STUDIUL LEGITĂȚILOR CINETICE DE TRANSFORMARE A ACIDULUI GALIC PRIN APLICAREA PROCESELOR DE OXIDARE AVANSATĂ ÎN SISTEME MODEL

STUDY OF KINETICS OF TRANSFORMATION OF GALLIRIC ACID USING POSSIBLE OXIDATION PROCESSES IN MODEL SYSTEMS

CZU: 547.587.26:542.943:66.094.3 **https://doi.org/10.59295/spd2024n.88**

Larisa MOCANU,
ORCID: 0000-0003-3306-5292
e-mail: lmdordea@gmail.com
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova,
Maria GONȚA,
ORCID: 0000-0003-3476-0967
e-mail: mvgonta@yahoo.com
Universitatea de Stat din Moldova
Gheorghe DUCA,
ORCID: 0000-0001-7265-6293
e-mail: gduca@gmail.com
Institutul de Chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Summary. *Gallic acid is a naturally occurring phenolic compound. Due to its persistence and potential toxicity, presents environmental challenges. Removal of gallic acid from wastewater, allows recycling and reuse of water in various industrial processes, reducing water consumption and contributing to sustainable practices. As a result, the removal of gallic acid from aqueous model solutions was studied by applying (AOPs): AG/Fenton, AG/Fenton/UV, AG/TiO_2/H_2O_2/UV according to different physicochemical parameters. AOPs have emerged as promising techniques due to their ability to generate highly reactive hydroxyl radicals, initiating the oxidation of GA and leading to its degradation. Based on the results obtained the kinetics degradation of GA (25 mg/L) can be described by pseudo-first-order kinetics. By comparison, it was identified that Fenton reactions offer efficient means for the oxidation of GA, leading to its degradation (50%) and mineralization (30%) after 5 min of reaction. Thus, the best initial operating conditions, for practical purposes, are $[H_2O_2] = 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, $[Fe^{2+}] = 1 \cdot 10^{-5}$ mol/L, and pH value 3.0. It was found that the conversion kinetics of GA is carried out at the rate constant ($k_{avg.}$) is $5.7 \cdot 10^{-3}$ s^{-1}, the reaction rate ($\Delta c/\Delta t_{avg.}$) is $6.7 \cdot 10^{-7}$ mol/Ls^{-1} during 118 s ($\tau_{1/2}$). During the oxidation of GA by Fenton reactions, various intermediate and byproducts are formed, including: hydroxylation products resulting from the attack of hydroxyl radicals on the aromatic ring; cleavage products such as formic acid, oxalic acid, and acetic acid; carbon dioxide and water: complete mineralization of GA to harmless byproducts, indicating the complete oxidation of the organic substrate.*

Keywords: *gallic acid, degradation kinetics, advanced oxidation, natural polyphenols, model systems.*

Cuvinte-cheie: *acid galic, cinetică de degradare, oxidare avansată, polifenoli naturali, sisteme model.*

INTRODUCERE

Republica Moldova este o țară preponderent agrară, unde se dezvoltă cu succes industria alimentară care, pe lângă avantajele economice, generează ape uzate cu conținut mărit de poluanți greu biodegradabili. Una dintre categoriile de poluanți care interesează comunitatea academică locală sunt polifenolii naturali. Prezența compușilor fenolici, inclusiv a acidului galic, poate afecta negativ calitatea apei naturale, făcând-o improprie pentru utilizarea în agricultură, recreere sau ca sursă de apă potabilă [1].

Acidul galic (acid 3,4,5-trihidroxibenzoic) este un compus fenolic prezent în diverse surse naturale și industriale, inclusiv în apele reziduale. El este prezent în diferite plante și produse derivate din acestea, cum ar fi fructele și legumele, ceaiurile, berea, vinul și diverse extracte vegetale. Cea mai mare concentrație de acid galic (AG) se găsește în legume (0,6-27,0 mg/g), în infuzie de ceaiul alb, verde și negru (0,7-4,98 mg/mL), în vinuri și derivate a acestuia (0,6-4,0 mg/mL), în fructe (0,6-4,67 mg/g) și suc de fructe (0,1-0,45 mg/mL), în bere (0,07-0,11 mg/mL) etc [2]. Deoarece, pe plan local activează fabrici de prelucrare a strugurilor și derivate din acestea, de producere a berii, de procesare a legumelor și fructelor, de fabricare a unor produse farmaceutice și cosmetice, concentrația acidului galic în mediul înconjurător se estimează a fi mai mare decât prevede legislația UE, unde concentrația maximă admisibilă este între 0,001 si 1,0 mg/L [1].

În baza studiilor literare [3], s-a constatat că concentrația acidului galic în apele reziduale poate varia semnificativ în funcție de sursa și tipul de industrie agroindustrială implicată pe de-o parte, iar pe de altă parte, deoarece acidul galic are biodisponibilitate scăzută în organismul uman, cam 70% este evacuat prin urină. Astfel, acidul galic ajunge în apele naturale pe două căi: din apele reziduale industriale și comunale. În acest context, monitorizarea constantă a acestui component în mediul natural este o sursă valoroasă de informații privind poluarea antropică.

Îndepărtarea acidului galic din apele reziduale este importantă deoarece s-a demonstrat că excesul de acid galic în apele naturale schimbă compoziția apei prin intensificarea colorației și mirosului, poate fi toxic pentru organismele acvatice, afectând peștii, algele și alte forme de viață acvatică, reduce nivelul de oxigen ceea ce poate duce la eutrofizare și afectează biodiversitatea [4]. Expunerea constantă la acidul galic prin apa contaminată poate avea efecte negative asupra sănătății umane, inclusiv iritații ale pielii și ale mucoaselor, iar la concentrații mai mari duce la potențiale efecte toxice sistemice. La fel, în timpul procesului de clorinare a apei potabile se formează subproduse cu caracter cancerigen, precum tricloroetanii și acizii cloroacetici [5].

Prin urmare, îndepărtarea contaminanților fenolici din apele reziduale, inclusiv a acidului galic, permite reciclarea și reutilizarea apei în diverse procese industriale, reducând consumul de apă și contribuind la practici sustenabile [4]. Metodele utilizate pentru îndepărtarea acidului galic din apele reziduale includ procese fizico-chimice cum ar fi adsorbția pe cărbune activ, oxidarea avansată, și procese biologice cum ar fi biodegradarea prin microorganisme specializate. Conform structurii chimice, acidul galic conține trei grupări hidroxil (-OH). Prezența a trei astfel de grupări pe nucleul aromatic

este deosebit de importantă pentru activitatea sa antioxidantă ridicată. Grupările hidroxil pot participa la reacții de oxidare-reducere, datorită capacității lor de a dona sau accepta electroni în procese chimice, ceea ce-i conferă activitate antioxidantă ridicată [6]. Ca urmare, s-a studiat reducerea acidului galic din soluții model apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată (AOPs): AG/Fenton, AG/Fenton/UV, AG/TiO_2/H_2O_2/UV în funcție de diferiți parametri fizico-chimici.

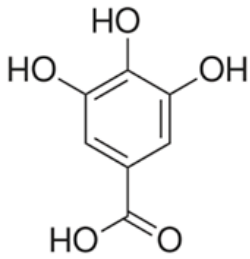
MATERIALE ȘI METODE

Cercetările au fost efectuate în cadrul Laboratorului de Cercetări Științifice „*Chimie fizică și cuantică*”, Institutul de Chimie al Universității de Stat din Moldova.

Toate substanțele utilizate în lucrarea de față au fost chimic pure. Acidul galic sub formă de pulbere, cu specificațiile prezentate în Tabelul 1, a fost furnizat de către Sigma-Aldrich [7]. În calitate de catalizatori s-a folosit sarea Mohr $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, 99% (Ecochimie) și dioxidul de titan sub formă de nanoparticule (Sigma-Aldrich, Germania), peroxidul de hidrogen, 30% (Sigma-Aldrich, Germania) s-a utilizat în calitate de oxidant. pH-ul s-a ajustat cu soluție de acid sulfuric concentrat (H_2SO_4, 5M, Acros) și hidroxid de sodiu (NaOH, 1M, (Sigma-Aldrich, Germania).

Soluțiile de lucru cu o concentrație de acid galic 1000 mg/L au fost preparate zilnic. Concentrațiile de lucru au fost mai mari decât valorile tipice găsite în efluenții reziduali, în vederea obținerii cineticii mai lente și pentru a facilita urmărirea degradării compușilor țintă. Pentru a mări solubilitatea acidului galic s-a adăugat metanol (99%). Toate soluțiile au fost preparate pe bază de apă distilată.

Tabelul 1. Structura chimică, specificațiile și valorile pKa a acidului galic

 **Formula moleculară**	**Structura chimică**	$C_7H_6O_5$
	Masa moleculară	170,12 g/mol
	Stare	Solidă
	Solubil în apă	1,19 g/100 mL
	Solubil în alcool	1:10
	(pKa)	-COOH: 4,5, -OH: 10,0

Metode de analiză. Spectrofotometria a fost aplicată pentru determinările calitative și cantitative a acidului galic prezent în soluțiile modelate: concentrația polifenolului (C_t) și CCO_t conform metodicelor [8,9] prin extragerea probelor alicote din reactor la intervale selectate de timp : 1, 2, 5, 10, 30, 60 min.

Concentrația remanentă a poluanților organici (CCO) măsurată prin $A_{600\ nm}$ = f(CCO) a fost determinată din curba de calibrare, conform ecuației dreptei: y = 0,0016 x

+ 0,003, unde coeficientul de regresie este $r^2 = 0,9998$. În conformitate cu legea Lambert-Beer, concentrațiile se înscriu pe o dreaptă în intervalul de concentrație de la 1 până la 200 mg/L. În baza valorilor CCO_t obținute practic, s-a calculat gradul de oxidare și de mineralizare, conform relației 1:

$$Oxid/min\ (\%) = \frac{(CCO_0 - CCO_t)}{CCO_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

unde CCO_0 este valorarea CCO_0 la timpul 0, iar CCO_t este valoarea CCO la timpul t (min).

Concentrația remanentă a substratului (AG) măsurată prin $A_{267\ nm} = f(C)$ a fost determinată din curba de etalonare, conform ecuației dreptei: $y = 0,0016x + 0,003$, unde coeficientul de regresie este $r^2 = 0,9998$. În conformitate cu legea Lambert-Beer, concentrațiile se înscriu pe o dreaptă în intervalul de concentrație de la 1 până la 50 mg/L. Pentru determinarea ordinilor parțiale de reacție și a constantei de viteză s-a folosit metoda izolării, prin variația succesivă a concentrațiilor inițiale a unui reactant și menținerea constantă a concentrațiilor celorlalți reactanți, conform ecuației $Log(W) = log(k) + nLog([C_0])$. Din regresia lineară $Log(W) = f(Log[C_0])$ se calculează k și n. Performanța de degradare a fost calculată conform relației 2:

$$P\ (\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100\% \quad (2)$$

unde C_0 este concentrația la timpul 0, iar C_t este valoarea la timpul t (min).

REZULTATE ȘI DISCUȚII

Rezultatele științifice obținute prezintă studiul legităților cinetice a proceselor de oxidare avansată a acidului galic din soluție apoasă prin oxidare catalitică omogenă: a) fără surse de energie AG/H_2O_2/Fe^{2+} (reagentul Fenton) și b) cu surse de energie (radiații UV ($\lambda = 254$)) în sistemele AG/H_2O_2/Fe^{2+}/UV; oxidare catalitică eterogenă AG/TiO_2/H_2O_2/UV. Procesele de oxidare avansată a polifenolului natural AG au fost studiate în funcție de diferiți parametri fizico-chimici, cum ar fi: timpul de reacție, valoarea pH-ului, concentrația oxidantului (H_2O_2), a catalizatorului (ioni Fe^{2+} și TiO_2). Concentrația de lucru a fost de 25 mg/L.

Este cunoscut că cinetica de reacție poate fi influențată de factori precum pH-ul, temperatura, concentrația agenților oxidanți și prezența catalizatorilor. Astfel, s-a studiat degradarea acidului galic din soluțiile apoase prin aplicarea proceselor de oxidare avansată (AOPs) și a fost estimată cinetica procesului catalitic și fotocatalitic (vitezele de reacție ($\Delta c/\Delta t$, $molL^{-1}s^{-1}$), determinarea constantelor de viteză (k, s^{-1}), timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) și a mecanismelor de oxidare. Rezultatele proceselor catalitice au fost monitorizate după variația concentrației polifenolilor și după valorile CCO în funcție de parametrii fizico-chimici de mai sus.

Mediul de desfășurare a reacțiilor catalitice (pH-ul) are un rol important în determinarea eficienței de degradare/mineralizare a acidului galic prin AOPs. În ca-

zul de față, pKa acidului galic este 4,0; astfel, se poate aștepta ca la pH 2,0 și 3,0 o fracțiune semnificativă a substanței organice să nu fie disociată, iar rata de degradare globală să fie lentă [10]. Pentru sistemele din acest studiu, s-a stabilit că pH-ul optim pentru degradarea acidului galic este de 3,0 pentru oxidarea omogenă și 4,0 pentru oxidarea eterogenă. Soluția de acid galic studiată, la concentrațiile de lucru (25 mg/L) are pH-ul 3,0-3,2, ceea ce este convenabil din punct de vedere economic, deoarece nu este necesară ajustarea pH-ului pe de-o parte, iar pe de altă parte, în acest interval ionii de fier nu hidrolizează.

Concentrația de oxidanți, cum ar fi peroxidul de hidrogen (H_2O_2), influențează semnificativ eficiența de degradare/mineralizare a acidului galic. Concentrațiile mai mari de oxidanți au ca rezultat, de obicei, viteze de reacție mai rapide și o degradare mai extinsă, însă la oxidarea omogenă a 50 mg/L de acid galic, pe măsură ce concentrația oxidantului crește de la $1 \cdot 10^{-4}$ până la $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L, viteza medie de reacție ($\Delta c/\Delta t$) se majorează de la 6,46 până la $6,7 \cdot 10^{-7}$ mol/Ls^{-1}. Constanta medie de viteza și timpul de înjumătățire este de 0,00359 s^{-1} și 193 s pentru concentrația oxidantului de $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L și, odată cu mărirea concentrației oxidantului, constanta de viteza scade până la 0,0021 s^{-1}. Respectiv, și timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) este mai mare, de 319 s. Astfel, concentrațiile excesive de oxidanți, pe de-o parte încetinesc cinetica de degradare/mineralizare, iar pe de altă parte pot duce la formarea de subproduse nocive și cresc costurile de operare.

Adăugarea de catalizatori, cum ar fi metale de tranziție (de exemplu, fier, cupru) sau materiale semiconductoare (de exemplu, TiO_2, ZnO etc.), poate îmbunătăți degradarea acidului galic prin promovarea generării de radicali hidroxil sau facilitarea căilor specifice de degradare. Catalizatorii pot acționa prin diferite mecanisme, inclusiv reacții de tip Fenton, foto-activare sau procese mediate de suprafață, în funcție de proprietățile lor chimice și de caracteristicile suprafeței. Astfel, ca rezultat al cercetărilor a fost identificat natura catalizatorului și a fost optimizată concentrația lui, în vederea creșterii eficienței de degradare/mineralizare. În condiții optimizate, la oxidarea a 50 mg/L de acid galic din soluție apoasa cu reagentul Fenton, valorile CCO și concentrația substratului s-au redus cu 50%, iar cinetică de degradare are o viteza de reacție de $6,46 \cdot 10^{-7}$ mol/Ls^{-1} si un timp de înjumătățire de 193 s. La oxidarea eterogenă cu dioxid de titan, gradul de degradare/mineralizare este, în medie, de 30-40%, iar parametrii cinetici au valori mai mici comparativ cu parametrii cinetici rezultați la oxidarea omogenă. Astfel ca în sistemele cu 50 mg/L de acid galic din soluții model AG/TiO_2/H_2O_2, la iradiere cu raze UV-A, AG s-a oxidat cu o viteza de de $3,3 \cdot 10^{-7}$ mol/Ls^{-1} și are un timp de înjumătățire de 400 s.

Concentrația inițială a substratului poate influența pozitiv sau negativ înlăturarea poluantului din soluții apoase, iar în vederea optimizării concentrației inițiale de AG s-a investigat performanța de degradare/mineralizare în intervalul de concentrații de la 25 până la 50 mg/L pentru sistemul model AG/H_2O_2/Fe^{2+} care are cea mai mare rată de înlăturare în cel mai scurt timp de reacție (10 min). Din rezultatele experimentale obținute, s-a calculat viteza și constanta vitezei de reacție în funcție de concentrația inițială a AG.

S-a stabilit că pe măsură ce concentrația AG se mărește de la 25 până la 50 mg/L, constantele medii de viteză a proceselor se micșorează de 2 ori: $k_1 > k_2$ (0,0057, 0,00218 s^{-1}), viteza medie de reacție ($\Delta c/\Delta t_{avg}$) este de $6{,}7 \cdot 10^{-7}$ mol/Ls^{-1}, iar timpul de înjumătățire ($\tau_{1/2}$) este de 118 s și, respectiv, 246 s pentru AG concentrația de 25 mg/L si 50 mg/L. Performanța de degradare este de 50% pentru ambele concentrații, însă, după valorile CCO, pe măsură ce concentrația poluantului se mărește, gradul de oxidare/mineralizare crește de la 30 până la 50%.

Sumarizând rezultatele cercetărilor din lucrarea dată (Tab. 2), polifenolul natural - *acidul galic* - are cel mai mare grad de degradare/mineralizare la oxidarea cu reagentul Fenton, comparativ cu reagentul Fenton/UV și TiO_2/H_2O_2/UV.

Tabelul 2. Îndepărtarea acidului galic din soluții model prin aplicarea (AOPs). Cinetica de degradare/mineralizare a acidului galic în condiții optimizate; t = 10 min, t = 25 ^{0}C, UV = 254 nm

Parametrii fizico-chimici studiați	**Oxidarea Fenton**	**Oxidarea Fenton/UV**	**Oxidarea cu dioxid de titan**
	AG/Fe^{2+}/H_2O_2	**AG/Fe^{2+}/H_2O_2/UV**	**AG/TiO_2/H_2O_2/UV**
pH	3,0	3,0	4,0
$[Fe^{2+}]_0$, mo/L $[TiO_2]_0$, mg/L	0,00001	0,00001	25 mg/L
$[H_2O_2]_0$, mol/L	0,0001	0,0001	0,0001
$\Delta c/\Delta t_{med}$, molL^{-1}s^{-1}	$6{,}7 \cdot 10^{-7}$	$6{,}5 \cdot 10^{-7}$	$3{,}3 \cdot 10^{-7}$
k_{med}, s^{-1}	0,0057	0,00538	0,0047
$\tau_{1/2med}$, s	118	128	400
Degradarea, %	50	45	40

La interacțiunea reagentului Fenton cu acidul galic se formează specii reactive (•OH), care implică în mod obișnuit eliminarea atomilor de hidrogen din grupările hidroxil fenolice, ducând la formarea de radicali intermediari. Reacțiile ulterioare, cum ar fi scindarea inelului benzenic, au ca rezultat fragmentarea moleculei de acid galic în compuși mai mici și mai ușor degradabili. Acidul galic conține mai multe grupări hidroxil, care pot suferi reacții de hidroxilare în anumite condiții. Acest lucru poate duce la formarea de acizi dihidroxibenzoici și acizi trihidroxibenzoici. Datorită efectelor electronice ale grupărilor –COOH și –OH, atacul •OH asupra acidului 2,4-dihidroxibenzoic (2,4-DHBA) poate avea loc în principal în pozițiile C (3) și C (5). Carbonul C (3) este în poziția orto, astfel atacul radicalului •OH pe această poziție ar fi cel mai favorizat.

Orto- sau para dihidroxibenzenul pot reduce ionii Fe^{3+} și pot fi oxidați până la chinone prin două etape de transfer de un electron cu producerea de radicali semichinonici ca intermediari [9].

CONCLUZII

Reacția dintre acidul galic și reactivul Fenton într-un mediu acid are ca rezultat oxidarea acidului galic prin generarea de radicali hidroxil. Aceasta duce la formarea diverșilor intermediari și produși finali de oxidare, în funcție de condițiile specifice de reacție. Procesul implică mai multe etape, inclusiv atacul inițial al radicalilor hidroxil, formarea de chinone și degradarea ulterioară la compuși mai simpli. Natura produșilor finali de oxidare depinde de condițiile de reacție, dar pot include compuși aromatici mai simpli, acizi organici sau chiar mineralizare completă până la dioxid de carbon și apă.

REFERINȚE

1. MOCANU, L., GONTA, M. Removal natural polyphenol from wastewater by advanced oxidation process. In: *The 22nd International Scientific and Practical Conference on Resources of Natural Waters of the Carpathian Region/ Problems of Protection and Rational Use»*, Lviv, May 23–24, 2024, pp. 234-537. УДК 556+504.4] (06) (292.451/454:477).
2. În:http://phenol-explorer.eu/contents/polyphenol/413
3. YANG, K., ZHANG, L., LIAO, P. Impact of gallic acid on gut health: focus on the gut microbiome, immune response, and mechanisms of action. In: *Frontiers in Immuno*logy, 2020, 11. În: http://doi:10.3389/fimmu.2020.580208
4. YUNDONG, WU, KANGGEN, ZH, SHUYU, D., et.al. Recovery of gallic acid from gallic acid processing wastewater. In: *Environmental technology*, 2014, 36, pp. 1-12. În: http://doi:10.1080/09593330.2014.957246
5. LUCAS, M., DIAS, A., BEZERRA, R., PERES, J. Gallic acid photochemical oxidation as a model compound of winery wastewaters. In: *Journal of environmental science and health. Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*, 2008, 43. 1288-95. În: http://doi:10.1080/10934520802177904
6. ABARIKWU, S. O., SIMPLE, G., ONUOHA, S. C., et.al. Evaluation of the protective effects of quercetin and gallic acid against oxidative renal toxicity in rats. In: *Toxicology Reports*, 2020. În: http://doi:10.1016/j.toxrep.2020.07.015
7. În:https://www.sigmaaldrich.com/MD/en/product/sial/27645?icid=sharepdp-clipboard-copy-productdetailpage
8. POLEWSKI, K., KNIAT, S., SLAWINSKA, D. Gallic acid, a natural antioxidant, in aqueous and micellar environment: spectroscopic studies. In: *Curr. Top. Biophys*., 2002, 26, pp. 217-227. În: https://www.researchgate.net/publication/284542596_Gallic_acid_a_natural_antioxidant_in_aqueous_and_micellar_environment_spectroscopic_studies

9. SURPATEANU, M., ZAHARIA, C. Determinarea substanțelor oxidabile din apă. În: *Chimia Mediului: teste de control în laborator și probleme (I), 2013-2014*, pp. 45-46.
10. BADHANI, B., KAKKAR, R. DFT study of structural and electronic properties of gallic acid and its anions in gas phase and in aqueous solution. In: *Structural Chemistry*, 2017, 28. În: http://doi:10.1007/s11224-017-0958-3

NOTĂ. Lucrarea a fost elaborată în cadrul proiectului *„Identificarea Procedeelor Tehnologice de Tratare”, „Formare a Calității și Cantității Apelor și Cercetări Avansate în Chimia Computațională și Ecologică”* cu cifrul 010603.