

CZU: 574.5:542.943

https://doi.org/10.59295/PRTEP2023_12

12. MECANISME DE AUTOPURIFICARE CHIMICĂ A APELOR NATURALE, CU UTILIZAREA TEORIEI PROCESELOR REDOX

¹Elena BUNDUCHII, ²Gheorghe DUCA,

¹Univerdsitatea de Stat din Moldova

²Institutul de chimie, Universitatea de Stat din Moldova

Rezumat. În lucrare sunt descrise mecanismele proceselor redox catalitice ce au loc în apele naturale, esențiale pentru procesele de autopurificare chimică. Se examinează tipurile de mecanisme redox care implică atât compuși cu transfer parțial de sarcină, radicali liberi, cât și reducători, toate întâlnite în apele naturale. Accentul este pus pe procesele redox, catalizate de ionii sau compușii complecși ai metalelor de tranziție, inclusiv cuprul, fierul și manganul. Aceste procese implică principalii agenți oxidativi din apele naturale: oxigenul (O₂), peroxidul de hidrogen (H₂O₂) și radicalii hidroxilici (•OH).

Cuvinte-cheie: autopurificare, oxigen, peroxid de hidrogen, catalizator, redox

MECHANISMS AND KINETICS OF CHEMICAL SELF-PURIFICATION OF NATURAL WATERS, USING THE THEORY OF REDOX PROCESSES

Summary. *The paper describes the mechanisms of catalytic redox processes that take place in natural waters, essential for chemical self-purification processes. The types of redox mechanisms involving both partial charge transfer compounds, free radicals, and reductants, all found in natural waters, are examined. The focus is on redox processes, catalyzed by ions or complex compounds of transition metals, including copper, iron and manganese. These processes involve the main oxidative agents in natural waters: oxygen (O₂), hydrogen peroxide (H₂O₂) and hydroxyl radicals (•OH).*

Keywords: *self-purification, oxygen, hydrogen peroxide, catalyst, redox*

1. INTRODUCERE

Apa, un element esențial al mediului, este vitală atât pentru organismele acvatice, cât și ca resursă naturală în economie. Apele reziduale industriale, agricole și casnice, îmbogățite cu substanțe străine, reprezintă o provocare majoră. Tratarea acestor ape pentru eliminarea poluanților este costisitoare și adesea ineficientă în fața volumelor mari și a compoziției chimice complexe. După tratare, deversarea în cursurile de apă afectează calitatea acestora, conducând la poluare și la scăderea valorii biologice a habitatelor acvatice. În mod natural,

apele se auto-purifică printr-un proces complex, implicând reacții fizice, chimice și biologice, care reduce poluanții la niveluri inofensive pentru ecosisteme. Un rol crucial în acest proces îl au reacțiile chimice redox.

2. ECHIVALENȚI REDOX ȘI CATALIZATORI ÎN APELE NATURALE

Apele naturale sunt caracterizate printr-o compoziție chimică variată, care include specii ce pot dona electroni, având astfel proprietăți de reducători, și specii capabile să preia acești electroni, adică oxidanții. Un component esențial al acestor echivalenți oxidativi în apele naturale este oxigenul molecular, un produs secundar vital al procesului de fotosinteză realizat de organisme fotosintetizatoare:



Deoarece procesul de fotosinteză se află în echilibru cu cel de consum, oxigenul se reduce, ca urmare a adăugării consecutive a 4 electroni, până la apă, în procesul de distrucție oxidativă a substanțelor organice, eliberând energia solară conservată:



Procesele redox multielectronice se desfășoară pe etape, prin transferul la fiecare etapă a câte un electron. Transferul simultan a mai multor electroni, se poate realiza doar în sisteme catalitice cu un grad înalt de sincronizare, la cooperarea a cel puțin doi ioni de metal. Dacă ne referim la procesul de fotosinteză, atunci, în natură, cedarea sau primirea simultană a 4 electroni se realizează doar în anumite sisteme biologice specifice, mai des se întâlnesc procesele de transfer a 1 sau 2 electroni, ca rezultat sunt generate produsele intermediare de reducere ale O_2 [1].

Astfel în rezultatul reducerii mono-electronice a oxigenului până la apă rezultă producții intermediari: *radicalii superoxid* ($\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^\cdot$), *radicalii hidroxil* ($^\cdot\text{OH}$) și *molecula stabilă* H_2O_2 :

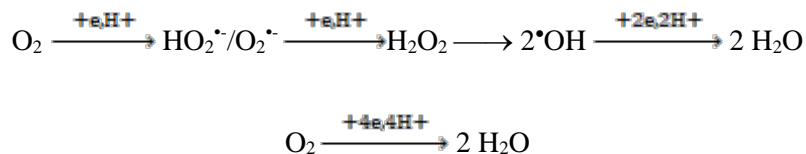


Fig. 1. Reducerea oxigenului până la apă [1]

Deci, în apele naturale, pe lângă oxigen, coexistă și alte specii cu proprietăți oxidante, produsele de reducere ale acestuia. Prin măsurări cantitative, concentrațiile acestor particule au fost evaluate în următoarele intervale: $[\text{O}_2] = 10^{-14}$ - 10^{-12} M, $[\text{HO}_2^\cdot/\text{O}_2^\cdot] = 10^{-8}$ - 10^{-9} M, $[\text{OH}^\cdot] = 10^{-17}$ - 10^{-15} M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-6}$ - 10^{-5} M [2-5].

Speciile chimice capabile să cedeze electroni și să se implice în procesele redox din apele naturale le constituie diferite substanțe organice, cantitatea cărora în apele naturale este estimată la valoarea $\leq 0,1$ mg/L.

Echivalenții reducători pot fi grupați în două categorii [1]:

- **substanțele autohtone**, produsele metabolismului și descompunerii hidrobionților (*aminoacizi, alcooli, hidrați de carbon, acizi organici, tioli* etc);

- **substanțele alohtone**, substanțe ce pătrund în mediul acvatic natural cu apele de șiroire/pluviale, precipitațiile atmosferice sau cu apele uzate, sunt reprezentate, în special, de către substanțele străine hidrobionților, compuși care nu pot fi antrenați în ciclul metabolic (*pesticide, produse petroliere, detergenți, tioli* etc.).

E de menționat și faptul că procesele redox nu întotdeauna se realizează doar prin parteneriatul dintre oxidant și reducător. Multe dintre acestea, pentru a avea loc, au nevoie de un intermediar, *catalizatorul*. Dintre metalele de tranziție prezente în apele naturale, calitatea de catalizator o pot manifesta ionii și compușii a 3 metale: fier, cupru și mangan. Doar aceste metale ating, în apele naturale, conținuturi de ordinul concentrațiilor catalitice, de exemplu $[\text{Fe}]_{\text{tot}} = 10^{-6}-10^{-5}$ M; $[\text{Cu}]_{\text{tot}} = 10^{-8}-10^{-7}$ M; $[\text{Mn}]_{\text{tot}} = 10^{-9}-10^{-8}$ M [1].

Activarea echivalenților oxidativi din apele naturale

Rezerva totală de echivalenți oxidativi în apele naturale este însumată de concentrația oxigenului dizolvat, deoarece fluxul de echivalenți oxidativi și reducători în biosferă este echilibrat în procesul de fotosinteză și consum al oxigenului. Oxigenul, fiind o rezervă oxidantă o poate elibera doar în anumite condiții: în prezența catalizatorilor (ionii metalelor de tranziție cu gradul de oxidare minim, M^+), a particulelor excitate electronic (sensibilizatori) și a compușilor cu valență nesaturată (radicali liberi) [1, 2]. Comportamentul dat este determinat de particularitățile structurii electronice a oxigenului, în condiții obișnuite structura electronică a O_2 este de tip triplet.

Cu particulele excitate S^* oxigenul molecular interacționează generând forme chimic active, așa ca oxigenul singlet (1O_2) și radicalul superoxid ($O_2^{\cdot-}$) [1]:



Oxigenul molecular poate interacționa cu radicali organici, formând specii active chimic de tipul peroxoradicali [1]:



În cazul ionilor de metale, O_2 poate reacționa doar cu ionii cu grade de oxidare minime. Această interacțiune generează două tipuri de complecși: cu transferul parțial de sarcină a unui electron și cu transferul parțial de sarcină a doi electroni. În primul caz produsul de interacțiune este de tip *superoxidic* (MeO_2^+)_n, în cel de al doilea de tip *peroxidic* (MeO_2^+)_n.

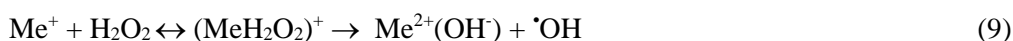
Ca rezultat în procesele de oxidare catalitică oxigenul se reduce cu formarea de H_2O_2 , o formă moleculară a echivalenților oxidativi în apele naturale [1, 2]:



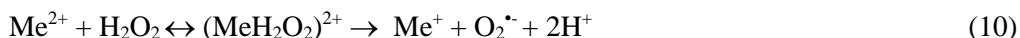
Ecuția sumară a procesului de oxidare:



Spre deosebire de oxigenul molecular, molecula de peroxid de hidrogen, datorită orbitalului de antilegătură vacant, poate accepta electroni (1 sau 2), în asemenea situație H_2O_2 se comportă ca *oxidant* și se reduce cu formarea de radicali $\cdot OH$ [1, 2]:



Totodată, având și proprietăți de ligand, H_2O_2 poate interacționa cu metalele și ca *reducător*. Produsul de oxidare care se formează în acest caz este radicalul superoxid, $O_2^{\cdot -}$ [1, 2]:



3. MECANISME TIPICE ALE PROCESULUI REDOX CU PARTICIPAREA OXIGENULUI ȘI A PEROXIDULUI DE HIDROGEN ÎN SISTEMELE ACVATICE NATURALE

O etapă importantă în procesele catalitice de oxidare ale diferitelor substanțe cu oxigenul molecular și peroxidul de hidrogen este reducerea ionilor metalelor cu valență variabilă, pentru ca aceștia, ulterior, să poată fi antrenați în procesele de activare ale O_2 și H_2O_2 . Reducerea formei oxidate a metalului poate fi realizată de donori de electroni cu și fără proprietăți de ligand.

Atunci când reducătorii dețin proprietăți de ligand, interacțiunea cu metalul în forma oxidată se produce cu formarea complexilor cu transfer parțial de sarcină, care generează forma redusă a ionului de metal fie ca urmare a descompunerii complexului, fie ca rezultat al interacțiunii cu o altă particulă oxidantă cum este, de exemplu, ionul de metal cu gradul de oxidare maximal [1, 2]:



În lipsa proprietăților de ligand ale donatorului de electroni, procesul de reducere va decurge conform următoarei reacții [1, 2]:



În general, cercetările cu referire la mecanismele proceselor redox-catalitice cu participarea ionilor cu valență variabilă, a oxigenului și a peroxidului de hidrogen au demonstrat că acestea pot fi *de tip ciclic*, *de tip activat* și *radical-înlănțuit*. Investigațiile realizate cu referire la procesele redox din apele naturale au relevat că în sistemele acvatice naturale echivalenții redox și catalizatorii sunt antrenați mai des în procesele de tip activat și radical-înlănțuite [1, 2].

Mecanismul activat

În mecanismul activat speciile cu proprietăți oxidante sunt complexii metal-oxigenați și metal-peroxidici, totodată, în aceste procese redox nu sunt generați specii active, așa ca radicalii liberi.

Compușii sulfului, tiolii, sunt cunoscuți ca substanțe cu proprietăți de reducători și de liganzi în compoziția apelor naturale. Pentru mai multe substanțe din acest grup (*glutathionul*, *tioureea*, *cisteina*, *acidul tioglicolic*) a fost stabilit că în condițiile apelor naturale, aceștia se vor oxida după mecanismul activat [4, 6, 7], cu implicarea următoarelor etape:

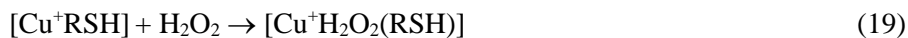
- *reducerea formei oxidate a metalului de către tiol:*



- *formarea compuşilor complecși cu ionul de metal în forma redusă:*



- *formarea complecșilor metal-oxigenați și metal-peroxidici:*



- *oxidarea tiolilor:*



Din mecanismul prezentat mai sus se poate deduce că procesul de oxidare al tiolilor cu oxigenul molecular implică participarea cooperantă a doi ioni de metal, iar oxidantul se reduce până la apă fără a forma ca produs intermediar H_2O_2 . În procesul cu implicarea peroxidului de hidrogen este antrenat doar un ion de metal și sunt oxidați complecșii care nu pot fi oxidați de către oxigen, cei cu raportul molar 1:1.

Mecanismul radicalic în lanț

Procesele redox în care sunt generați radicali liberi, în special hidroxil, se desfășoară după mecanism de tip radicalic în lanț.

În aceste procese radicalii $\cdot\text{OH}$ sunt generați pe 2 căi:

a) dacă substanța reducătoare are proprietăți de ligand (*acidul tartric, dihidroxifumaric, ascorbic etc.*), atunci la interacțiunea cu metalul în stare oxidată se va forma un compus cu transfer parțial de sarcină (MeDH^+), în compoziția căruia proprietățile de reducător ale ionilor cu grad de oxidare maxim se intensifică, astfel că aceștia pot realiza reducerea H_2O_2 până la radicalii $\cdot\text{OH}$, menținându-și gradul de oxidare maximal [1-3].

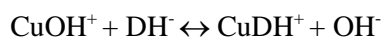
b) dacă reducătorii nu au proprietăți de ligand (*hidrochinona, acidul glioxilic*), radicalii hidroxil vor fi generați din reacția de oxidare a moleculelor de apă cu particula CuO^+ [1, 5].

Mecanismul radicalic în lanț

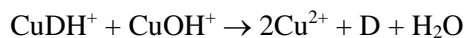
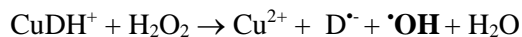
a) pentru reducătorul

cu proprietăți de ligand

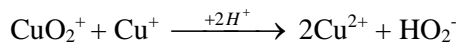
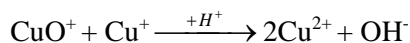
inițiere



propagarea lanțului



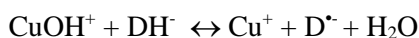
întreruperea lanțului



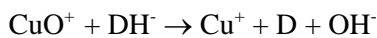
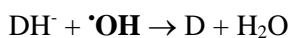
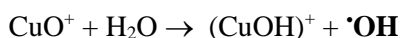
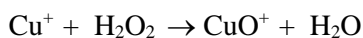
b) pentru reducătorul

fără proprietăți de ligand

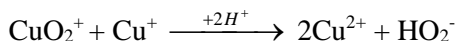
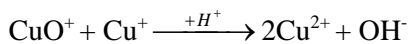
inițiere



propagarea lanțului



întreruperea lanțului

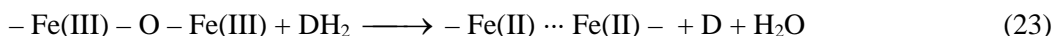
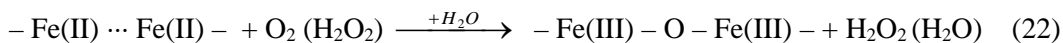


Deci, în cazul reducătorilor fără proprietăți de ligand, procesul de reducere catalitică a H_2O_2 poate avea loc în mod diferit:

- la concentrații mici reducătorii nu vor interfera esențial procesul de inițiere a radicalilor $\cdot\text{OH}$ deoarece particula CuO^+ va oxida mai intens moleculele de apă și mai puțin se va consuma la oxidarea DH_2 ;

- la concentrații mari, reducătorii vor acționa ca inhibitori, captând particula CuO^+ , precursorul radicalilor $\cdot\text{OH}$.

Spre deosebire de ionii de cupru, cei de fier participă în reacțiile cu transferul doar a 2 electroni, respectiv atât descompunerea peroxidului de hidrogen, cât și oxidarea reducătorilor, nu este însoțită de formarea radicalilor liberi [1]:



Comparând activitatea catalitică a metalelor de tranziție, s-a constatat că la valorile pH-ului caracteristic apelor naturale, ionii de fier prezintă activitate catalitică mai joasă decât ionii de cupru.

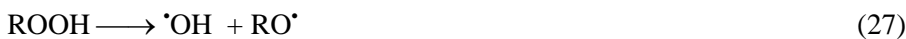
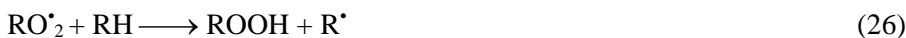
Circuitul H_2O_2 în bazinele acvatice este strâns legat de circuitul radicalilor $\cdot\text{OH}$, cele mai reactive particule din ciclul biogeochimic al oxigenului și cu impact important în procesul de autopurificare. Astfel, în apele naturale, pe lângă procesele de oxidare cu participarea O_2 și H_2O_2 , decurg și procese de oxidare susținute de radicalii $\cdot\text{OH}$.

Radicalii secundari rezultați de la interacțiunea particulelor $\cdot\text{OH}$ cu reducătorii, fie mențin, fie distrug lanțurile de oxidare cu radicalii $\cdot\text{OH}$. Susținerea proceselor cu participarea radicalilor $\cdot\text{OH}$ se datorează regenerării speciilor reactive [1, 2]:

inițiere



propagarea lanțului

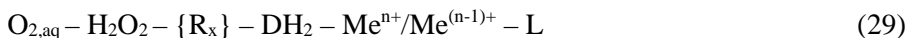


întreruperea lanțului



Cercetările din domeniu au relevat că legitățile obținute pentru procesele redox cu participarea O_2 și H_2O_2 pot fi extrapolate și pentru descrierea proceselor redox cu participarea altor oxidanți care pot rezulta din procesele chimico-biologice din interiorul sistemului acvatic sau se pot conține în deversările antropogene [1].

Însumând cele prezentate mai sus rezultă că compoziția chimică a componentei abiotice a apelor naturale ca sistem de reacție redox poate fi prezentată astfel:



unde: $O_{2,aq}$ – oxigen molecular; H_2O_2 – peroxid de hidrogen; R_x – radicali liberi; DH_2 – substraturi; $Me^{n+}/Me^{(n-1)+}$ – ioni ai metalelor de tranziție în stare oxidată și redusă; L – liganzi.

Oxigenul, peroxidul de hidrogen, ionii și complexii metalelor de tranziție, substanțele reducătoare de natură autohtonă și alohtonă, radiația solară contribuie la desfășurarea, în apele naturale, a proceselor redox catalitice de autopurificare și la formarea și menținerea componenței chimice adecvate valorii biologice de habitare pentru comunitatea biotică a apelor naturale.

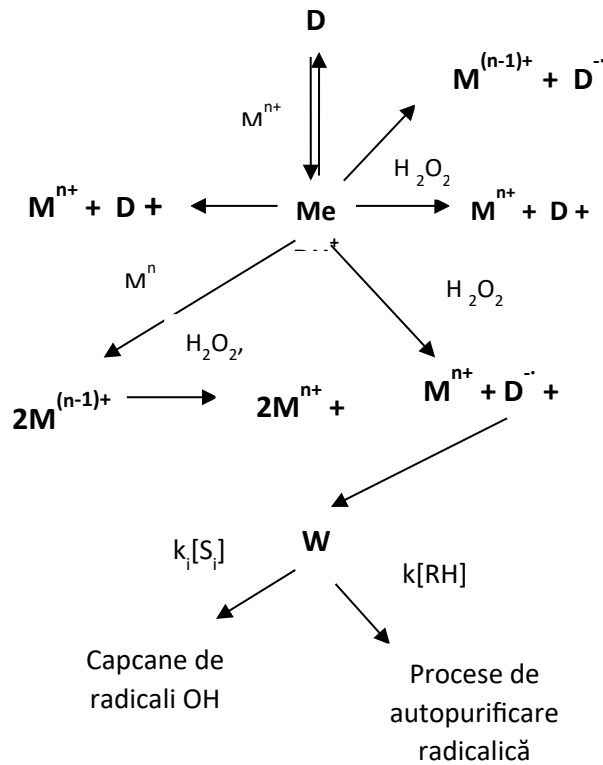


Fig. 2. Schema proceselor de autopurificare chimică a apelor naturale prin procese redox [1].

Indicatori de evaluare a proceselor redox a apelor

Legitățile proceselor redox demonstrează că pentru evaluarea acestor procese din apele naturale nu este suficientă doar măsurarea concentrației O_2 , dar este important de a evalua și concentrația produselor de activare ale oxigenului, H_2O_2 și $\cdot OH$ [1, 2]. Aceste concentrații furnizează date despre capacitatea de autopurificare a apelor naturale prin procese redox.

După tipul de oxidant ce participă în procesele redox din sistemele acvatic naturale, se deosebesc:

- procese redox cu participarea O_2 dizolvat, evoluția cărora se măsoară cu parametrii Eh și rH_2 ;

- procese redox cu participarea H_2O_2 , procese cuantificate în baza concentrației H_2O_2 ;

- procese redox cu participarea radicalilor $\cdot OH$, măsurate cu indicatorul capacitatea de inhibiție, $\Sigma k_i S_i$.

Procese redox cu participarea O_2 dizolvat conduc la formarea și menținerea stării redox termodinamice cuantificată de parametrul Eh . Pentru apele de suprafață, ce conțin O_2 dizolvat, mărimea Eh , de regulă este în limitele +100 – + 500 mV.

Aceleași procese pot fi monitorizate și cu un alt parametru termodinamic, rH_2 -ul. Acesta este o corecție a potențialului redox prin principalul său factor de influență pH-ul:

$$rH_2 = \frac{Eh}{0,029} + 2pH \quad (30)$$

Echilibrul dintre fluxul de echivalenți reducători peroxidazici și peroxidul de hidrogen formează starea redox cinetică. Astfel, starea cinetică oxidantă a apelor naturale se stabilește atunci când în ape prevalează cantitativ peroxidul de hidrogen, principalul purtător molecular de echivalenți de oxidare a oxigenului în apele naturale, iar starea cinetică reducătoare - când domină fluxul substanțelor, care ușor pot fi oxidate cu H_2O_2 .

Astfel, pentru un regim normal al oxigenului, în funcție de concentrația în apă a H_2O_2 , a reducătorilor peroxidazici și a substanțelor cu proprietăți oxidante puternice, în mediul natural acvatic se pot stabili stările redox dinamice [1, 2]:

- oxidantă, este prezent H_2O_2 , în concentrații de circa 100 $\mu g/L$;

- cvasi-reducătoare (Red_{ef}), lipsește H_2O_2 , dar sunt prezente substanțe cu proprietăți reducătoare pronunțate care sunt „titrate” cu H_2O_2 (fenoli, dienoli, tioli etc.);

- superoxidantă (Ox_{ef}) – sunt detectate produse și semiproduse ale ciclurilor tehnologice ($Cr(VI)$, $KMnO_4$, Cl_2 etc.).

Cantitatea de substanțe organice, care la interacțiunea cu radicalii $\cdot OH$ formează radicali cu reactivitate mică se evaluează cu parametrul capacitatea de inhibiție ($\Sigma k_i [S_i]$, constanta efectivă de ordinul pseudo-unu de întrerupere a lanțului proceselor de oxidare prin radicali din apele naturale

Folosind criteriul capacitatea de inhibiție a apelor privind procesul de autoepurare cu radicali, apele se împart în trei tipuri [1, 2]:

– ape pure, $\Sigma k_i [S_i] < 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$;

– ape moderat poluate, $\Sigma k_i [S_i] = 3 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$;

– ape poluate, $\Sigma k_i [S_i] > 3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.

CONCLUZIE

În apele naturale, pe lângă sistemul redox global (procesul de fotosinteză și respirație), funcționează și un subsistem redox cvasistaționar, format de peroxidul de hidrogen și substanțele cu proprietăți reducătoare oxidate de către acesta (echivalenți reducători peroxidazici).

Multitudinea de date practice obținute până în prezent confirmă că din punct de vedere chimic apa naturală este un sistem de oxido-reducere catalitic de tip deschis, iar în modelul redox al apelor naturale principalii echivalenți oxidativi sunt peroxidul de hidrogen și radicalii hidroxil. De aici și rezultă rolul important al acestor componenți în stabilirea compoziției chimice și a caracterului redox a apelor naturale.

Abordarea cinetică pentru descrierea compoziției și a proprietăților apelor naturale urmărește identificarea substanțelor care influențează procesele din interiorul bazinelor acvatice. Dacă din totalitatea de oxidanți prezenți în apele naturale, au fost identificați acei care influențează determinant procesele în sistemele acvatice, peroxidul de hidrogen și radicalii hidroxil, atunci pentru reducători lista rămâne deschisă, deoarece acest grup de substanțe are o prezență mult mai diferită, ca clasă chimică și proprietăți, în sistemele acvatice.

NOTA DE APRECIERE

Această lucrare a fost realizată în cadrul proiectului de cercetare **Nr. 20.80009.5007.27** „Mecanisme fizico-chimice ale proceselor redox cu transfer de electroni implicate în sistemele vitale, tehnologice și de mediu”.

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

1. DUCA, Gh.; SKURLATOV, Yu.; SYCHEV, A. *Redox Catalysis and Ecological Chemistry*. Chisinau: CEP USM, 2002, 316 p, ISBN 978-9975-70-170-1
2. ДУКА, Г.Г. Механизмы эохимических процессов в водной среде: автореф. диссерт. на соискание учёной степени д-ра хим. наук. Одесса, 1988, 46 с.
3. РОМАНЧУК, Л.С. Окислительно-восстановительный катализ и фотолиз некоторых оксо- и оксикислот: автореф. диссерт. на соискание учёной степени канд. хим. наук. Кишинёв, 1990, 25 с.
4. DUCA, Gh.; GLADCHI, V.; ROMANCIUC, L. *Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale*. Chișinău: CE USM, 2002, 106-111
5. BUNDUCHI, E. *Transformările redox-catalitice ale hidrochinonei și ale acidului glioxalic în mediul acvatic*: autoref. tz. doct. Chișinău, 2010, 32 p.

6. BLONCHI, V.; GLADCHI, V.; DUCA, Gh. *Participarea substanțelor tiolice în procese de autopurificare chimică a apelor naturale*. Chișinău: CEP USM, 2022, 138 p. ISBN 978-9975-159-45
7. LIS, A.; GLADCHI, V.; DUCA Gh. *Legități de transformare fotochimică a unor substanțe tiolice în sistemele acvatice*. Chișinău: CEP USM, 2022. 194 p. ISBN 978-9975-159-85-2

PARTEA II

ASPECTE APLICATIVE A PROCESELOR REDOX

În această parte a monografiei, se vor explora aspecte aplicative ale proceselor redox și tehnologice în contextul sistemelor naturale și tehnologice, evidențiind importanța lor în domenii precum tehnologie alimentară, analiza fizico-chimică și protecția mediului ambiant.

În ansamblu, înțelegerea și aplicarea adecvată a proceselor redox sunt esențiale pentru a îmbunătăți diverse aspecte ale vieții noastre cotidiene și pentru a contribui la dezvoltarea durabilă a societății moderne.

APPLICABLE ASPECTS OF REDOX PROCESSES

In this part of the monograph, applicative aspects of redox and technological processes in the context of natural and technological systems will be explored, highlighting their importance in areas such as food technology, physico-chemical analysis and environmental protection.

Overall, the proper understanding and application of redox processes are essential to improve various aspects of our daily lives and to contribute to the sustainable development of modern society.