

PARTICIPAREA ALCOOLILOR ÎN PROCESELE DE AUTOEPURARE CHIMICĂ A SISTEMELOR ACVATICE

Silvia RACOVÎȚA, Viorica GLADCHI

Apele naturale constituie o parte componentă a ecosistemelor din sol și atmosferă și reprezintă un colector de poluare. Anume din această cauză, procesele chimice ce au loc în sistemele acvatice constituie obiectul de studiu al multilelor investigații.

Dintre echivalenții oxidativi din sistemele acvatice, cei mai importanți sunt oxigenul dizolvat și peroxidul de hidrogen [1]. Specificul acestor oxidanți constă în faptul că ei posedă o reactivitate destul de scăzută și, pentru a o majora, este necesar a impulsiona activarea lor cu ajutorul ionilor metalelor, de exemplu, al cuprului și fierului.

Actualitatea lucrării constă în necesitatea realizării studiului asupra influenței alcoolilor în procesele de autoepurare chimică în cadrul sistemului acvatic, pentru a preveni înrăutățirea calității apelor naturale. Rezultatele pot fi evaluate în cadrul controlului chimic al mediului.

Se propune să se determine experimental rolul etanolului în sistemele modelate (în prezența diverselor componente – ionii metalelor de tranziție, oxigenul dizolvat, peroxidul de hidrogen), estimarea contribuției asupra proceselor de autoepurare chimică cu participarea radicalilor liberi, care se generează la fotoliza peroxidului de hidrogen.

Scopul lucrării constă în cercetarea influenței alcoolilor asupra proceselor de autoepurare chimică a sistemelor acvatice, cu participarea radicalilor liberi.

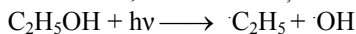
Pentru realizarea scopului, s-au specificat următoarele sarcini:

- S-au studiat parametrii cinetici ai procesului de oxidare a colorantului para-nitrozo dimetilnilina (PNDMA) în lipsa și prezența etanolului.
- S-a determinat calitatea apei, din punct de vedere chimic, după diverși parametri cinetici (viteza de decolorare a colorantului PNDMA, capacitatea de inhibiție, concentrația radicalilor OH).
- S-a studiat influența etanolului asupra proceselor de autoepurare chimică a sistemelor acvatice în prezența ionilor de Cu (II), Fe (III) și a acizilor humici.

Rezultatele obținute denotă următoarele.

Introducerea în sistemul, în care forțat sunt generați radicalii liberi OH, a diverselor cantități de etanol duce la creșterea vitezei de destrucție radicalică fotochimică a „capcanei” – PNDMA, și la scăderea capacității de inhibiție a sistemului analizat. Valorile mari ale capacității de inhibiție, $\sum k_i S_i$, ($31,55 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} - 3,91 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$), demonstrează că mediul studiat face parte din

categoria apelor poluate și etanolul duce la generarea unor cantități suplimentare de radicali liberi OH, conform reacției:



Se cunoaște că un rol important în generarea radicalilor liberi îl joacă ionii de Cu^{2+} , care se întâlnesc în apele naturale. Pentru a elucida influența concomitentă a ionilor de cupru și a etanolului în procesele de autoepurare radicalică, a fost studiată cinetica reacțiilor de transformare radicalică a PNDMA în sisteme-model, care au fost supuse iradierii cu raze ultraviolete. Pentru generarea forțată a radicalilor OH, a fost utilizată soluția de peroxid de hidrogen. În sistem s-au introdus diverse cantități de etanol și o anumită cantitate de Cu^{2+} . S-a observat că viteza de decolorare a colorantului PNDMA crește $(1,17-1,97) \cdot 10^{-9} s^{-1}$ odată cu mărirea concentrației etanolului în prezența ionilor de cupru. Acest fapt denotă că ionii de cupru contribuie la generarea radicalilor OH sau/și ionii de cupru formează cu etanolul compus chelat instabil care la rândul său, sub influența razelor UV formează produși capabili a genera radicali liberi, care în continuare oxidează mai rapid colorantul PNDMA. Capacitatea de inhibiție a sistemului în prezența ionilor de Cu^{2+} , ca și în sistemul precedent, scade cu creșterea concentrației etanolului în sistem, dar mediul studiat rămâne să facă parte din categoria apelor poluate. Concentrația radicalilor OH în sistem rămâne să fie extrem de mică de ordinul $10^{-19} M$.

În cazul prezenței în sistem a ionilor de fier (III), se observă că asemenea sistemului în care se adaugă ioni de cupru, viteza fotochimică de oxidare crește de la $1,33 \cdot 10^{-9} M/s$ până la $10 \cdot 10^{-9} M/s$, odată cu mărirea concentrației fierului. De aici rezultă că și ionii de Fe (III) generează cantități suplimentare de radicali OH, conform reacției [2]:

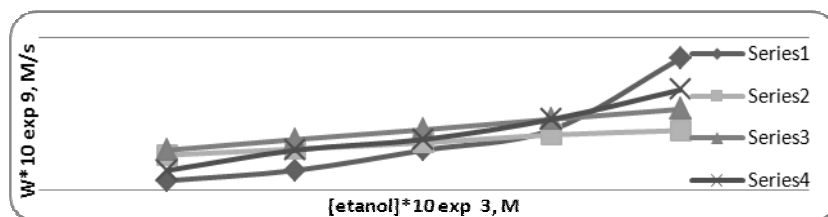
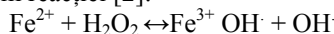


Fig. Variația vitezei de oxidare fotochimică a PNDMA.

- 1 – Sistemul: etanol, $[PNDMA]_0 = 1.55 \cdot 10^{-5} M$, $[H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-3} M$, $pH = 7$;
- 2 – Sistemul: etanol $[PNDMA]_0 = 1.55 \cdot 10^{-5} M$, $[H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-3} M$, $[Cu(II)] = 10^{-4} M$;
- 3 – Sistemul: etanol $[PNDMA]_0 = 1.55 \cdot 10^{-5} M$, $[H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-3} M$, $[AH] = 1 mg/l$;
- 4 – Sistemul: etanol $[PNDMA]_0 = 1.55 \cdot 10^{-5} M$, $[H_2O_2] = 1 \cdot 10^{-3} M$, $[Fe(III)] 10^{-4}$.

Printre totalitatea substanțelor dizolvate în ape, un rol important îl joacă și substanțele humice. Astfel, pentru a cunoaște legăturile proceselor radicalice

care au loc în sistem, s-au adăugat diferite cantități de etanol în sistemul ce conține H_2O_2 , PNDMA și 1 mg/l de acizi humici. Este evident că în acest sistem eficacitatea procesului de autoepurare radicalică crește. Viteza de decolorare fotochimică a colorantului PNDMA crește esențial (Fig.), ceea ce denotă că în sistem a apărut o nouă sursă importantă de radicalii liberi, care contribuie la accelerarea procesului de oxidare a colorantului PNDMA și evident la autoepurarea sistemului.

Se observă că pe măsura complicării sistemului cu potențiali generatori de radicali liberi (ionii de $Cu(II)$, $Fe(III)$ și acizi humici), viteza fotochimică de decolorare a PNDMA crește, ceea ce demonstrează că acizii humici supuși reacției fotochimice generează radicalii OH ce conduc la autoepurare.

Concluzii

Studierea procesului de autoepurare chimică a mediului acvatic după parametrii cinetici precum capacitatea de inhibiție a sistemului, concentrația staționară a radicalilor OH în prezența etanolului, a demonstrat că el afectează procesele de autoepurare și nu se include în grupul substanțelor poluante care manifestă efecte pozitive în procesul de autoepurare. Odată cu mărirea concentrației etanolului în prezența ionilor de $Cu(II)$ au dus la generarea radicalilor OH sau ionii de cupru formează cu etanolul un compus chelat instabil, care, la rândul său, sub influența razelor UV formează produse capabile a genera radicali liberi, care în continuare oxidează mai rapid colorantul PNDMA.

Sistemul în care sunt prezenți ionii de fier (III) și diverse concentrații de etanol încă o dată confirmă ideea că etanolul generează în urma proceselor fotochimice cantități suplimentare de radicali liberi OH, care din punctul de vedere al autopurificării radicalice este satisfăcător, însă din punctul de vedere al toxicității asupra hidrobionților presupunem că e nesatisfăcător pentru organisme acvatice.

Concluzionând procesele ce au loc în prezența etanolului și a acizilor humici, s-a presupus formarea unor compuși, care în continuare au efect dublu: primul de a interacționa cu etanolul, iar cel de-al doilea, de a produce radicali OH la fotoliză.

Referințe:

1. DUCA, Gh., GLADCHI, V., ROMANCIUC, L. *Procese de poluare și autoepurare a apelor naturale*. Chișinău: USM, 2002.
2. DUCA, Gh., SKURLATOV, I., MACOVEANU, M. *Chimie ecologică*. București, 1999. 134 p.