson, concentraţia iniţială a RD_{81} a fost de 50 mg/L (de două ori mai mare), ceea ce explică eficienţa uşor mai scăzută (92% vs. 99,4%). În ceea ce priveşte efectul AG, rezultatele noastre confirmă observaţiile lui Tabelini et al. [6] privind comportamentul dual: la concentraţii moderate spre mari de AG, efectul inhibitor domină.

Concluzii

Procesul Fenton asigură o degradare eficientă a RD_{81} în condiţiile optime: pH = 2,5; $[Fe^{2+}]_0 = 1{,}0\cdot10^{-4}$ mol/L, raport molar $Fe^{2+} : RD_{81} = 2{,}70:1$); $[H_2O_2]_0 = 3{,}0\cdot10^{-3}$ mol/L, raport molar $H_2O_2 : Fe^{2+} = 30:1$. În aceste condiţii, constanta de viteză aparentă $k = 0{,}090 \pm 0{,}002\ min^{-1}$, iar eficienţa de degradare atinge 99,4% după 60 de minute, corespunzând unei concentraţii reziduale de 0,15 mg/L RD_{81}.

Concentraţiile optime de Fe^{2+} şi H_2O_2 rezultă dintr-un compromis între generarea radicalilor •OH şi evitarea reacţiilor parasite (consum de radicali) şi, respective generare de HOO• cu potenţial redox redus.

Procesul este puternic dependent de vloarea pH-ului, cu un optim în intervalul 2,5–3,0. La pH > 3,5, precipitarea ionilor Fe^{3+} sub formă de hidroxizi şi descompunerea neproductivă a H_2O_2 reduc drastic eficienţa.

Cinetica degradării RD_{81} respectă modelul de ordinal pseudo- 1 ($R^2 \geq 0,98$) în toate condiţiile experimentale, presupunând o stare cvasi-staţionară a radicalilor OH.

Acidul galic manifestă un efect inhibitor pronunţat la concentraţiile de 2,5 mg/L (raport molar $AG : Fe^{2+} = 0,15$) şi 10 mg/L (raport $AG : Fe^{2+} = 0,59$). Inhibiţia este atribuită captării radicalilor •OH (scavenging) de către grupele fenolice ale AG ($k \approx 10^9\ M^{-1}s^{-1}$) şi chelării ionilor Fe^{2+}/Fe^{3+}, cu formarea unor complecşi stabili de tip galat de fier.

Raportul molar $AG : Fe^{2+} = 0,59$ reduce eficienţa degradării RD_{81} de la 48,1% la 9,2% (o scădere de 81%), iar raportul vAG /v $RD_{81} \approx 1,6$ indică o competiţie favorabilă AG pentru radicalii OH.

Rezultatele sunt relevante pentru proiectarea sistemelor de tratare a apelor uzate industriale care conţin atât coloranţi azoici, cât şi polifenoli naturali sau sintetici. În astfel de sisteme, prezenţa AG poate reduce semnificativ eficienţa procesului Fenton, impunând fie un pretratament de îndepărtare a polifenolilor, fie o creştere a dozelor de reactanţi pentru a compensa efectul inhibitor.

Perspective de viitor:

- Investigarea intervalului 0–2 mg/L AG pentru a identifica precis concentraţia (raportul $AG : Fe^{2+}$) la care are loc tranziţia de la efect potenţiator la efect inhibitor.
- Identificarea intermediarilor de reacţie prin HPLC-MS şi evaluarea toxicităţii acestora pe organisme test (Daphnia magna, Vibrio fischeri).
- Determinarea mineralizării prin măsurarea TOC şi COD, pentru a evalua dacă decolorarea corespunde unei degradări complete.
- Testarea pe ape uzate reale din industria textilă, pentru a valida rezultatele în condiţii mai complexe.
- Optimizarea multivariată folosind metodologia suprafeţei de răspuns (RSM) pentru modelarea interacţiunilor dintre parametri.
- Utilizarea variantelor îmbunătăţite ale procesului Fenton (foto-Fenton, electro-Fenton, Fe^0/H_2O_2) pentru a depăşi efectul inhibitor al AG.

Mulțumiri

Acest studiu a fost susținut prin proiectul de cercetare Nr. 010603, Cercetări avansate în chimie computațională și ecologică, identificarea procedurilor tehnologice pentru tratarea, formarea calității și cantității apei, finanțat de ANCD.

Referințe:

1. MATVEECI, V., GONȚA, M., MOCANU, L., DUCA, G., IAMBARȚEV, V. Înlăturarea coloranţilor şi surfactanţilor din apele reziduale textile. Chişinău: CEP USM, 2017, 162 p. ISBN 978-9975-71-980-3.
2. FORGACS, E., CSERHÁTI, T., OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environment International, 2004, vol. 30, nr. 7, pp. 953-971. https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001
3. GLAZE, W. H. Drinking-water treatment with ozone. Environmental Science & Technology, 1987, vol. 21, nr. 3, pp. 224-230. https://doi.org/10.1021/es00157a001
4. PIGNATELLO, J. J., OLIVEROS, E., MACKAY, A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2006, vol. 36, nr. 1, pp. 1-84. https://doi.org/10.1080/10643380500326564
5. PAGSBERG, P., BJERGBAKKE, E., SILLESEN, H. Pulse radiolysis studies of the reaction of hydroxyl radicals with phenol. Journal of Physical Chemistry A, 1997, vol. 101, nr. 33, pp. 5947-5952. https://doi.org/10.1021/jp963795k

6. TABELINI, C. H., PABLO, J. P., AGUIAR, L., AGUIAR, A. Gallic acid influence on azo dyes oxidation by Fenton processes. Environmental Technology, 2021, 10 p. https://doi.org/10.1080/09593330.2021.1909652
7. MARSON, E., VINÍCIUS, A., GONÇALVES, B., OSWALDO, G. Degradation of Direct Red 81 mediated by Fenton reactions: multivariate optimization, effect of chloride and sulfate, and acute ecotoxicity assessment. Environmental Science and Pollution Research, 2017, vol. 24, nr. 7, pp. 6185-6194. https://doi.org/10.1007/s11356-016-6977-6
8. GUIMARÃES, R., GUEDES, M., NOGUEIRA, R. A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes. Journal of Environmental Management, 2012, vol. 110, pp. 39-45. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.04.051
9. BUXTON, G. V., GREENSTOCK, C. L., HELMAN, W. P., ROSS, A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/•O^-) in aqueous solution. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1988, vol. 17, nr. 2, pp. 513-886. https://doi.org/10.1063/1.555805
10. LE, T. X. H., NGUYEN, T. V., YACOUBA, Z. A., et al. Toxicity removal assessments related to degradation pathways of azo dyes: Toward an optimization of Electro-Fenton treatment. Chemosphere, 2016, vol. 161, pp. 308-318. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.108

Date despre autori:



Larisa MOCANU, doctor în științe chimice, cercetător ştiinţific superior, Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova. LCȘ Chimie fizică și cuantică.
e-mail: larisa.mocanu@usm.md, lmdordea@gmail.com
ORCID: 0000-0003-3306-5292



Maria GONŢA, doctor habilitat în chimie, profesor universitar, Universitatea de Stat din Moldova.
e-mail: maria.gonta@usm.md, mvgonta@yahoo.com
ORCID:0000-0003-3476-0967



Rafaela PLEȘCA, studentă, anul III, Facultatea de Chimie şi Tehnologie Chimică, Universitatea de Stat din Moldova.
e-mail: rafi19842003@gmail.com
ORCID: 0009-0006-8032-2138