

OZONAREA CATALITICĂ A TARTRAZINEI (E102) FOLOSIND K10-MONTMORILLONITE MODIFICAT CHIMIC

Diana-Carmen MIRILA^{1*},
Denisa-Ileana NISTOR²,

¹ Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, Facultatea de Inginerie, Departamentul de Inginerie, Bacău, România

² Universitatea „Vasile Alecsandri” din Bacău, Facultatea de Inginerie, Departamentul de Inginerie Chimică și Alimentară, Bacău, România

*Mirilă Diana-Carmen miriladiana@ub.ro

Rezumat. Tartrazina este un colorant de tip azo stabil solubil în apă utilizat pe scară largă ca și aditiv alimentar, care ar putea reprezenta amenințări potențiale pentru oameni și mediu. În această lucrare, a fost testată capacitatea de distrucție catalitică a colorantului alimentar Tartrazină prin procesul de ozonare catalitică folosindu-se doi catalizatorilor K10-montmorillonite (K10) și K10-montmorillonite modificat chimic (AF-K10). Reacțiile catalizate de argile sunt puternic dependente de adsorbția reactantului, care, la rândul său, ar trebui să depindă de interacțiunile acido-bazice, electrostatice și hidrofile-organofile. Bazicitatea suprafeței catalizatorului de argilă este de așteptat să favorizeze interacțiunile cu grupările acide a moleculei organice studiate. Interacțiunile implicate în adsorbție sunt determinate de valorile pKa a fiecărui grup din fiecare moleculă organică.

Cuvinte cheie: Colorant alimentar, Tartrazină, ozon, ozonare catalitică, Montmorillonite K10;

Introducere

Procesele oxidative se referă de obicei la un subset de procese chimice care utilizează lumină UV, peroxid de hidrogen (H₂O₂) și Ozon (O₃) [1]. Aceste procese sunt sensibile la variațiile de temperatură, pH, concentrația poluanților, concentrația de ozon, cantitatea de catalizator utilizată și durata oxidării poluanților este mare. Pentru a înlătura aceste neajunsuri, în această lucrare propunem folosirea catalizatorilor cationici eterogeni, pe bază de materiale compozite modificate chimic de tip smectite și testarea acestora prin ozonare catalitică. Substanțele chimice adăugate la fabricarea diverselor alimente pentru a-și îmbunătăți proprietățile și a-și prelungi durata de valabilitate sunt denumite aditivi alimentari. Aditivii care au fost utilizați și testați timp de cel puțin 6 ani și certificați la nivel european sunt simbolizați prin litera „E”. Coloranții organici constituie unul dintre grupurile cele mai mari de poluanți din apele uzate eliberate din industria textilă și alimentară. Aproape 7x10⁵ t și aproximativ 10.000 de tipuri diferiți de coloranți și pigmenți produși anual la nivel mondial sunt reversați în apele de suprafață, și se estimează că 1-15% din colorant se pierde în efluenți în timpul procesului de vopsire [2].

Tartrazina (E102) este o sare organică de sodiu, care este sarea trisodică a acidului tartrazinic. Acesta are rol de colorant histologic și colorant alimentar, fiind unul dintre cei mai stabili, comestibili și sintetici pigmenți. Este utilizat pe scară largă ca aditiv alimentar, cum ar fi colorarea în băuturi (băuturi cu suc, băuturi carbogazoase), băuturi mixte și produse de cofetărie. În plus, are și o gamă largă de utilizări în industria farmaceutică, cosmetică, haine și alte industrii [3]. Tartrazina, ca pigment sintetic comestibil, are avantajele unei colorări puternice și a unui preț redus. Aditivul (E102) ce se dorește a fi oxidat se află pe lista agenților cancerigeni alături de Blue Patent V (E131), Acid Red (E123), Food Green 4 (E142) și Sunset Yellow (E110). Coloranții alimentari, așa cum se vede pe etichetele alimentelor, se găsesc în cantități considerabile, care pot afecta sănătatea umană, cauzând diferite boli netratabile.

În această lucrare se va utiliza pentru ozonare catalizatorul K10-montmorillonite (K10) și K10-montmorillonite modificat chimic (AF-K10), preparat după protocolul raportat în literatură [4]. Acești doi catalizatori vor fi testați în vederea distrucției catalitice a colorantului alimentar (E102).

Ozonul poate fi considerat un oxidant ecologic, deoarece se dezintegrează în oxigen fără a forma subproduși în reacțiile de oxidare. Ozonul a fost utilizat în AOP, cum ar fi reacțiile catalitice de ozonare și mineralizarea poluanților și sa dovedit a fi mult mai avantajos în comparație cu ozonarea simplă. Totuși, ozonarea la pH scăzut poate distruge direct compușii organici sau poate forma radicali hidroxil foarte reactivi la valori mai ridicate ale pH-ului. Radicalii hidroxil sunt capabili să atace compușii organici și intermediarii de reacție [4]. Prezintă un potențial de oxidare mai mare decât cel al peroxidului de hidrogen, al acidului hipocloros, al radicalului perhidroxilic și al clorului. Poate elimina poluanții organici, inclusiv cei care conțin grupări aromatice, legături duble și grupări amino [5,6].

Experimental - materiale și metode

Toți reactivii utilizați au fost cumpărați de la Sigma-Aldrich (NaOH, AlCl₃, FeCl₂, Montmorillonite K10) și au fost de grad analitic. Pe parcursul acestei lucrări s-a folosit apă dublu distilată. Tartrazina un colorant de tip azo, a fost folosit ca moleculă de probă în soluții apoase de concentrație 5×10^{-5} M. Ionii poli(hidroxo aluminiu) au fost preparați folosind soluții 0.2 M AlCl₃ · 6H₂O, 0.2 M FeCl₂ · 4H₂O și 0.2 M soluții de NaOH, cu un raport molar 2.2 OH/Al, protocol publicat în literatură [4]. Pentru comparație, două materiale pe bază de argilă K10-Montmorillonite (Sigma-Aldrich) și K10-Montmorillonite modificat chimic (AF-K10) au fost testate în vederea mineralizării colorantului alimentar.

Ozonarea simplă și catalitică a Tartrazinei (5×10^{-5} M)

Ozonarea a fost efectuată într-un reactor de sticlă cilindric de 60 ml prin barbotarea ozonului furnizat de un generator de ozon (OZONFIX, România) folosind aerul ambient ca gaz de intrare. Diferite serii de teste de ozonare au fost efectuate la 300 K și valori de pH diferite. Probele periodice (10 ml) au fost prelevate la intervale regulate de timp, centrifugate pentru a îndepărta solidul (2000 rpm) și analizate prin spectrofotometrie UV-Vis (spectrofotometru HELIOS OMEGA, cuvă de cuarț de 1 cm). Curba de calibrare a colorantului (Fig. 1) a fost reprezentată grafic pentru a evalua coeficienții de extincție molară (Tab. 1).

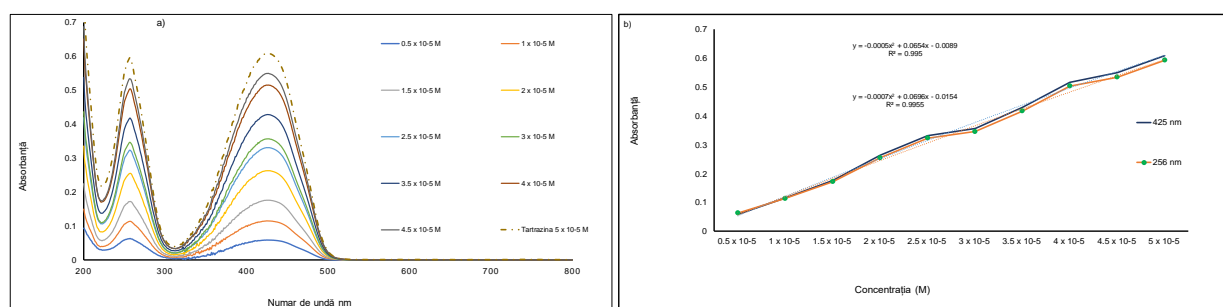


Figura 1. Spectrul UV-Vis și diagramă de calibrare a Tartrazinei (a, b) neozonate la concentrații diferite (0.5×10^{-5} M – 5×10^{-5} M); apă distilată ($T = 22^\circ \text{C}$, 1 ml cuvă de cuarț).

Tabelul 1.

Coeficientul de extincție molară (ϵ) pentru diferitele benzi UV-Vis ale Tartrazinei

Lungimea de undă (nm)	Coeficientul molar de extincție (ϵ): (L.mmol ⁻¹ .cm ⁻¹)*	Coeficientul de corelație R ²
425	24.574	0.995
256	24.102	0.9955

* Acești coeficienți au fost calculați din panta părții liniare a curbei de calibrare (Fig.1b) care îndeplinește legea lui Beer-Lambert.

De remarcat faptul ca în timpul ozonării cu 0.5, 1, 1.5 și 2 g/h O₃, localizarea benzii de absorbție în U.V.-VIS se modifică față de un standard ales astfel: prin deplasare hipsocromă are loc deplasarea unui maxim de absorbție către λ (nm) mai mici (v și energii de tranziție electronică mai mari) datorată unor factori structurali prezenți în molecula compusului colorantului organic, și creșterea respectiv scăderea intensității absorbției se numește efect hipercrom respectiv hipocrom.

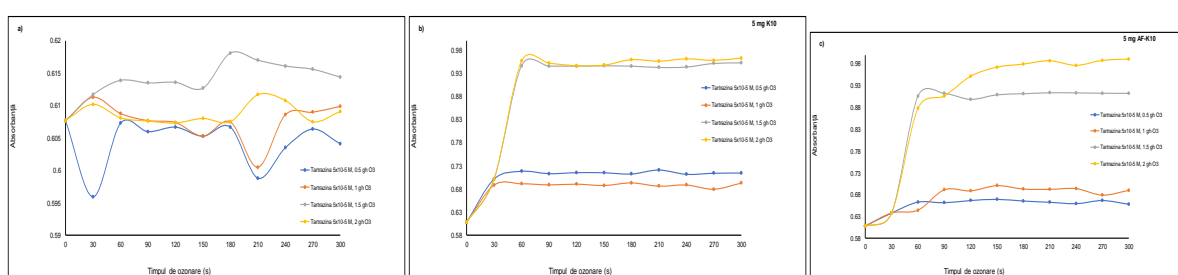


Figura 2. Evoluția în timp a absorbanței soluției de colorant în a) în absența catalizatorului, b) cu 5 mg catalizator K10, c) cu 5 mg catalizator AF-K10, concentrații diferite de O₃;

Reacțiile catalizate de argile sunt puternic dependente de adsorbția reactantului, care, la rândul său, ar trebui să depindă de interacțiunile acido-bazice, electrostatice și hidrofile-organofile. Bazicitatea suprafeței catalizatorului de argilă este de așteptat să favorizeze interacțiunile cu grupările acide a moleculei organice studiate. Interacțiunile implicate în adsorbție sunt determinate de valorile pKa a fiecărui grup din fiecare moleculă organică. Conform acestor valori ale pKa raportate în literatură [7,8] trebuie să ne așteptăm ca grupul azo al Tartrazinei (pka 10.86) să se adsorbe mai bine pe K10 decât pe AF-K10. Dar, conform Fig. 2 acest lucru nu se realizează, deoarece are loc ca și în cazul ozonării simple, o modificare a localizării benzii de absorbție. În acest caz, modificarea se realizează prin creșterea intensității absorbției, acest lucru numindu-se efect hipercrom. Astfel, rezultă o creștere a intensității absorbției moleculei de colorant (Fig. 2b) și anume: 18.19%, 13.77%, 55.73% și 57.38% în cazul ozonării catalitice cu 0.5, 1, 1.5, și 2 g/h O₃ folosindu-se 5 mg K10. Efectul hipercrom, apare și în cazul ozonării catalitice cu AF-K10, astfel obținându-se o creștere de (Fig. 2c) 10.18%, 15.35%, 49.13% și 44.47% în cazul ozonării catalitice cu 0.5, 1, 1.5 și 2 g/h O₃ folosindu-se 5 mg AF-K10. Randamentul creșterii intensității absorbției a fost determinat prin măsurarea modificărilor de intensitate în timp pentru diferitele benzi UV-Vis raportate la intensitatea benzii inițiale. Cu toate acestea, adsorbția și respectiv procesul de ozonare a coloranților pe/cu catalizatorul de argilă depinde și de pH-ul amestecului de reacție, ceea ce induce inevitabil procese de protonare și deprotonare având loc interacțiuni electrostatice de adiție, influențând astfel contribuția însăși a proprietăților acido-bazice.

Concluzii

Rezultatele nu au fost cele așteptate, tendința generală nefiind o îndepărtare progresivă a moleculei de colorant dizolvată din soluție. Acest lucru a fost susținut de o creștere a intensității în timp a absorbției soluției de Tartrazină (5×10^{-5} M) la 425 nm pe K10 (Fig. 2b) și AF-K10 (Fig. 2c), fiind reflectat și de o creștere progresivă vizibilă a colorizării soluției.

Datorită apariției efectului hipercrom atât în timpul ozonării simple cât și al ozonării catalitice, nu sa realizat un randament favorabil de îndepărtare a colorantului alimentar Tartrazina (E102).

Referințe

Capitole în cărți:

1. AZZOUZ, A., ILEANA-DENISA NISTOR, D.M., BOUDISSA, F. and ROY, R. *Advances in the oxidative degradation of organic pollutants: Prospects for catalyzed oxidation processes and targeting total mineralization in Advances in Chemistry Research.*, J.C. Taylor, Editor. 2019, Nova Publisher: New York. p. 63.

Articole în reviste:

2. ZOLLINGER, H., *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments.* 2003: John Wiley & Sons.
3. CHEN, X., et al., *Characterizing the noncovalent binding behavior of tartrazine to lysozyme: A combined spectroscopic and computational analysis.* Journal of biochemical and Molecular Toxicology, 2019. **33**(3): p. e22258.
4. MIRILĂ, D.-C., et al., *Organic Dye Ozonation Catalyzed by Chemically Modified Montmorillonite K10–Role of Surface Basicity and Hydrophilic Character.* Ozone: Science & Engineering, 2020. **42**(6): p. 517-530.
5. RIBEIRO, A.R., et al., *An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU.* Environment international, 2015. **75**: p. 33-51.
6. SKOUMAL, M., et al., *Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe²⁺, Cu²⁺ and UVA light.* Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **66**(3-4): p. 228-240.
7. BIANCHI, C.L., et al., *Mechanism and efficiency of atrazine degradation under combined oxidation processes.* Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **64**(1-2): p. 131-138.
8. BOUDISSA, F., et al., *Acid-treated clay catalysts for organic dye ozonation–Thorough mineralization through optimum catalyst basicity and hydrophilic character.* Journal of hazardous materials, 2019. **364**: p. 356-366.