

Elżbieta BEZAK-MAZUR, Lidia DĄBEK, Ewa OZIMINA

Politechnika Świętokrzyska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska
al. 1000-lecia PP 7, 25-314 Kielce

Zastosowanie nowoczesnych czynników utleniających do usuwania wybranych barwników z roztworów wodnych

Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wód i ścieków, szczególnie w przypadku substancji trudno biodegradowalnych, pozostaje wciąż nierozwiązanym problemem. Wśród licznych metod coraz częściej zwraca się uwagę na możliwość zastosowania w tym celu nowoczesnych czynników utleniających. W prezentowanej pracy analizowano zmianę stężenia wybranych barwników pod wpływem działania UV (254 nm), nadtlenu wodoru oraz odczynnika Fentona. Do badań wybrano: fiolet krystaliczny (stężenie barwnika 10 mg/l) należący do grupy barwników trifenylometanowych, zwanych także barwnikami anilinowymi, czerwień fenolową (stężenie 70 mg/l) z grupy barwników kwasowych oraz zieleń naftolową (stężenie 100 mg/l) z grupy barwników nitrozowych. W efekcie działania wybranych czynników na wodne roztwory barwników obserwowano stopniowe odbarwienie oraz zakwaszenie układu reakcyjnego. Najwolniej rozkład barwników zachodził pod wpływem promieniowania UV, przy czym w przypadku czerwieni metylowej barwa roztworu utrzymywała się nawet po 80 min naświetlania. Istotny wzrost szybkości rozkładu barwników (ponad 10-krotny) obserwuje się w przypadku działania H_2O_2/UV . W tych warunkach obserwuje się dla wszystkich barwników synergiczny efekt pogłębionego utleniania w stosunku do UV. Wzrost dawki utleniacza skutkuje ok. 2,5-krotnym wzrostem szybkości rozkładu barwników. Stwierdzono, że najskuteczniejszym czynnikiem utleniającym jest odczynnik Fentona w obecności promieniowania UV $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ przy stosunku $Fe:H_2O_2$ wynoszącym 1:5. W tych warunkach redukcję stężenia na poziomie 97% obserwuje się już po 3 min, co skutkuje całkowitym odbarwieniem analizowanego roztworu.

Słowa kluczowe: barwniki, degradacja, nowoczesne procesy utleniania, reakcja rodnikowa

Wprowadzenie

Ścieki z przemysłu włókienniczego, skórzanego, farbiarskiego, a także poligraficznego zawierają liczne zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne. Wśród substancji organicznych istotnym elementem są barwniki, pochodne benzenu, naphthalenu, antracenu i związków heterocyklicznych, zaliczane do substancji niebezpiecznych dla środowiska i nadające ściekom niepożądaną barwę. Wartość ChZT charakteryzująca ścieki z zakładów przemysłu bawełnianego i wełnianego wynosi ok. $360 \text{ gO}_2/\text{m}^3$, natomiast dla ścieków z produkcji barwników może przekraczać nawet $80\,000 \text{ gO}_2/\text{m}^3$.

Różnorodność stosowanych barwników (obecnie stosowanych jest ponad 10 tys. barwników i pigmentów) oraz związków określanych wspólnym mianem środków pomocniczych ma istotny wpływ na skład oczyszczanych ścieków, a tym

samym na skuteczność ich oczyszczania. Z tego też względu poszukuje się nowych możliwości oczyszczania ścieków, alternatywnych bądź stanowiących uzupełnienie metod klasycznych (koagulacja, sorpcja, strącanie chemiczne nano- i ultrafiltracja).

Dane literaturowe [1-5] wskazują, że najbardziej rokującą metodą usuwania substancji trudno biodegradowalnych jest ich chemiczna degradacja do prostszych form, a następnie eliminacja produktów rozkładu metodami biologicznymi. Obecnie obserwuje się wzrost zainteresowania nowymi, wysoce skutecznymi metodami oczyszczania wód i ścieków, do których zalicza się techniki określone wspólnym terminem Advanced Oxidation Processes (AOP) oznaczającym pogłębione lub zaawansowane utlenianie. Metody te obejmują między innymi:

- termolizę zanieczyszczeń w wodzie nadkrytycznej,
- utlenianie nadtlaniem wodoru H_2O_2 oraz H_2O_2/UV ,
- utlenianie odczynnikami Fentona Fe^{2+}/H_2O_2 oraz $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$,
- ozonolizę w układach O_3/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/UV/H_2O_2$,
- utlenianie fotokatalityczne TiO_2/UV .

Wspólną cechą tych metod jest docelowe utlenianie związków organicznych do CO_2 i H_2O i związków nieorganicznych za pomocą generowanego w roztworze rodnika hydroksylowego OH^* o niezwykle wysokim potencjale utleniającym wynoszącym 2,8 V. Przy czym proces ten może zachodzić bezpośrednio lub poprzez produkty pośrednie. Przebieg reakcji zależy od rodzaju utlenianej substancji oraz warunków reakcji (odczynu, rodzaju rozpuszczalnika, stężenia).

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań skuteczności usuwania barwy wybranych barwników z roztworów wodnych metodą pogłębionego utleniania z zastosowaniem promieniowania UV, H_2O_2/UV oraz $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ w zależności od czasu działania czynnika oraz stężenia H_2O_2 i Fe^{2+} .

1. Materiały i metody badań

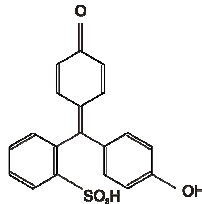
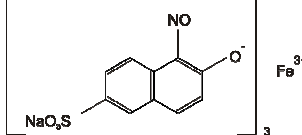
1.1. Materiały

Obiektem badań były modelowe roztwory wybranych barwników różniących się między sobą budową chemiczną (tab. 1).

Tabela 1

Charakterystyka barwników wybranych do badań

Nazwa	Wzór chemiczny	Rozpuszczalność w wodzie (20°C) g/l	Wzór strukturalny
1	2	3	4
Fiolet krystaliczny	$C_{25}H_{30}N_3Cl$	16	

1	2	3	4
Czerwień fenolowa	$C_{19}H_{14}O_5S$	0,8	
Zieleń naftolowa	$C_{30}H_{15}FeN_3Na_3O_{15}S_3$	160	

Do badań wybrano: fiolet krystaliczny należący do grupy barwników trifenylometanowych, zwanych także barwnikami anilinowymi, czerwień fenolową (z grupy barwników kwasowych) oraz zieleń naftolową (z grupy barwników nitrozowych). Badane barwniki wykorzystywane są do barwienia tkanin, farb drukarskich, a także do barwienia preparatów w analityce medycznej.

1.2. Aparatura badawcza

Badania prowadzono w fotoreaktorze o pojemności 1 dm^3 , przy czym całkowita objętość analizowanego roztworu wynosiła $0,9 \text{ dm}^3$. Fotoreaktor wyposażony był w centralnie zamocowaną średnicieśnieniową lampę rtęciową (150 W) firmy Heraeus, emitującą promieniowanie o dł. 254 nm. Lampa obudowana jest osłoną kwarcową z płaszczem chłodzącym. W czasie naświetlania roztwór barwnika mieszano z użyciem mieszadła magnetycznego. Proces utleniania prowadzono do momentu odbarwienia roztworu.

Stężenie barwnika oznaczano z wykorzystaniem spektrofotometru UV/VIS Marcel Media przy określonej długości fali, odpowiednio dla fioletu krystalicznego wynosiła ona $\lambda = 590 \text{ nm}$, dla czerwieni fenolowej $\lambda = 430 \text{ nm}$, a dla zieleni naftolowej $\lambda = 715 \text{ nm}$.

1.3. Przebieg badań

Promieniowanie UV

Badanie wpływu promieniowania UV na zmianę stężenia barwników prowadzono w roztworach wodnych o stężeniach ok. 10 mg/l dla fioletu krystalicznego, 70 mg/l dla czerwieni fenolowej i 100 mg/l dla zieleni naftolowej i objętości $0,9 \text{ dm}^3$. Dobór stężenia barwników w roztworze wodnym wynikał z ich rozpuszczalności, intensywności barwy oraz zapewnienia przezroczystości roztworu.

Roztwory barwników naświetlano promieniami UV o dł. fali $\lambda = 254 \text{ nm}$ w czasie $0\div 90 \text{ min}$, utrzymując w reaktorze stałą temperaturę $22 \pm 2^\circ\text{C}$. W trakcie na-

świetlania pobierane były w 10-minutowych odstępach czasu próbki roztworu o objętości 5 cm^3 do oznaczenia chwilowego stężenia badanego barwnika.

H₂O₂/UV

Roztwór fioletu krystalicznego o stężeniu ok. 10 mg/l zalkalizowano NaOH do pH ok. 8, następnie wprowadzono H₂O₂ w dawkach: 900; 330 oraz 200 mg H₂O₂/l i jednocześnie rozpoczęto naświetlanie układu promieniami UV o dł. fali $\lambda = 254\text{ nm}$ w czasie 0÷5,5 min, utrzymując w reaktorze stałą temperaturę $22 \pm 2^\circ\text{C}$. W trakcie naświetlania co 0,5 min pobierane były próbki do oznaczenia chwilowego stężenia badanego barwnika.

Według opisanej procedury analizowano również wpływ H₂O₂ w dawce 330 mg H₂O₂/l w układzie H₂O₂/UV na rozkład czerwieni fenolowej (C = 70 mg/l) i zieleni naftolowej (C = 100 mg/l).

Fe²⁺/H₂O₂/UV

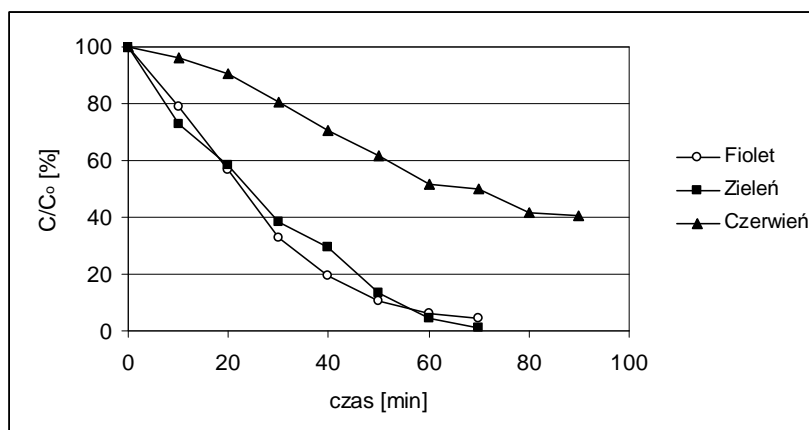
Roztwór fioletu krystalicznego o stężeniu ok. 10 mg/l zakwaszono kwasem siarkowym(VI) do pH = 3÷4, po czym wprowadzono jednocześnie roztwory FeSO₄ · 7 H₂O (100 mg Fe²⁺/l) i H₂O₂ w różnych dawkach, uzyskując stosunki wagowe Fe²⁺ : H₂O₂ jak 1:15, 1:10; 1:7 i 1:5. Równocześnie z wprowadzeniem odczynnika Fentona rozpoczęto naświetlanie układu promieniami UV o dł. fali $\lambda = 254\text{ nm}$ w czasie 0÷4 min, utrzymując w reaktorze stałą temperaturę $22 \pm 2^\circ\text{C}$. W trakcie naświetlania co 0,5 min pobierane były próbki do oznaczenia chwilowego stężenia badanego barwnika.

Dla oznaczenia wpływu odczynnika Fentona (Fe²⁺ : H₂O₂ = 1:10) na rozkład czerwieni fenolowej (C = 70 mg/l) i zieleni naftolowej (C = 100 mg/l) postępowano analogicznie jak dla fioletu krystalicznego.

2. Wyniki badań i dyskusja

W trakcie badań wpływu wybranych czynników utleniających na zmianę stężenia barwników w roztworach wodnych obserwowano stopniowe odbarwienie oraz zakwaszanie roztworów barwników, co wskazuje na ich rozkład. Na rysunku 1 przedstawiono wpływ czasu działania promieniowania UV na rozkład analizowanych barwników. Z danych tych wynika, że w przypadku wszystkich analizowanych barwników pod wpływem promieniowania UV obserwuje się ich rozkład, przy czym proces ten realizowany jest z różną szybkością. W przypadku zieleni i fioletu całkowity zanik barwy oraz towarzysząca temu zmiana pH roztworu z 6,4 do 5,7 obserwowane były po 70 minutach. Natomiast w tych samych warunkach dla czerwieni fenolowej obserwuje się stopniową zmianę barwy z intensywnej pomarańczowej na jasnożółtą, utrzymującą się na stałym poziomie po 80 minutach naświetlania.

Dane kinetyczne wskazują, że rozkład barwników zachodzi zgodnie z kinetyką reakcji I rzędu, co zostało zweryfikowane metodą quasi-Newtona z wykorzystaniem programu Statistica 8.0.



Rys. 1. Zmiany stężenia barwnika w % wartości początkowej w zależności od czasu naświetlania promieniami UV

Równanie kinetyczne rozkładu badanych barwników w roztworach wodnych ma postać

$$C(t) = C(t_0)e^{-bt}$$

gdzie:

$C(t)$ - stężenie barwnika w czasie t ,

$C(t_0)$ - stężenie w czasie $t = 0$,

b - stała szybkości reakcji.

W tabeli 2 przedstawiono wyznaczone parametry funkcji. Współczynniki determinacji R^2 potwierdzają, że przyjęte równanie dobrze opisuje uzyskane dane doświadczalne.

Tabela 2

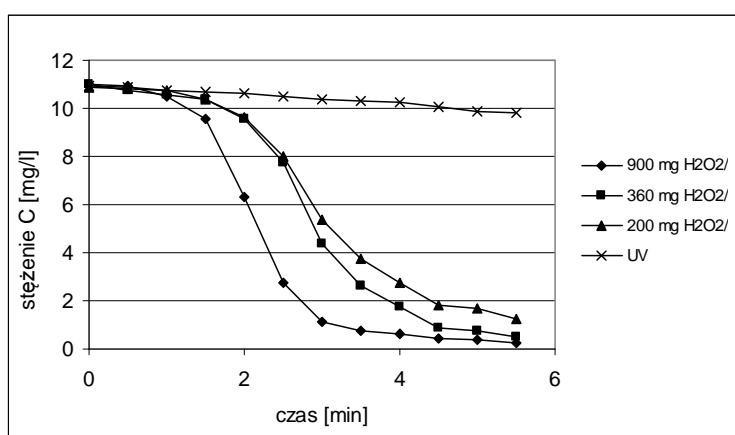
Estymatory parametrów funkcji $C(t) = C(t_0)e^{-bt}$ opisującej szybkość rozkładu barwników w roztworach wodnych pod wpływem promieniowania UV

Barwnik	$C(t_0)$	b, min^{-1}	R^2
Fiolet krystaliczny	10,84	0,0389	0,9867
Zieleń naftolowa	92,00	0,0353	0,9867
Czerwień fenolowa	64,44	0,0011	0,9867

W kolejnym etapie badań na przykładzie fioletu krystalicznego analizowano wpływ dawki H_2O_2 w układzie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ na rozkład barwnika. Uzyskane wyniki przedstawione na rysunku 2 wskazują na synergiczny efekt pogłębionego utleniania w układzie $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ w stosunku do UV. Stężenie fioletu krystalicznego na skutek działania promieniowania UV po 5 min zmieniło się zaledwie o 10% w stosunku do wartości początkowej, podczas gdy w tym samym czasie zmiana

stężenia tego barwnika pod wpływem H_2O_2/UV wynosiła aż 97% wartości początkowej. Jednocześnie obserwuje się wpływ dawki H_2O_2 na szybkość rozkładu barwnika. Wzrost dawki skutkuje zwiększeniem szybkości rozkładu. W przypadku wprowadzenia do badanego układu 200 mg H_2O_2/l obserwuje się obniżenie stężenia o 90% po 5 minutach od początku reakcji, a po dodaniu 900 mg H_2O_2/l ten sam efekt uzyskuje się już po 3 min. Odbarwianiu roztworu towarzyszyła zmiana pH z 8,0 na ok. 3,2.

Na uwagę zasługują przedstawiony na rysunku 2 przebieg krzywych zmiany stężenia barwników pod wpływem UV w obecności H_2O_2 w czasie pierwszych dwóch minut reakcji. Obserwowana niewielka zmiana stężenia barwnika i porównywalna ze zmianą w przypadku działania UV sugeruje, że jest to czas tworzenia się rodników hydroksylowych HO^* , a zmiana stężenia wynika tylko z działania UV.



Rys. 2. Zmiana stężenia fioletu krystalicznego w czasie w zależności od dawki H_2O_2

Analizując szybkość rozkładu fioletu krystalicznego po upływie pierwszych dwóch minut po wprowadzeniu utleniacza, stwierdzono, że przebieg reakcji jest zgodny z kinetyką reakcji I rzędu, a wzrost dawki skutkuje zwiększeniem stałej szybkości reakcji (tab. 3).

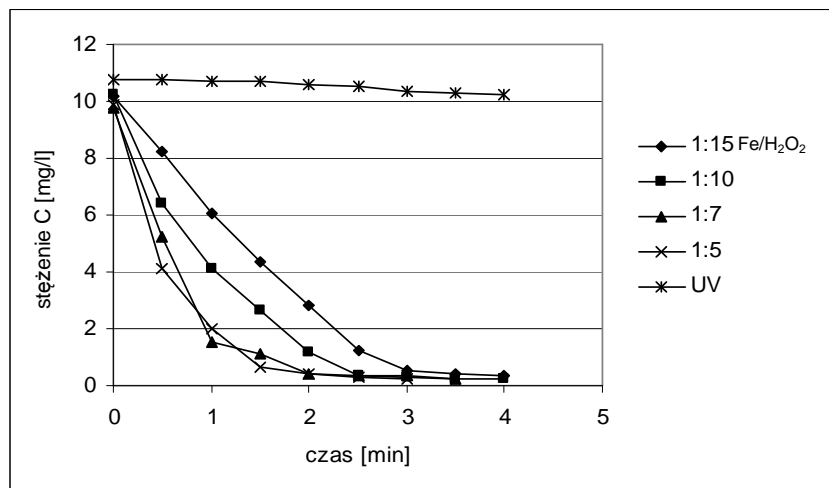
Tabela 3

Stałe szybkości reakcji rozkładu fioletu krystalicznego w zależności od ilości dodanego do roztworu H_2O_2

Dawka H_2O_2 , mg/l	Stała szybkości b min^{-1}	R^2
200	0,6369	0,9863
360	0,8131	0,9891
900	1,539	0,9927

Prowadzone w dalszym etapie prac badania rozkładu barwników w obecności odczynnika Fentona i promieniowania UV (rys. rys. 3 i 4) jednoznacznie wskazują, że jest to najskuteczniejszy z czynników utleniających. W odróżnieniu od roz-

kładu w obecności $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ w tym przypadku obserwowany jest on od początku procesu. W obecności odczynnika Fentona stężenie wszystkich analizowanych barwników zmniejsza się bardzo szybko tak, że już po upływie 3,5 minuty w układzie $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ obserwuje się redukcję stężenia na poziomie 97%, czyli szybkość zaniku barwy jest ok. 30% większa niż dla $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.



Rys. 3. Wpływ odczynnika Fentona i czasu działania promieniowania UV na zmianę stężenia fioletu krystalicznego

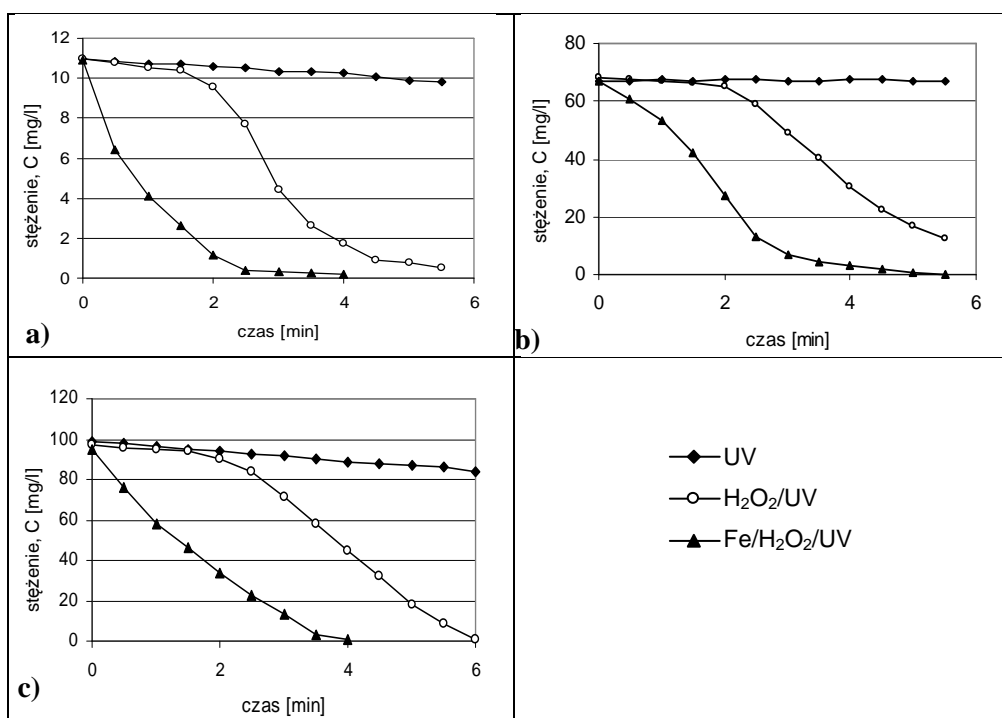
Wpływ stosunku Fe^{2+} do H_2O_2 w odczynniku Fentona na szybkość rozkładu barwnika określano na przykładzie fioletu krystalicznego. Stwierdzono, że wzrost ilości żelaza w stosunku do H_2O_2 skutkuje zwiększeniem szybkości rozkładu (tab. 4).

Tabela 4

Stałe szybkości reakcji rozkładu fioletu krystalicznego w zależności od stosunku $\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$

$\text{Fe}^{2+} : \text{H}_2\text{O}_2$	Stała szybkości b min^{-1}	R^2
1:15	0,6939	0,9857
1:10	0,9490	0,9872
1:7	1,4491	0,9944
1:5	1,6826	0,9992

Analiza danych doświadczalnych na podstawie wyników uzyskanych dla fioletu krystalicznego wykazała, że reakcja rozkładu pod wpływem odczynnika Fentona zachodzi zgodnie z kinetyką reakcji I rzędu. Stała szybkości uzyskuje największą wartość dla stosunku Fe^{2+} do H_2O_2 wynoszącego 1:5.



Rys. 4. Analiza porównawcza zmian stężenia barwników w roztworach wodnych w czasie w zależności od zastosowanych czynników utleniających: a) fiolet krystaliczny, b) czerwień fenolowa, c) Zieleń naftolowa

Wnioski

Przeprowadzone badania i analiza otrzymanych wyników pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

1. Działanie czynników utleniających UV, H₂O₂/UV oraz Fe²⁺/H₂O₂/UV powoduje odbarwienie wodnych roztworów barwników, czemu towarzyszy zmiana pH.
2. Najwolniej proces rozkładu zachodzi pod wpływem promieniowania UV.
3. Szybkość rozkładu wzrasta po wprowadzeniu do naświetlanego układu nadtlenu wodoru. Wzrost dawki H₂O₂ skutkuje wzrostem szybkości rozkładu barwnika.
4. Najszybszy rozkład barwników zachodzi pod wpływem odczynnika Fentona Fe²⁺/H₂O₂/UV. Wzrost ilości Fe²⁺ w odczynniku Fentona przyspiesza rozkład.

Literatura

- [1] Shen Y.S., Wang D.K., Development of photoreactor design equation for the treatment of dye wastewater by UV/H₂O₂ process, *Journal of Hazardous Materials* 2002, 89, 267-277
- [2] Arslan I.A., Isil A.B., Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application, *J. Chemical Technology and Biotechnology* 2001, 76, 53-60.

- [3] Ledakowicz S., Olejnik D., Perkowski J., Żegota H., Wykorzystanie procesów pogłębionego utleniania do rozkładu niejonowego środka powierzchniowo czynnego Triton X-114, *Przemysł Chemiczny* 2001, 80, 453-459.
- [4] Jamroz T., Ledakowicz S., Żyła R., Sencio B., Biologiczna ocena skuteczności odbarwiania rozтворów barwników w procesie pogłębionego utleniania, *Ochrona Środowiska* 2001, 1, 29-32.
- [5] Georgiou D., Melidis P., Aivasidis A., Gimouhopoulos K., Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide, *Dyes and Pigments* 2001, 52, 69-78.

The Use of Advanced Oxidizing Agents for the Removing of the Chosen Dyes from Aqueous Solutions

Removing organic impurities, particularly difficult-to-biodegrade substances, from water and wastewater is an important problem requiring further investigation. An increasing number of researchers consider the use of Advanced Oxidation Processes (AOPs). This paper discusses the effects of UV radiation (254 nm), hydrogen peroxide, and Fenton's reagent on the concentration of dyes. The dyes selected for the analysis were: methyl violet with a concentration of 10mg/l representing triphenylmethane dyes, also known as aniline dyes; phenol red with a concentration of 100 mg/l, representing acid dyes; and naphthol green with a concentration of 70 mg/l representing nitro dyes. It was found that the exposure to these oxidants resulted in gradual decolourization and acidification of the reaction mixture. The slowest decomposition rates were observed during the exposure to UV radiation; in the case of phenol red, the colour of the solution remained unchanged even after 80 minutes of exposure. The exposure to H₂O₂/UV caused a considerable (more than tenfold) increase in the decomposition rate. The synergistic effect of H₂O₂ and UV radiation resulting in enhanced oxidation was observed for all the dyes. An increase in the amount of oxidant resulted in a 2.5-fold increase in the dye decomposition rate. The test results illustrate that Fenton's reagent with UV radiation was the most effective oxidizing agent. After 3 minutes of exposure to the Fe²⁺/H₂O₂/UV system with the weight ratio of Fe²⁺:H₂O₂ being 1:5, there was a 97% decrease in the dye concentration followed by complete decolourization of the solution.

Keywords: dyes, degradation, advanced oxidation processes, radical reaction