

OXIDAREA CATALITICĂ ȘI CU RADICALI LIBERI A HIDROCHINONEI ȘI A ACIDULUI GLIOXALIC

Elena BUNDUCHI

Catedra Chimie Industrială și Ecologică

The results obtained, confirm that diminishing of the content of H_2O_2 and OH radical causes the decrease of self-purification capacity of natural waters, inducing unfavorable conditions hydro-biota. It has been proved that the processes of peroxidase oxidation of substrates (hydroquinone and glyoxalic acid) under the influence of copper (II) ions catalyze the OH radicals a formed, while in the processes where iron (III) ions are used their formation does not occur. In the presence of the self-purification capacity of natural waters is decreasing. On the contrary, the presences of glyoxalic acid in natural water environments contribute to intensification of the processes self-purification through radicals.

Introducere

Apa constituie un element fundamental al mediului ambiant, fără de care este de neconceput viața pe Pământ și, totodată, o resursă naturală principală cu un rol multiplu în viața economică.

Deși apa are proprietatea de a se regenera permanent, resursele de apă au, totuși, un caracter limitat. Rezervele de apă se micșorează an de an din cauza poluării apelor naturale.

Apa naturală se opune intervenției externe prin antrenarea unui mecanism complex, denumit *proces de autopurificare*, care include procese fizice, chimice și biologice și care conduce la diminuarea conținutului de substanțe poluante până la o concentrație inofensivă pentru funcționarea ecosistemelor.

Din punct de vedere chimic, apa naturală este definită ca un sistem de oxidoreducere catalitic și fotochimic de tip deschis. Procesele de oxidoreducere cu participarea oxigenului și a produselor de activare (H_2O_2 , $\dot{O}H$), a metalelor de tranziție, radiației solare, reducătorilor contribuie la formarea și menținerea componentei chimice adecvate valorii biologice de habitare pentru comunitatea biologică a apelor naturale [1-9].

Scopul prezentei lucrări constă în studierea proceselor de transformare a *hidrochinonei* și a *acidului glioxalic* în apa naturală ca sistem redox-catalitic cu evaluarea contribuției acestor procese în autopurificarea apelor naturale.

Partea experimentală

Studiile proceselor de oxidare a hidrochinonei și a acidului glioxalic au fost efectuate la pH-ul ~ 7 , valoare medie caracteristică apelor naturale. Procesul de oxidare a hidrochinonei a fost urmărit spectrofotometric, după consumul de hidrochinonă, la lungimea de undă $\lambda = 288$ nm ($\epsilon = 2,6 \cdot 10^3$ l/mol·cm), iar controlul analitic al concentrației acidului glioxalic, după absorbanta compusului $H_2NCSNH=NC(H)COOH$ (TSC-AG) detectat la $\lambda = 290$ nm ($\epsilon = 4,3 \cdot 10^3$ l/mol·cm) [3]. Legitățile cinetice au fost stabilite după metoda vitezelor inițiale [10].

Studierea proceselor de autopurificare cu radicali OH prevede iradierea cu radiații UV a sistemelor ce conțin în compoziția lor peroxid de hidrogen (sursă de radicali OH), PNDMA (acceptor al acestor radicali) și substanța cercetată [11].

Procese de oxidare a substraturilor cu participarea O_2 , H_2O_2 și a ionilor de cupru(II)

Pentru elucidarea proceselor redox din apele naturale au fost modelate sisteme în a căror compoziție au fost prezenți reducătorii (hidrochinona (QH_2), acidul glioxalic (AG)), oxidanții (O_2 , H_2O_2 , $\dot{O}H$) și catalizatorii (ioni de Cu(II) sau de Fe(III)).

Inițial a fost studiat procesul de oxidare necatalitică a substraturilor (QH_2 , AG) cu oxigenul molecular (O_2) și în prezența concomitentă a O_2 și a peroxidului de hidrogen (H_2O_2). S-a constatat că în aceste sisteme practic nu se realizează oxidarea hidrochinonei și a acidului glioxalic.

În baza rezultatelor obținute s-a dedus că oxidarea arenolului și a oxoacidului cu acești doi oxidanți poate avea loc doar catalitic. Pentru a confirma ipoteza, în sistemele ce conțineau substratul și oxidanții au fost adăugate săruri ale metalelor cupru și fier, care se află în apele naturale în concentrații suficiente pentru a se manifesta în calitate de catalizatori.

Datele experimentale rezultate în urma studiului cinetic al procesului de oxidare în sistemele $QH_2-O_2-H_2O_2-Cu(II)$ și $AG-O_2-H_2O_2-Cu(II)$ au demonstrat că vitezele reacțiilor de oxidare a hidrochinonei și a acidului glioxalic cu peroxidul de hidrogen în condiții aerobe, catalizate de ionii de cupru(II), sunt direct proporționale cu concentrația substratului (Fig.1), oxidantului și a catalizatorului.

Ecuatiile matematice ale vitezelor inițiale ale proceselor de oxidare se prezintă astfel:

$$W = \chi \cdot [QH_2]^{0,8} \cdot [Cu(II)]^{0,7} \cdot [H_2O_2]^{0,4}, \text{ (mol/l}\cdot\text{s)} \quad (1)$$

$$W = \chi \cdot [AG]^{0,9} \cdot [Cu(II)]^{0,7} \cdot [H_2O_2]^{0,5}, \text{ (mol/l}\cdot\text{s)} \quad (2)$$

în care χ – constanta efectivă a vitezei de reacție (pH 7,0; t = 25°C).

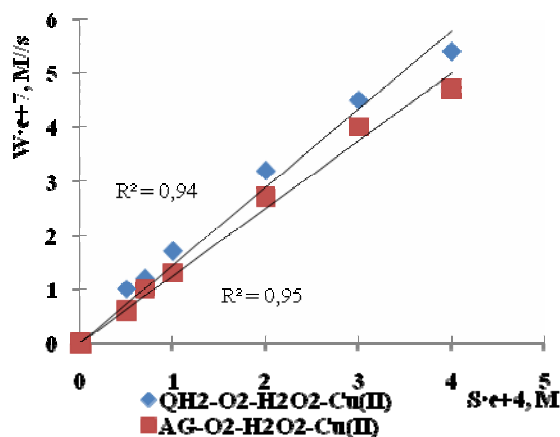


Fig.1. Viteza inițială a procesului de oxidare a hidrochinonei și a acidului glioxalic la variația concentrației substratului:

$$[Cu(II)] = 4 \cdot 10^{-5} \text{ M}, [H_2O_2] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M},$$

$$[OD] \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}, \text{ pH } 7,0, t = 25^\circ\text{C}.$$

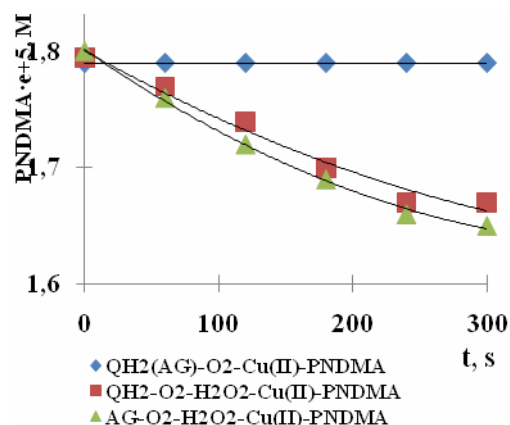


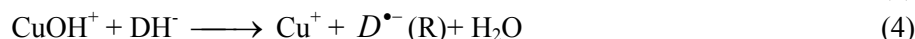
Fig. 2. Curbele cinetice de decolorare a PNDMA la oxidarea substraturilor în absența peroxidului de hidrogen: $[QH_2] = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; $[Cu(II)] = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[OD] \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$,

La introducerea în sistemul $QH_2/AG-O_2-H_2O_2-Cu(II)$ a 4-nitrozo-N,N-dimetilanilinei (PNDMA), acceptor de radicali OH, se înregistrează consumul acestui reactant, fapt ce atestă prezența radicalilor OH în sistemul cercetat (Fig.2). Acești radicali pot să se formeze atât la etapa de inițiere, cât și la cea de propagare a lanțului. Formarea radicalilor OH la etapa de inițiere se poate realiza doar dacă în sistem, pe lângă H_2O_2 , sunt prezenți ioni de metale în stare reducătoare sau ioni de metale în stare oxidantă și reducători cu proprietăți de ligand, care formează cu acești ioni compuși complecși cu transfer parțial de sarcină ($MeDH^+$) [1-2].

Posibilitatea de formare a compușilor complecși dintre substanțele studiate și ionii de cupru(II) a fost investigată cu aplicarea metodelor seriei izomolare și de saturatie. Rezultatele experimentelor realizate au demonstrat că atât QH_2 , cât și AG nu formează compuși complecși cu aceste metale. Deci, în aceste sisteme radicalii OH se formează la etapa de propagare a lanțului. Ordinul de reacție fracționat după concentrația oxidantului indică că procesul de oxidare se realizează după un mecanism desfășurat în lanț și oxidantul nu participă la etapa de inițiere a procesului. Din rezultatele obținute deducem că substraturile reduc ionii de $Cu(II)$ până la ionii de $Cu(I)$, iar aceștia din urmă participă mai departe în mecanismul de oxidare a substraturilor [1-2]. În sistemele studiate a fost stabilită prezența ionilor de cupru(I) cu α,α -dipiridină, care formează cu acești ioni compus complex înregistrat la $\lambda = 430 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4,5 \cdot 10^3 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$) [12].

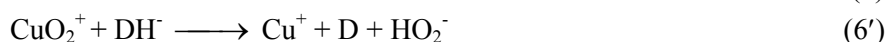
Din investigațiile bibliografice [1-9] și rezultatele experimentale proprii putem presupune că mecanismul procesului de oxidare pentru ambele substraturi este următorul.

Etapa de inițiere:

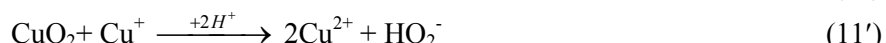
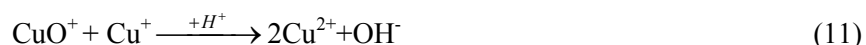


Etapa de propagare:





Înteruperea lanțului:



Rezultatele experimentale obținute demonstrează că în procesul de oxidare a substraturilor catalizat de ionii de cupru(II) se formează radicalii OH (reacția (3.9)). Cantitatea acestor radicali depinde direct de concentrația reducătorilor în sistem, deoarece aceștia din urmă concurează cu moleculele de apă pentru particula CuO^+ . Deci, cu cât mai mici vor fi concentrațiile reducătorilor în apele naturale, cu atât mai efectiv se vor forma radicalii OH, oxidanți valoroși care asigură capacitatea de autopurificare a apelor naturale.

Procese de oxidare a substraturilor cu participarea O_2 , H_2O_2 și a ionilor de fier(III)

Dintre metalele de tranziție prezente în apele naturale, importanță pentru transformările redox prezintă și fierul. Se cunoaște că în domeniul valorilor pH-ului de la 6 până la 8,5, fierul(III) se găsește sub formă de microcoloizi [1-2]. Deoarece apele naturale au valorile pH-ului cuprinse în acest domeniu, rezultă că în condițiile mediului ambiant fierul(III) va acționa ca catalizator eterogen.

În rezultatul studiilor cinetice ale sistemelor $\text{QH}_2\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-Fe(III)}$ și $\text{AG-O}_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-Fe(III)}$ a fost estimată activitatea catalitică a ionilor de Fe(III). Vitezele reacțiilor de oxidare a hidrochinonei și a acidului glioxalic cu peroxidul de hidrogen în condiții aerobe, catalizate de microcoloizii de Fe(III), sunt direct proporționale cu concentrația oxidantului, catalizatorului (Fig.3) și a substratului.

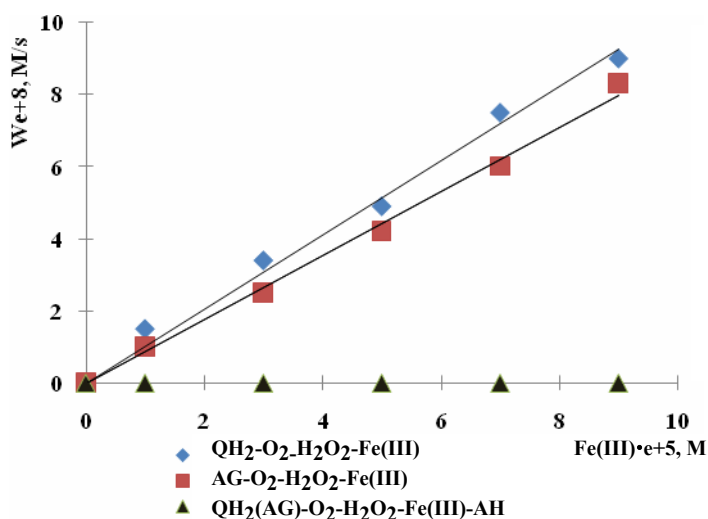


Fig.3. Viteza inițială a procesului de oxidare a QH₂ și a AG la variația concentrației Fe(III): $[\text{QH}_2]/[\text{AG}] = 4 \cdot 10^{-4}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3 \cdot 10^{-3}$ M, $[\text{OD}] \approx 2,5 \cdot 10^{-4}$ M, pH 7,0, t = 25°C, $[\text{NaHum}] = 3$ mg/l.

Ecuatiile cinetice obținute pentru vitezele reacțiilor de oxidare sunt următoarele:

$$W = \chi \cdot [\text{QH}_2]^{0,9} \cdot [\text{Fe(III)}]^{0,9} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,9}, (\text{mol/l}\cdot\text{s}) \quad (12)$$

$$W = \chi \cdot [\text{AG}]^{0,8} \cdot [\text{Fe(III)}]^{0,8} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2]^{0,9}, (\text{mol/l}\cdot\text{s}) \quad (13)$$

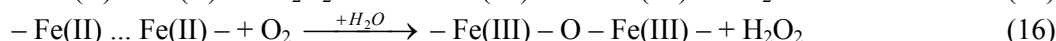
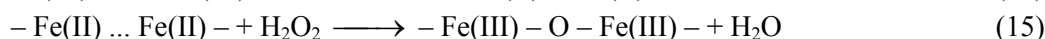
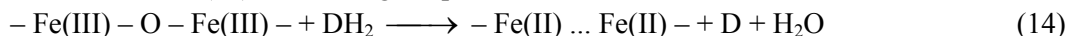
în care χ – constanta efectivă a vitezei de reacție (pH 7,0, t = 25°C).

Rolul microcoloizilor de Fe(III) în procesul de oxidare a fost confirmat prin introducerea în sistemele de reacție a humiatului de sodiu. Substanțele humice leagă Fe(III) în compuși complecși solubili de tip chelatic, care nu posedă activitate catalitică. În prezența humiatului de sodiu s-a înregistrat inhibarea procesului de oxidare (Fig.3). Acest fapt confirmă că în procesele de oxidare a hidrochinonei și a acidului glioxalic participă

anume particulele microcoloidale ale fierului(III), dar nu tris-hidroxocomplexul, care se află în echilibru cu microcoloizii.

Pentru aceste procese de oxidare este caracteristică lipsa radicalilor liberi OH. Aceasta a fost confirmat și practic prin adăugarea în sistemele studiate a PNDMA, „capcană” efectivă de radicali OH.

Reducerea microcoloizilor de Fe(III) necesită participarea a 2 electroni. Deci, procesele de oxidare a substraturilor, catalizate de ionii de Fe(III), vor decurge după următorul mecanism:



Intensitatea proceselor de autopurificare prin radicali în prezența hidrochinonei și a acidului glioxalic

În apele naturale concomitent cu procesele de oxidare peroxidazice decurg și procese de oxidare cu radicalii OH.

Pentru a estima influența substraturilor asupra desfășurării proceselor de autopurificare cu radicali au fost modelate sistemele cu compozițiile: $PNDMA-H_2O_2-QH_2$ și $PNDMA-H_2O_2-AG$.

Studiul procesului de autopurificare în prezența hidrochinonei a demonstrat că această substanță reduce capacitatea de autopurificare prin oxidare cu radicali a apelor naturale. Indicatorul capacitatea de inhibiție, în baza căruia se evaluează acest tip de autopurificare, are valori de ordinul 10^6 s^{-1} , mărime care plasează aceste ape în categoria apelor poluate (Fig.4a). Creșterea acestei valori se datorează micșorării în sistem a concentrației de radicali OH.

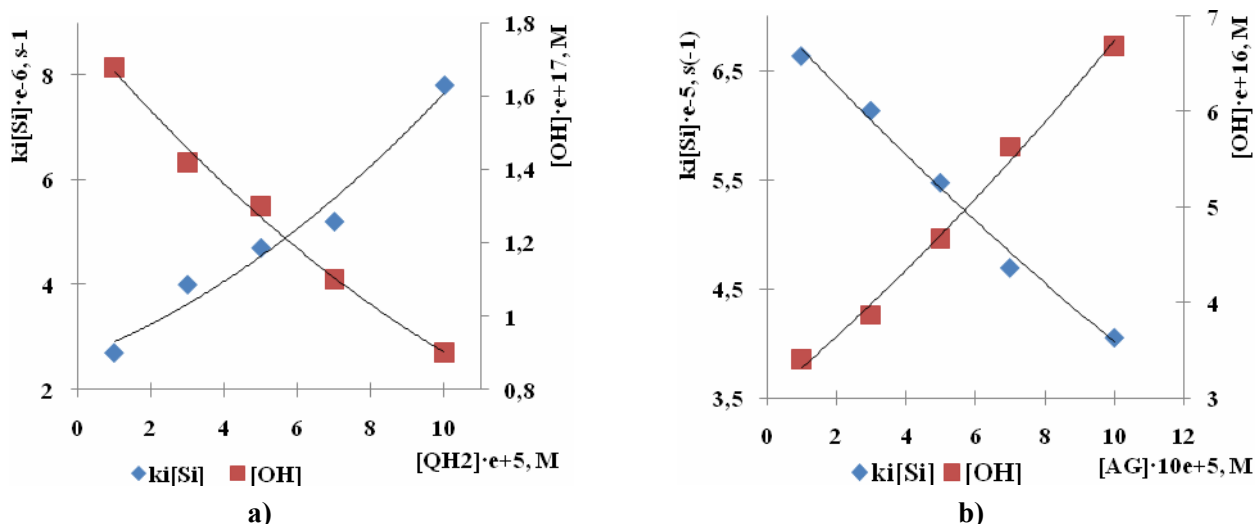
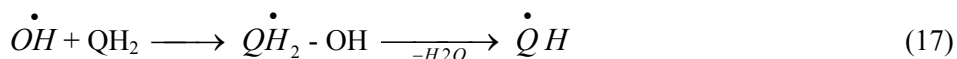
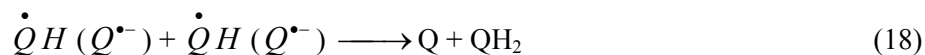


Fig.4. Variația capacității de inhibiție și a concentrației de radicali OH funcție de concentrația hidrochinonei (a) și a acidului glioxalic (b):
 $[PNDMA]=1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2]=2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH 7.

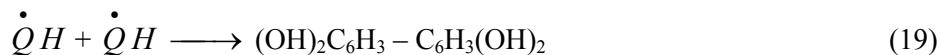
La adăugarea hidrochinonei în sistemul $PNDMA-H_2O_2$, radicalii OH, rezultați de la fotoliza peroxidului de hidrogen, interacționează cu substratul prin reacție de adiție, formând un aduct, care ulterior elimină apa cu formarea radicalilor de semichinonă:



Acești radicali, fiind puțin activi, disproporționează cu formarea chinonei și a hidrochinonei:



sau participă în reacție de recombinare cu formarea compusului bis-(2,4-dihidroxifenil):

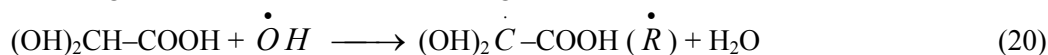


întrerupând, astfel, lanțul de oxidare cu radicali.

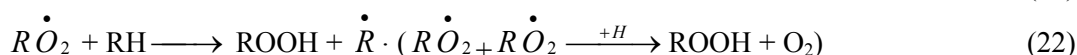
Dinamica parametrilor cinetici ai procesului de autopurificare radicalică în prezența acidului glioxalic este diferită comparativ cu hidrochinona. Introducerea acidului glioxalic în sistemul $PNDMA-H_2O_2$ demonstrează

o intensificare a proceselor radicalice de autopurificare (Fig.4b). Capacitatea de inhibiție este de ordinul 10^5 s^{-1} , valoare caracteristică, de obicei, pentru apele naturale în stare normală.

În sistemul $PNDMA-H_2O_2-AG$, radicalii OH formați la fotoliza H_2O_2 interacționează cu acidul prin reacție de rupere a atomului de hidrogen, rezultând radicalul dihidroxigloxic:



Acești radicali, având proprietăți de reducători (electronul necuplat este localizat la atomul de carbon), participă în procesele de regenerare a particulelor OH:



Așadar, rezultatele obținute de noi demonstrează că hidrochinona și omologii săi fac parte din grupul substanțelor care întrerup lanțul de autopurificare cu radicali. Acidul glicoxalic și derivații săi, în mediul acvatic, vor asigura regenerarea radicalilor OH și, astfel, realizarea efectivă a proceselor de autopurificare prin radicali.

Intensitatea proceselor de autopurificare radicalică în prezența substraturilor, ionilor de cupru(II) și de fier(III)

Parte indispensabilă a compoziției apelor naturale sunt metalele de tranziție cupru și fierul. De aceea, cercetările au fost complementate cu implicarea acestor metale.

Comparând valorile parametrilor cinetici ai proceselor ce decurg în sistemele $PNDMA-H_2O_2-QH_2$ (I) și $PNDMA-H_2O_2-QH_2-Cu(II)$ (II), deducem că valoarea indicatorului $\Sigma k_i[S_i]$ în *sistemul II* crește odată cu majorarea conținutului de hidrochinonă, dar această creștere este mai mică decât cea înregistrată pentru același indicator în *sistemul I* (Fig.5a).

Evaluând intensitatea proceselor de autopurificare radicalică pentru sistemele $PNDMA-H_2O_2-AG$ (I) și $PNDMA-H_2O_2-AG-Cu(II)$ (II) (Fig.5b), conchidem că atât în prezența, cât și în lipsa ionilor de cupru(II) se înregistrează aceeași legitate: odată cu creșterea concentrației acidului se intensifică procesele de autopurificare cu radicali. Însă, descreșterea capacității de inhibiție este mai semnificativă în *sistemul II*.

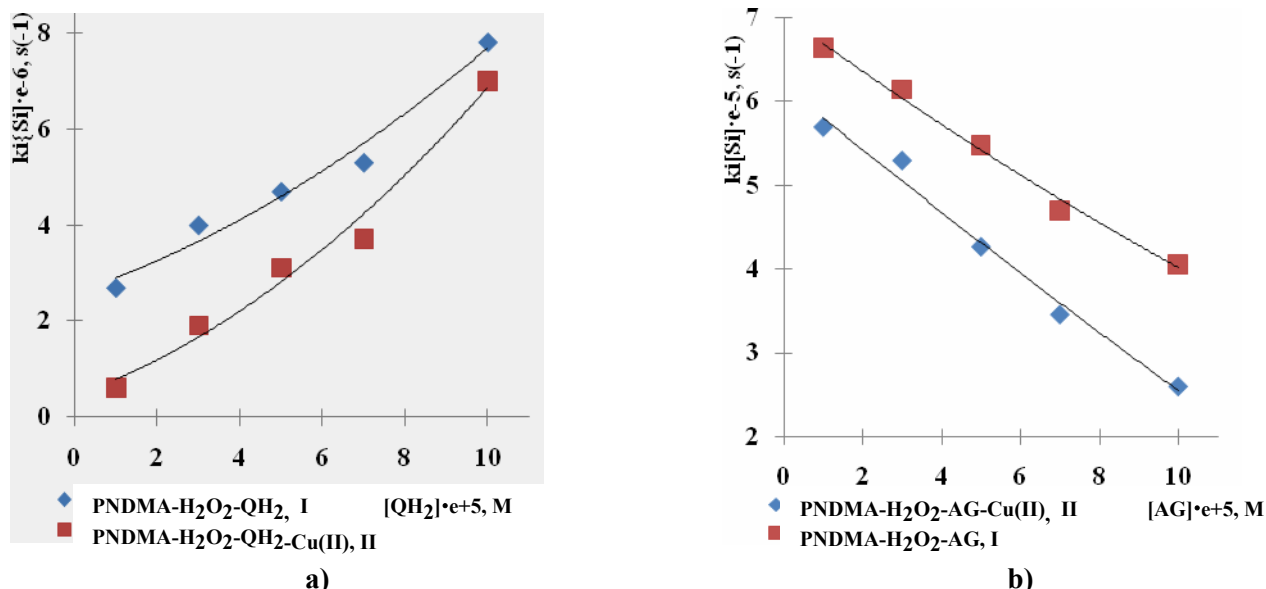
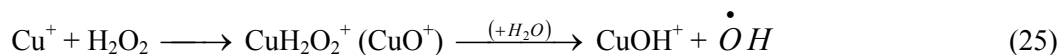
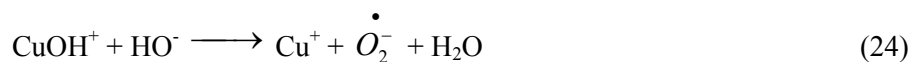


Fig. 5. Variația capacității de inhibiție funcție de concentrația: hidrochinonei (a); acidului glicoxalic (b).

$[PNDMA] = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $[H_2O_2] = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $[Cu(II)] = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, pH 7

Diminuarea capacității de inhibiție, pentru ambele sisteme, în prezența ionilor de Cu(II), se datorează suplimentării cantității de radicali OH rezultați de la descompunerea fotolitică a H_2O_2 cu cei obținuți de la descompunerea catalitică:



Totodată, dinamica capacității de inhibiție în sistemul ce conține hidrochinonă are și unele particularități: pentru concentrațiile hidrochinonei $< 7 \cdot 10^{-5}$ M, parametrul $\Sigma k_i[S_i]$ în *sistemul II* are valori mai mici decât în *sistemul I*, iar pentru concentrații $> 7 \cdot 10^{-5}$ M practic se egalează cu valorile atestate în sistemul în care lipsesc ionii de cupru(II).

Din ecuația (25) observăm că formarea radicalilor OH este precedată de formarea particulei CuO^+ . Faptul că la $[\text{QH}_2] > 7 \cdot 10^{-5}$ M valoarea capacității de inhibiție se apropie de valoarea capacității de inhibiție din sistemul în care nu sunt prezenți ionii de Cu(II), indică că pentru $[\text{QH}_2] > 7 \cdot 10^{-5}$ M substratul câștigă concurența pentru particula CuO^+ și se oxidează fără a genera particule active, diminuând aportul căii catalitice în generarea radicalilor OH:



În sistemul ce conține acid glioxalic, radicalul $\text{HOOC}-\overset{\bullet}{\text{C}}(\text{OH})_2$ participă nu doar la reducerea O_2 (reacția (21), dar și la generarea formei reduse a metalului necesară pentru activarea H_2O_2 :



Așadar, rezultatele obținute demonstrează că în prezența ionilor de Cu(II) sunt intensificate procesele de autopurificare cu radicali în apele naturale.

La adăugarea ionilor de Fe(III) în sistemele studiate nu s-au înregistrat schimbări în valorile parametrilor cinetici, comparativ cu sistemele unde lipsea acest metal.

Concluzii

1. Realizarea proceselor de oxidare a hidrochinonei și a acidului glioxalic în apele naturale se datorează echivalenților oxidativi O_2 , H_2O_2 , $\overset{\bullet}{\text{O}}\text{H}$ și calizatorilor – ionilor de cupru(II) și de fier(III).

2. În procesul de oxidare a substraturilor catalizat ionii de cupru(II) se formează radicalii OH. Acești radicali rezultă de pe urma oxidării moleculelor de apă cu particulele CuO^+ . Cantitatea acestor radicali depinde direct de concentrația reducătorilor în sistem, deoarece aceștia din urmă concurează cu moleculele de apă pentru particula CuO^+ . Cu cât mai mici ($< 7 \cdot 10^{-5}$ M) vor fi concentrațiile reducătorilor în apele naturale, cu atât mai efectiv se vor forma radicalii OH, oxidanți valoroși în procesele de autopurificare.

4. În procesele catalizate de ionii de fier(III) peroxidul de hidrogen se consumă la oxidarea substraturilor fără generarea radicalilor OH. Aceasta afectează capacitatea de autopurificare a apelor naturale, prin încetinirea proceselor de autopurificare radicalică și, totodată, contribuie la stabilirea stării reducătoare a apelor, care este toxică pentru organismele acvatice.

5. În rezultatul interacțiunii hidrochinonei cu particulele OH rezultă radicali care se recombina între ei și nu participă în procese de regenerare a particulelor OH, ceea ce conduce la întreruperea lanțului de autopurificare cu radicali, la stabilirea unei capacități de inhibiție înalte a apelor naturale și la micșorarea capacității de autopurificare.

6. Prezența acidului glioxalic în mediul acvatic contribuie la menținerea și intensificarea proceselor de autopurificare prin radicali, asigurând realizarea proceselor de oxidare conjugată.

7. Rezultatele obținute confirmă contribuția ionilor de Cu(II) în derularea proceselor de autopurificare prin radicali, ca rezultat al participării în procesele de descompunere catalitică a H_2O_2 . În apele naturale microcoloizii de fier(III) nu participă în desfășurarea procesului de autopurificare radicalică.

Referințe:

1. Сычѳв А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. - Кишинѳв: Штиинца, 1983, с.271.
2. Duca Gh., Skurlatov Iu., Misiti A., Macoveanu M., Surpățeanu M. Chimia ecologică. - Chișinău: CE USM, 2003, p.151-159.

3. Романчук Л.С. Окислительно-восстановительный катализ и фотолиз некоторых оксо- и оксикислот: Автореферат диссертации на соискание учёной степени канд. хим. наук. - Кишинёв, 1990.
4. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г., Эрнестова Л.С. Процессы токсикации и механизмы самоочищения природной воды в условиях антропогенных воздействий // Известия АН МолдССР. Серия биол.-хим. наук, 1983, №5, с.3-20.
5. Шпотова Т.В. Кинетика химических превращений загрязняющих веществ в природных и модельных системах: Автореферат диссертации на соискание учёной степени канд. хим. наук. - Москва, 1985.
6. Штамм Е.В., Пурмаль А.П., Скурлатов Ю.И. Роль пероксида водорода в природной водной среде // Успехи химии, 1991, т.60, вып.11, с.2373-24062.
7. Штамм Е.В. Кислородозависимые окислительно-восстановительные и фотохимические процессы в природных водах: Автореферат диссертации на соискание учёной степени д-ра хим. наук. - Москва, 1992.
8. Эрнестова Л.С., Скурлатов Ю.И. Образование и превращение свободных радикалов в природных водах // Журнал физ.хим., 1995, т.69, №7, с.1159-1166.
9. Эрнестова Л.С. Методология и методика изучения состояния водных экосистем на основе кинетического подхода: Автореферат диссертации на соискание учёной степени д-ра хим. наук. - Обнинск, 1995.
10. Семеняк Л.В. Эколого-химические закономерности формирования биологической полноценности водной среды: Автореферат диссертации на соискание учёной степени д-ра биолог. наук. - Москва, 1996; Isac V., Hurdac N. Chimie fizică. CINETICĂ CHIMICĂ ȘI CATALIZĂ. - Chișinău: Știința, 1994, p.639.
11. РД 52.18.24.83-89. Методические указания. Методика определения кинетических показателей качества поверхностных (пресных) вод. - Москва: Гидрометеиздат, 1990.
12. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. Семёнова А.Д. - Ленинград, 1977.

Prezentat la 05.05.2010