

## PROCESE REDOX-FOTOCHIMICE DE AUTOPURIFICARE DE COLORANTUL ALBASTRU DIRECT

*Elena BUNDUCHI, Viorica GLADCHI,  
Maria LUTENCO, Nelly GOREACEVA*

Dintre cei mai mari generatori de poluanți ai mediului, putem menționa industria textilă, care descarcă în mediul ambiant cantități uriașe de ape reziduale ce conțin coloranți organici persistenti. Acești compuși au proprietatea de a colora apele, chiar și la concentrații mai mici de 1 ppm, fapt ce provoacă o reducere substanțială a transparenței acestora. Ecosistemele acvatice sunt serios afectate, coloranții, absorbind lumina solară VIZ, împiedică accesul plantelor fotosintetizatoare la lumină, și acestea mor [2].

Lucrarea prezintă rezultate ale studiilor privind procesul de transformare a colorantului textil albastru direct (AD) în apa naturală ca sistem redox-catalitic, cu evaluarea impactului acestor procese în autopurificarea apelor naturale.

Pentru cercetarea proceselor redox-fotochimice cu participarea colorantului AD au fost modelate sisteme și condiții de oxidare apropiate condițiilor din apele naturale [1]. Supunând colorantul fotolizei directe, nu au fost remarcate schimbări ale concentrației inițiale a substratului, de unde s-a dedus că energia radiațiilor UV-A (315-400 nm) nu este suficientă pentru a genera transformări ale substratului. Deci în condițiile mediului ambiant, colorantul se va transforma pe altă cale fotolitică, și anume, prin fotoliza indirectă.

Modelând procesul de fotoliză indirectă, asigurat de radicalii hidroxili, a fost constatat că, în aceste condiții de oxidare, degradarea colorantului se produce cu viteze de ordinul  $10^{-10}$  M/s (Fig.).

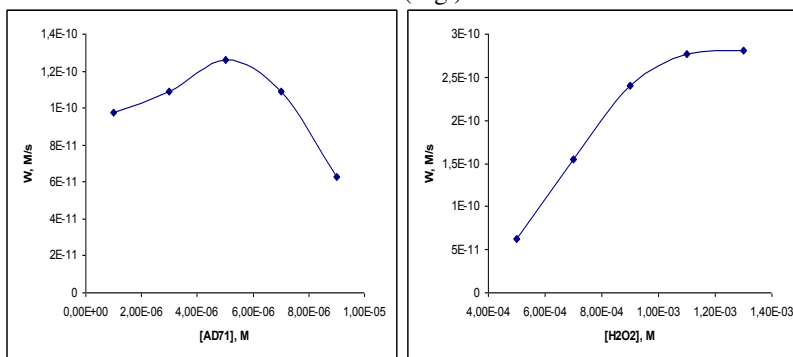


Fig. Viteza inițială de degradare a colorantului albastru direct:  
 $[H_2O_2] = 5 \cdot 10^{-4} M$ ;  $[AD] = 5 \cdot 10^{-6} M$ ;  $pH \approx 7$ , UV-A

Urmărind dependența vitezei de oxidare a colorantului în funcție de propria concentrație, s-a stabilit că viteza de oxidare a substratului trece

printr-un maximum, după care descrește. Valoarea maximă a vitezei de degradare este atestată la concentrația colorantului egală cu  $5 \cdot 10^{-6}$  M, la concentrații mai ridicate ale substratului ( $> 5 \cdot 10^{-6}$  M), viteza de oxidare scade. Probabil că la aceste valori de concentrație este depășită puterea oxidantă a sistemului, iar colorantul având o structură complexă, necesită un potențial de oxidare mai înalt decât cel asigurat de radicalii OH generați de  $H_2O_2$ .

Valorile experimentale rezultate de la studiul cinetic al procesului de oxidare a colorantului au condus la stabilirea ecuației matematice a vitezei inițiale a procesului de oxidare:

$$W = 2,3 \cdot 10^{-2} \cdot [AD]^{0,15} \cdot [H_2O_2]^{2,3}$$

Ținând cont de faptul ca intensitatea și caracterul radiației solare nu sunt constante, dar depind direct de anotimp, timpul zilei, nebulozitate, grosimea stratului de ozon, prezența aerosolilor, pentru a ajusta configurația spectrului fasciculului incident în funcție de condițiile înaintate și, în special, de a asigura diferite nivele de transmitanță pentru cuantele cu lungimi de undă scurte ( $\lambda < 400$  nm), au fost utilizate filtre speciale: UVC blocare ( $\lambda > 280$  nm), UVB & UVC-rezidual ( $\lambda > 290$  nm) și UVB & UVC blocare ( $\lambda > 310$  nm).

În cadrul acestor modelări de laborator, s-au construit următoarele sisteme: AD-hv ( $\lambda > 310$  nm) (1); AD- $H_2O_2$ -hv ( $\lambda > 310$  nm) (2); AD- $H_2O_2$ -Cu(II)-hv ( $\lambda > 310$  nm) (3); AD- $H_2O_2$ -Cu(II)-hv ( $\lambda > 290$  nm) (4); AD- $H_2O_2$ -Cu(II)-hv ( $\lambda > 280$  nm) (4).

Analizând evoluția absorbanței în sistemul (1), s-a constatat că spectrul de absorbție rămâne neschimbat. Lipsa în structură a grupărilor capabile să absoarbă în domeniul radiațiilor solare cu  $\lambda = 300-400$  nm, reduc susceptibilitatea colorantului la fotoliza directă. Adăugarea la sistemul (1) a  $H_2O_2$ , participant cu impact major în procesele de autopurificare a apelor naturale, a condus la demararea procesului de oxidare a substratului. Ca rezultat al fotolizei  $H_2O_2$ , sunt generate particule cu putere oxidativă înaltă, radicalii OH. Viteza de degradare pentru acest proces de oxidare a fost cuantificată cu ordinul  $5,4 \cdot 10^{-19}$  M/s.

Pornind de la faptul că în echilibrul redox al apelor naturale ionii metalelor de tranziție ocupă un loc important, în sistemele-model s-au adăugat ioni de cupru(II) (sistemele 3-5). Odată cu introducerea acestora, efectul de decolorare a crescut, viteza procesului mărindu-se cu două ordine, rezultând valoarea egală cu  $1,8 \cdot 10^{-17}$  M/s.

Pentru a estima contribuția anumitor domenii de radiații UV în degradarea fotochimică a colorantului, sistemul (3) a fost supus iradierii cu fascicule luminoase care conțineau domeniile de lungimi de undă:  $\lambda > 310$  nm,  $\lambda > 290$  nm și  $\lambda > 280$  nm. Valorile vitezelor de reacție denotă clar că, odată cu creșterea ponderii radiațiilor cu lungimi de undă mai scurte, respectiv cu energie mai mare, se intensifică și procesul de degradare (Tab.).

Tabel

Viteza de degradare a colorantului albastru direct la iradierea cu radiații UV  
 $[H_2O_2] = (0,5-1,1) \cdot 10^{-4} M$ ,  $[AD] = (1-9) \cdot 10^{-6} M$ ,  $[Cu(II)] = (1-9) \cdot 10^{-5} M$ ,  $pH \approx 7$

Domeniul de radiații UV/filtrul	Valoarea vitezei de reacție, M/s	Ecuatiile pentru vitezele inițiale ale procesului
$\lambda > 310$ nm / filtrul „UVB & UVC blocare”	$1,8 \cdot 10^{-17} M/s$	$W = 1,86 \cdot 10^{-10} \frac{([H_2O_2])^{0,48} \cdot ([Cu])^{0,05}}{AD_{71}^{0,36}}$
$\lambda > 290$ nm / filtrul „UVB & UVC-rezidual”	$5,14 \cdot 10^{-12} M/s$	$W = 4,68 \cdot 10^{-8} \frac{([H_2O_2])^{0,56} \cdot ([Cu])^{0,1}}{AD_{71}^{0,019}}$
$\lambda > 280$ nm / filtrul „UVC blocare”	$1,21 \cdot 10^{-8} M$	$W = 7,44 \cdot 10^{-7} \frac{([H_2O_2])^{0,4} \cdot ([Cu])^{0,14}}{AD_{71}^{0,3}}$

Totalizând datele experimentale obținute, constatăm următoarele.

Lipsa în structură a grupărilor capabile să absoarbă efectiv în domeniul radiațiilor solare cu  $\lambda = 300-400$  nm reduce susceptibilitatea colorantului textil pentru fotoliza directă. În condițiile apelor naturale, transformarea colorantului albastru direct se va produce efectiv prin procese de fotoliză indusă. După impactul asupra vitezei de degradare fotochimică, radiațiile din spectrul solar se aranjează, în creștere, astfel:  $(\lambda > 280 \text{ nm}) > (\lambda > 290 \text{ nm}) > (\lambda > 310 \text{ nm})$ .

#### Referințe:

1. DUCA, Gh., SKURLATOV, Iu., MISITI, A., MACOVEANU, M., SURPĂȚEANU, M. *Chimia ecologică*. Chișinău: CE USM, 2003, p. 151-159.
2. ORANUSI, N.A. Response of Nitrobacter to Orange II and Direct Blue 71. In: *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 2004, no. 6 (1), p.87-90.

*Lucrarea a fost realizată în cadrul proiectului instituțional 11.817.08.46A*