STABILIREA LEGITĂȚILOR DE DEGRADARE CHIMICĂ A COLORANTULUI ALBASTRU ACTIV

Maria LUTENCO, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică

It was studied the natural waters self-purification capacity in the presence of antraquinone dye RB4, copper (II) ions and hydrogen peroxide, that takes place only in catalytic way. For studying the self-purification process in the same conditions as in natural waters, it were added some compounds such as ammonium, oxalate and humate ions in the model systems. It was demonstrated that the ammonium ions catalyses the oxidation process, while the oxalates and humates inhibit it.

Apele naturale reprezintă un component valoros al mediului natural [1]. În prezent, acestea suferă tot mai mult datorită activității umane. Unul dintre cei mai mari generatori de poluanți reprezintă industria textilă care deversează în mediul ambiant cantități uriașe de ape reziduale cu un grad înalt de poluare cu coloranți organici persistenți. Literatura de specialitate oferă mai multe rezultate ale cercetărilor ce țin de eliminarea coloranților din apele reziduale textile [2] şi atestă lipsa datelor despre capacitatea de autopurificare a sistemelor acvatice naturale în prezența acestora.

Pentru a elucida specificul proceselor redox de autopurificare a apelor naturale poluate cu coloranți, a fost inițiată respectiva cercetare, unde s-a investigat degradarea chimică a colorantului albastru activ. Studiile proceselor de oxidare a colorantului albastru activ au fost efectuate la pH-ul ≈ 5,5. Procesul de oxidare a fost urmărit spectrofotometric, după consumul de colorant, la lungimea de undă λ=602 nm (ε_{exp} = $1{,}24 \cdot 10^4$ l/mol·cm). Legitățile cinetice au fost stabilite după metoda vitezelor inițiale.

Ținând cont de faptul că valoarea medie a pH-ului apelor naturale este egală cu 7 unități, inițial au fost modelate sisteme cu această valoare de pH. S-a dovedit că în aceste condiții de pH, oxidarea colorantului nu se produce, chiar dacă concentrațiile oxidantului (H_2O_2) şi ale catalizatorului (Cu(II)) au fost mărite cu 3-4 ordine (10^{-4}-10^{-3} M) față de cele caracteristice sistemelor acvatice naturale (10^{-7}-10^{-6} M). S-a presupus că inhibarea procesului catalitic se produce ca rezultat al legării ionilor de Cu(II) în compuşi complecşi cu colorantul. Pentru confirmarea ipotezei, s-a cercetat cu aplicarea metodei seriei izomolare [3] formarea acestor complecşi. Rezultatele

au demonstrat că la valoarea pH-ului ≈ 7, colorantul nu formează compuşi complecşi cu ionii de Cu(II). A fost formulată o a doua ipoteză că, datorită prezenţei în compoziţie a inelelor aromatice condensate, este nevoie de un potenţial de oxidare înalt pentru a transforma această substanţă. Potenţialul redox al cuplului Cu^{2+}/Cu^{+} in condiţiile de mediu neutru (caracteristic apelor naturale) constituie -0,36 V. Deci, ionii de Cu(II) au putere de oxidare insuficientă, respectiv, ei nu realizează oxidarea substratului, astfel nu sunt generaţi ionii de Cu(I) necesari activării O_2 şi H_2O_2. Odată cu micşorarea pH-ului, se măreşte potenţialul cuplului Cu^{2+}/Cu^{+} şi la pH-ul 5,5, valoarea constituie +0,16 V, respectiv, în aceste condiţii se asigură procesul de oxidare.

Urmărind dependenţa vitezei de oxidare a colorantului în funcţie de propria concentraţie (Fig.1), am dedus că viteza procesului descreşte odată cu creşterea propriei concentraţii. Descreşterea înregistrată nu este rezultatul legării ionilor de Cu(II) în compuşi catalitic inactivi, deoarece cercetările preliminare au infirmat formarea compuşilor complecşi. O explicaţie ipotetică ar fi că la aceste concentraţii este depăşită puterea oxidantă a sistemului.

Studiul procesului de oxidare în sistemul *CAA–O_2–H_2O_2–Cu(II)* a demonstrat că vitezele reacţiilor de oxidare ale colorantului albastru activ în condiţii aerobe, catalizate Cu(II) sunt direct proporţionale cu concentraţiile oxidantului şi catalizatorului şi invers cu cele ale substratului.

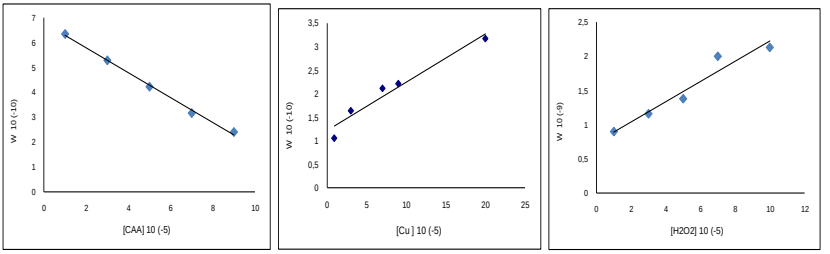


Fig.1. Viteza inițială a procesului de oxidare a colorantului albastru activ $[H_2O_2] = 7 \cdot 10^{-4}$M; $[Cu^{2+}] = 2{,}5 \cdot 10^{-5}$M; $[H_2O_2] = 7 \cdot 10^{-4}$M; pH≈5,5, t°=25°C

Considerând datele experimentale, a fost propusă relaţia pentru viteza iniţială a reacţiei de oxidare catalitică:

$$W = 9{,}37 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{[Cu(II)]^{0,4}\,[H_2O_2]^{0,4}}{[AA]^{0,4}}$$

La introducerea în sistemul *CAA–O_2–H_2O_2–Cu(II)* a 4-nitrozo-N,N-dimetilanilinei (PNDMA), acceptor de radicali OH, s-a înregistrat consumul acestui reactant, fapt ce atestă prezența radicalilor OH în sistemul cercetat, astfel oxidarea se produce după mecanismul radicalic.

În scopul apropierii procesului de autopurificare modelat la condițiile apelor naturale, în sistemul modelat cu compoziția *AA-O_2-H_2O_2-Cu(II)* s-au adăugat humiat de sodiu, sare de amoniu şi acid oxalic în concentrații aproximative cu cele din sistemele acvatice. Rezultatele experimentale au demonstrat că viteza maximă de degradare este atestată la raportul Me : Lig = 1:2 şi în prezența ionilor NH_4^+ ea creşte de 1,2 ori, ionii $C_2O_4^{2-}$ conduc la o micşorare de 5,7 ori şi nu se modifică în prezența humiatului de sodiu.

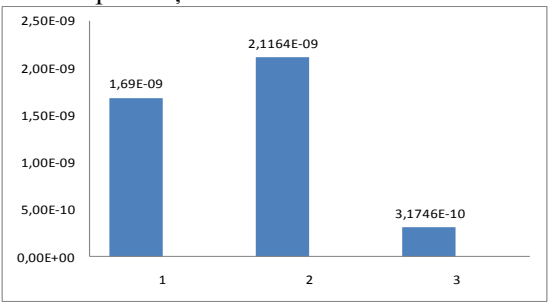


Fig.2. Valorile vitezelor inițiale ale procesului de oxidare a colorantului AA la raportul de concentrații Me:Lig = 1:2
sistemul 1 − AA-O_2-H_2O_2-Cu(II)-AH
sistemul 2 − AA-O_2-H_2O_2-Cu(II)-NH_4^+
sistemul 3 − AA-O_2-H_2O_2-Cu(II)-$C_2O_4^{2-}$

Pentru sistemul *AA-O_2-H_2O_2-Cu(II)-NH_4^+*, viteza de oxidare a crescut, deoarece s-a mărit potențialul redox al cuplului Cu^{2+}/Cu^+, datorită complexării ionilor cu liganzii de amoniu. La adăugarea în sistem a ionilor oxalat, rezultă compuşi complecşi ce micşorează potențialul redox al perechii Cu^{2+}/Cu^+, respectiv, procesul de oxidare a încetinit, iar substanțele humice nu afectează în niciun fel capacitatea de oxidare a ionilor de cupru(II).

Investigațiile au relevat că în condițiile de Ph ale apelor naturale, 6,5-8,5, degradarea colorantului prin procese redox catalitice decurge lent. Componentele cu proprietăți de ligand din apele naturale afectează diferit viteza procesului de oxidare: o măresc ionii NH_4^+, o

diminuează ionii $C_2O_4^{2-}$ şi nu o modifică substanţele humice. În sistemele acvatice naturale, diminuarea concentraţiei colorantului se produce doar prin procese de oxidare cu radicalii OH. În scopul prevenirii impactului negativ al coloranţilor antrachinonici asupra apelor naturale, se recomandă deversarea în cursurile de apă de suprafaţă a unor volume de ape reziduale, care nu ar conduce la o depăşire a conţinutului acestora peste ordinul 10^{-5} M.

Referinţe:

1. DUCA, Gh., SKURLATOV, Iu., MISITI, A., MACOVEANU, M., SURPĂŢEANU, M. *Chimia ecologică.* Chişinău: CE USM, 2003, p.151-159.
2. PATRICIA, A., CARNEIRO, F., FUGIVARA, Cecilio S., NOGUEIRA, Raquel F.P., BORALLE, Nivaldo, ZANONI, Maria V.B., A Comparative Study on Chemical and Electrochemical Degradation of Reactive Blue 4 Dye. In: *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2003, vol. 21, no.1, p.49-67.

Recomandat
Elena BUNDUCHI, dr., conf. univ.