

CZU:544.6:677.017+628.3

ELIMINAREA COLORANTULUI ANIONIC CONGO-RED DIN APE UZATE SINTETICE PRIN PROCESUL DE COMPLEXARE-ULTRAFILTRARE: STUDII EXPERIMENTALE ȘI COMPUTAȚIONALE

COJOCARU Corneliu¹, CIORNEA Victor²

¹ Institutul de Chimie Macromoleculară "Petru Poni" din Iași, Romania

² Universitatea de Stat din Tiraspol, Facultatea Biologie și Chimie, Chișinău

Rezumat. În cadrul acestei lucrări sunt raportate rezultatele unui studiu referitor la eliminarea colorantului anionic Congo-Red (CR) din soluții apoase prin procesul hibrid de complexare-ultrafiltrare utilizând polietilenimină (PEI) ca agent de legare (polimer solubil). Procesul de complexare-ultrafiltrare a fost optimizat aplicând programarea activă a experimentelor și metodologia suprafeței de răspuns. Condițiile optime stabilite în acest studiu au implicat un raport polimer/colorant egal cu $r=2$ și un pH al soluției inițiale de 6,5. În aceste condiții optime, eficiența maximă de eliminare a culorii (randamentul de separare) a fost egală cu 99,1% (valoare observată experimental). În plus, studiul computațional de simulare prin dinamică moleculară a elucidat câteva aspecte importante privind mecanismul de interacțiune dintre poluantul organic CR și polielectrolitul PEI (oligomer).

Cuvinte cheie: complexare-ultrafiltrare; colorant anionic; polielectrolit PEI; dinamică moleculară.

REMOVAL OF CONGO-RED ANIONIC DYE FROM SYNTHETIC WASTEWATER BY THE COMPLEXATION-ULTRAFILTRATION PROCESS: EXPERIMENTAL AND COMPUTATIONAL APPROACHES

Abstract. This work reports the results of a study dealing with removal of Congo-Red (CR) anionic dye from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration using polyethylenimine (PEI) as binding agent (soluble polymer). The complexation-ultrafiltration process was optimized using design of experiments and response surface methodology. The optimal conditions established in this study implied a polymer to dye ratio equal to $r=2$ and solution pH 6.5. Under these optimal conditions the maximum rejection efficiency (99.1%) was observed experimentally. Additionally, the molecular dynamics simulation shed light on the interaction mechanism between CR dye and PEI polyelectrolyte (oligomer).

Keywords: complexation-ultrafiltration; anionic dye; polyelectrolyte PEI; molecular dynamics.

Introducere

Coloranții sintetici reprezintă compuși organici rezistenți concepuți pentru a avea stabilitate chimică în diverse medii de expunere [1]. Atât coloranții sintetici, cât și cei naturali sunt, în general, recalcitranți la biodegradare. Prin urmare, poluarea apelor naturale cu coloranți chimici reprezintă o problemă de mediu esențială datorită toxicității și persistenței acestor contaminanți organici. În mod curent, apele uzate provenite din industria textilă sunt purificate prin diferite metode fizico-chimice, cum ar fi coagularea-flocularea, adsorbția, separarea prin membrane și oxidarea avansată [1,2]. Toate aceste metode au avantaje și limitări specifice. Aplicarea unor metode

hibride pentru combaterea poluărilor cum ar fi adsorbția-ultrafiltrarea sau complexarea-ultrafiltrarea au demonstrat o eficiență relevantă în eliminarea coloranților din apele uzate sintetice [2]. Obiectivul prezentei lucrări a vizat studiul procesului hibrid de complexare-ultrafiltrare în vederea eliminării poluantului organic anionic *Congo-Red* (CR) din ape uzate sintetice utilizând *polietilenimina* (PEI) ca agent de legare („*adsorbant polimeric*”).

Rezultate și discuții

Studiile de experimentale pentru optimizarea procesului de complexare-ultrafiltrare s-au realizat folosind membrane polimere plane de origine comercială, și anume, membrane pe bază de celuloză regenerată de tip Ultracel (Merck-Millipore) 30kDa (MWCO). Testele de complexare-ultrafiltrare au fost efectuate prin prisma programării active a experimentelor utilizând un sistem de filtrare (UF) de tip AMICON. În acest sens, s-a adoptat un plan central compozițional de experimentare cu două variabile de decizie (factorii procesului) și anume: (1) r (PEI/CR) – raportul cantitativ dintre polimerul de complexare (PEI) și colorant (CR); și (2) pH-ul inițial al soluției sintetice (ajustat prin adaos de cantități mici de 0,05M NaOH și/sau 0,05M H₂SO₄). Concentrația colorantului CR în soluții apoase a fost monitorizată prin spectrometrie UV-Vis ($\lambda_{\max} = 497$ nm). În baza planului de experimentare și aplicând metodologia suprafeței de răspuns s-au determinat condițiile optime complexare-ultrafiltrare, și anume, r^* (PEI/CR) = 2,0 și pH* 6,5. În aceste condiții optime eficiența maximă de separare (randamentul de eliminare a culorii) a fost de 99,1%. În vederea elucidării mecanismului de interacție dintre colorantul CR și polimerul funcțional PEI s-au efectuat calcule de modelare moleculară utilizând o stație grafică avansată (Dell Precision Tower 7910) pentru simulări computaționale. Structurile moleculare ale speciilor moleculare au fost proiectate și optimizate la nivelul teoriei semiempirice PM3, utilizând programul HyperChem. Ulterior, structurile moleculare au fost exportate în programul YASARA-Structure și supuse simulărilor de interacțiune, aplicând metode de *dinamică moleculară*. Potrivit rezultatelor simulărilor prin dinamică moleculară (Figura 1), entitățile moleculare CR și PEI, poziționate inițial la o distanță de 4 nm, se apropie în timp datorită fluctuațiilor atomice și atracțiilor electrostatice, formând după 25 ns un complex stabil CR-PEI. Analiza datelor computaționale au pus în evidență formarea unor *legături de hidrogen* (legături-H), dintre CR și PEI. Aceste legături-H sunt dinamice în timp, adică sunt fluctuante după principiul *asociere-disociere-asociere*. Numărul minim și maxim de legături de

hidrogen formate în decursul simulărilor a fost de 1 și respectiv 6. Energia totală minimă și maximă a legăturilor de hidrogen a fost de 2,1 kcal/mol și respectiv 31,2 kcal/mol.

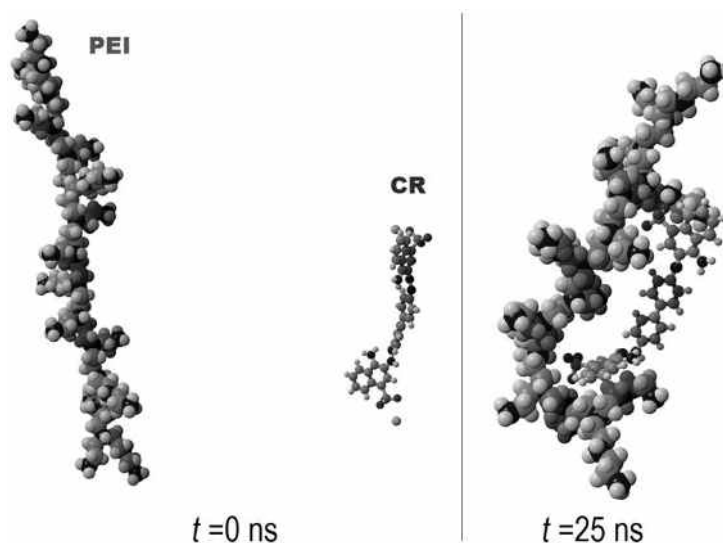


Fig. 1. Conformația inițială și finală pentru sistemul studiat (CR / PEI) prin tehnica computațională de dinamică moleculară.

Concluzii

Prin tehnica computațională de dinamică moleculară au fost estimate interacțiunile dintre poluantul organic CR și polimerul funcțional PEI. Rezultatele computaționale au sugerat faptul că stabilitatea complexului CR-PEI se datorează prezenței legăturilor de hidrogen intermoleculare în structura supramoleculara a complexului. Studiul computațional a fost validat experimental, indicând o eficiență maximă de separare de 99,1% în condițiile optime de complexare-ultrafiltrare.

Bibliografie

1. YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.; ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014, 209, 172-184, (IF: 12.984).
2. COJOCARU, C.; CLIMA, L. Polymer assisted ultrafiltration of AO7 anionic dye from aqueous solutions: Experimental design, multivariate optimization, and molecular docking insights, *Journal of Membrane Science*. 2020, 604, 118054 / 1-11, (IF: 8.742).