



POSÚDENIE ÚČINNOSTI ODSTRAŇOVANIA KONGOČERVENE POMOCOU PERSÍRANU AKTIVOVANÉHO UV ŽIARENÍM

JURAJ MICHÁLEK¹ - LENKA BLINOVÁ² - VERONIKA KVORKOVÁ³

ASSESSMENT OF THE EFFICIENCY OF CONGORED REMOVAL USING UV-ACTIVATED PERSULFATE



INTEGRATED SAFETY OF ENVIRONS '2021

¹ Materiálovotechnologická fakulta STU v Trnave, Ústav integrovanej bezpečnosti, Ulica Jána Bottu č. 2781/25, 917 24 Trnava, Slovenská republika ✉ Email: juraj.michalek@stuba.sk ORCID iD: 0000-0002-4775-1210

² Materiálovotechnologická fakulta STU v Trnave, Ústav integrovanej bezpečnosti, Ulica Jána Bottu č. 2781/25, 917 24 Trnava, Slovenská republika ✉ Email: lenka.blinova@stuba.sk ORCID iD: 0000-0001-6971-6558

³ Materiálovotechnologická fakulta STU v Trnave, Ústav integrovanej bezpečnosti, Ulica Jána Bottu č. 2781/25, 917 24 Trnava, Slovenská republika ✉ Email: veronika.kvorkova@stuba.sk ORCID iD: 0000-0003-4539-5635

Competing interests : The author declare no competing interests.

Publisher's Note: Slovak Society for Environment stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations. Copyright: © 2021 by the authors.



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

This license allows reusers to distribute, remix, adapt, and build upon the material in any medium or format, so long as attribution is given to the creator. The license allows for commercial use.

Review text in the conference proceeding: Contributions published in proceedings were reviewed by members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.

ABSTRAKT

Príspevok sa zaoberá posúdením účinnosti odstraňovania vybraného farbiva –kongočervene (KČ) z vodného roztoku. Pre odstránenie farbiva sa využili vybrané progresívne oxidačné metódy (AOP), konkrétne samotná UV fotolýza, UV s peroxidom vodíka (UV/H₂O₂) a UV s persíranom draselným (UV/PS). Vplyv reakčného času sa sledoval po 5, 10, 20 a 30 minútach odstraňovania. Za najúčinnějšíu z použitých metód možno na základe výsledkov považovať metódu UV/PS, pričom k úplnému odstráneniu KČ (100 %)došlo po 20 minútach.

Príučové slová: farbivo, kongočerveň, UV fotolýza, persíran draselný, progresívne oxidačné metódy

ABSTRACT

The paper deals with the assessment of efficiency of removing the selected dye – congo red (KČ) from aqueous solution. Selected advanced oxidation processes (AOP) were used to remove the dye, namely UV photolysis alone, UV with hydrogen peroxide (UV/H₂O₂) and UV with potassium per sulfate (UV/PS). The effect of reaction time was monitored after 5, 10, 20 and 30 minutes of removal. Based on the results, the UV/ PS method can be considered as the most effective of the methods used, while the complete removal of the KČ(100 %) occurred after 20 minutes.

Keywords: dye, congored, UV photolysis, potassium per sulfate, advanced oxidation processes



ÚVOD

Narastajúce znečistenie vodných tokov je výsledkom rastúcej urbanizácie a priemyselného rastu. Medzi nebezpečné odpadové vody možno zaradiť odtoky z farbenia plastov, potravín a kože [1, 2]. Odhaduje sa, že približne $2,8 \times 10^5$ ton textilných farbív sa každoročne vypustí vo forme odpadových vôd [2, 3]. Farbivami kontaminovaná voda môže vážne znečistiť povrchové vody v dôsledku absorpcie slnečného svetla, ktoré narúša prirodzenú fotosyntézu vodných rastlín, čo vedie k oveľa nižšej koncentrácii rozpusteného kyslíka a nižšej samočistiacej schopnosti. Textilné farbivá sú často derivátmi aromatických zlúčenín, ktoré majú toxické, karcinogénne, teratogénne a mutagénne účinky na ľudí a zvieratá [1, 4].

KČ je farbivo, ktoré patrí do skupiny kyslých, priamych azofarbív a je používané v mnohých oblastiach, napr. v textilnom, papierenskom, gumárenskom a plastikárskom priemysle. Je známe, že toto farbivo metabolizuje na benzidín, ktorý je známy karcinogenitou a mutagenitou a predstavuje potenciálne nebezpečenstvo bioakumulácie. Expozícia tomuto farbivu môže spôsobiť aj alergické problémy [5].

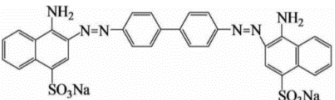
Prečistenie/úpravu odpadovej vody kontaminovanej farbivami je možné použiť fyzikálne, biologické a chemické metódy. Využívajú sa rôzne technológie ako napr. adsorpcia, koagulácia, flokulácia či reverzná osmóza. Využívaním niektorých spomenutých metód je možné dosiahnuť významné odstránenie farbív, avšak obmedzujúcim faktorom sú náklady a vznik sekundárnych odpadov [6]. Okrem tradičných procesov čistenia odpadových vôd sa využívajú aj AOP, ktoré si získali veľkú pozornosť pri čistení odpadových vôd vďaka vysokej účinnosti odstraňovania a neselektivitve. Tieto metódy sú založené na produkcii vysoko reaktívnych hydroxylových radikálov (HO^\bullet) s redoxným potenciálom $E_0 = 1,9 - 2,7 \text{ V}$ [6, 7]. Za posledné roky bolo spracovaných mnoho štúdií využívajúcich pre čistenie kontaminovaných vôd síranové radikály. Vďaka vysokému redoxnému potenciálu síranového radikálu $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($E_0 = 2,6 - 3,1 \text{ V}$), má silnú oxidačnú kapacitu, čo prináša nové možnosti v čistení odpadových vôd. Síranový radikál má v porovnaní s hydroxylovým radikálom dlhšiu životnosť ($t_{1/2} = 30 - 40 \mu\text{s}$ a $t_{1/2} = <1 \mu\text{s}$ v uvedenom poradí), čo umožňuje dlhší kontakt medzi $\text{SO}_4^{\bullet-}$ a znečisťujúcou látkou [7]. Aktiváciu síranových radikálov je možné dosiahnuť napr. teplom, ultrafialovým žiarením, prechodnými kovmi, elektrolýzou, rádiolýzou, ultrazvukom, ozónom [8, 9, 10].

MATERIÁL A METÓDY

Chemikálie

V experimentoch boli použité KČ (LACHEMA, Česká republika), persíran draselný (LACHEMA, Česká republika), peroxid vodíka (30%, MIKROCHEM, Slovensko). Pri všetkých experimentoch bola použitá destilovaná voda. Vlastnosti a štruktúra KČ sú popísané v Tab. 1.

Tab. 1 - Vlastnosti a štruktúra KČ [11]

Chemický vzorec	$\text{C}_{32}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$
Mólová hmotnosť	$696,68 \text{ g mol}^{-1}$
Absorbčné maximum (λ_{max})	497 nm
Štruktúra	

Použité prístroje

Pre meranie pH bol použitý pH meter Multi 340i od WTW vybavený elektródou SenTix. Pre stanovenie účinnosti odstránenia KČ sa používal UV/VIS spektrofotometer GENESYS 8 s použitím



kremennej kvety s hrúbkou 1 mm. Maximálna absorbanca pre KČ pri UV fotolýze a UV/H₂O₂ sa merala pri 497 nm. Pri UV/PS došlo v dôsledku pridania persíranu k zmene pH z hodnoty 6,6 na hodnotu 2,9 – 3,3 (v závislosti od koncentrácie PS) a zároveň k zmene sfarbenia KČ z červenej na modrofialovú, pričom sa maximálna absorbanca posunula z 497 nm na 570 nm. Účinnosť odstránenia KČ bola vypočítaná podľa nasledujúceho vzorca:

$$\eta = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

kde A_0 je počiatočná absorbanca a A je absorbanca nameraná v konkrétnom čase.

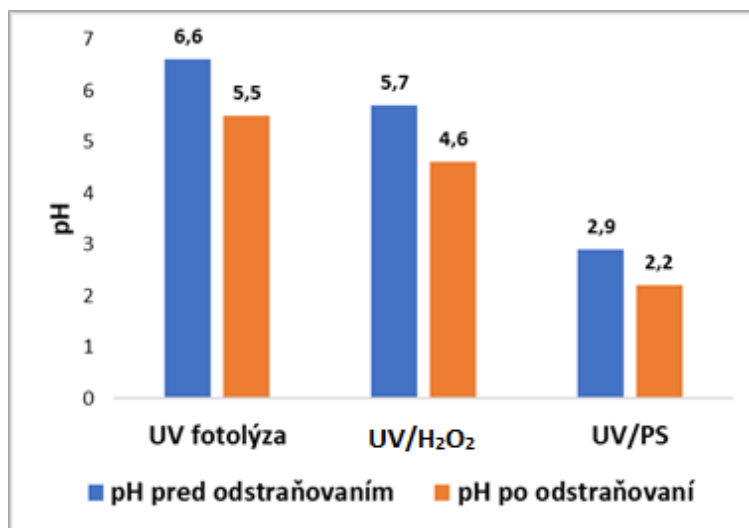
Postup práce

Najprv sa pripravil roztok KČ s koncentráciou 25 mg l⁻¹. Do 50 ml roztoku farbivas koncentráciou 25 mg l⁻¹ sa pridalo požadované množstvo peroxidu vodíka tak, aby sa dosiahla koncentrácia 100 mmol dm⁻³ a požadované množstvo koncentrovaného roztoku persíranu draselného tak, aby sa dosiahla požadovaná koncentrácia (1, 5 a 10 mmol dm⁻³). Pripravená zmes sa vložila do UV reaktora a sledovala sa účinnosť odstraňovania KČ po 5, 10, 20 a 30 minútach. UV reaktor pozostáva zo strednotlakovej ortuťovej výbojky s výkonom 125 W, ktorá je umiestnená v kremennej nádobe. Výbojka vyžaruje prevažne žiarenie pri 365–366 nm a taktiež s menšími množstvami v ultrafialovej oblasti pri 265, 297, 303, 313 a 334 nm, ako aj s významnými množstvami vo viditeľnej oblasti pri 404–408, 436, 546 a 577–579 nm. Reaktor je zároveň chladený vodou pre dosiahnutie konštantnej teploty. Vonkajšia časť reaktora bola prekrytá hliníkovou fóliou. Všetky experimenty sa realizovali v triplikátoch.

VÝSLEDKY

Zmena pH

Na Obr. 1 možno pozorovať, že po použití uvedených metód došlo aj k miernemu zníženiu pH roztokov KČ.



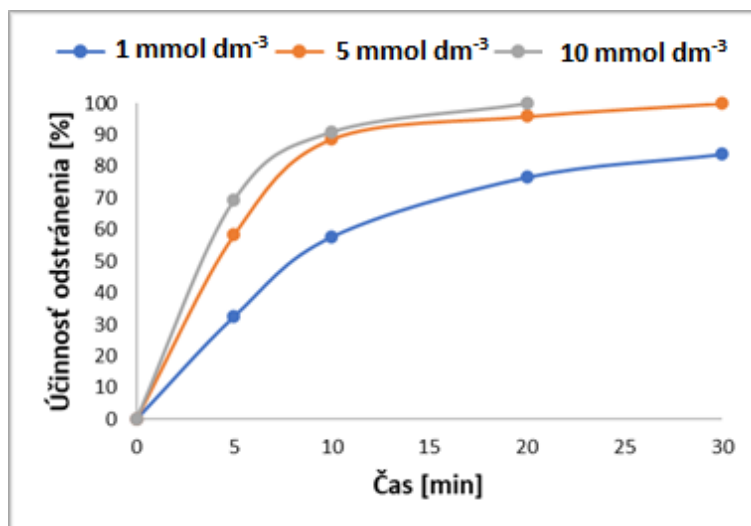
Obr. 1– Zmena pH roztokov KČ

Vplyv koncentrácie persíranu draselného na účinnosť odstránenia KČ

Pre stanovenie optimálnych podmienok odstránenia farbiva prostredníctvom UV/PS boli použité rôzne koncentrácie PS (1 mmol dm⁻³, 5 mmol dm⁻³ a 10 mmol dm⁻³). Na nasledujúcom obrázku je zobrazená kinetika odstraňovania KČ pri rôznych koncentráciách PS. Z výsledkov možno pozorovať, že so zvyšujúcou koncentráciou PS sa zvyšuje aj účinnosť odstránenia KČ. Pri použití PS s koncentráciou 1 mmol dm⁻³ sa po 30 minútach dosiahla účinnosť odstránenia 84 %, pričom takáto



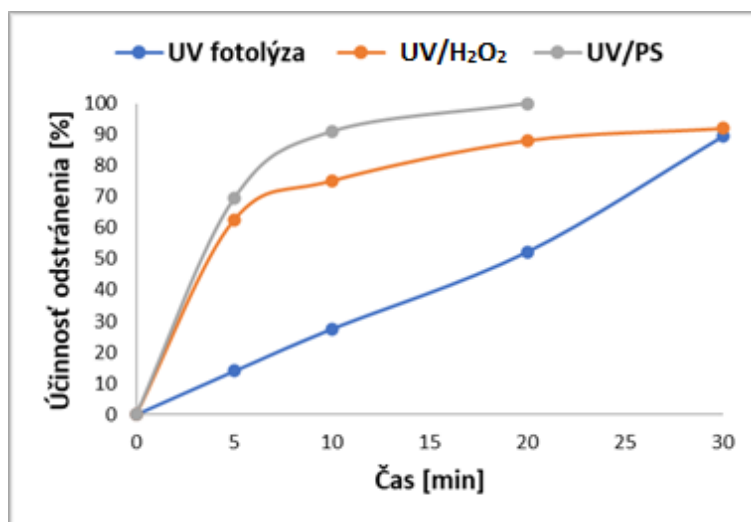
nízka účinnosť mohla byť spôsobená nedostatkom vyprodukovaných síranových radikálov. Účinnosti odstránenia pri použití PS s koncentraciami 5 a 10 mmol dm⁻³ sa výrazne nelíšili. Pri 5 mmol dm⁻³ PS sa po 20 minútach odstránilo 96 % KČ, pričom pri PS s koncentraciou 10 mmol dm⁻³ došlo k úplnému odstráneniu.



Obr. 2– Vplyv koncentrácie PS na účinnosť odstránenia KČ

Porovnanie účinnosti odstránenia KČ UV fotolýzou, UV/H₂O₂ a UV/PS

Na nasledujúcom obrázku sú znázornené výsledky účinnosti odstránenia KČ pri použití UV fotolýzy, UV/H₂O₂ (zdroj HO[•]) a UV/PS (zdroj SO₄^{•-}). Z výsledkov možno pozorovať, že počítačová schopnosť UV/H₂O₂ odstraňovať KČ je silnejšia v porovnaní s UV fotolýzou, avšak výsledné odstránenie po 30 minútach je približne rovnaké (89% pre UV fotolýzu a 92% pre UV/H₂O₂). Najlepšia účinnosť odstránenia KČ sa dosiahla pomocou UV/PS (koncentrácia PS: 10 mmol dm⁻³), kedy sa po 20 minútach odstránilo 100% modelového vodného roztoku KČ.



Obr. 3– Porovnanie účinnosti odstránenia KČ metódami UV fotolýza, UV/H₂O₂ a UV/PS

Aj keď je koncentrácia H₂O₂ desaťkrát vyššia ako v prípade PS, generované hydroxylové radikály nereagujú s KČ tak účinne ako sulfátové radikály. Tento rozdiel môže byť spôsobený rôznym mechanizmom reakcií [8].



ZÁVER

UV/PS sa javí ako vysoko účinná metóda pre odstraňovanie priemyselných alebo textilných farbív. V tejto štúdií bolo použité farbivo kongočerveň ako kontaminant odpadových vôd. Odfarbenie tohto nebezpečného farbiva sa uskutočnilo aktiváciou persíranu draselného strednotlakovou ortuťovou 125 W UV lampou. Výsledky preukázali, že pri koncentrácii 10 mmol dm^{-3} PS sa po 20 minútach odstránilo 100% KČ (25 mg l^{-1}). V ďalšej štúdií bude vhodné sledovať vplyv pH, vznik medziproduktov, celkové odstránenie organického uhlíka a výslednú toxicitu.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] Luo, W., Wu, D., Gan, L., Cheng, X., Ma, Q., Tan, F., Gao, J., Zhou, W., Wang, S., Zhang, F., & Ma, J. (2020). Oxidation of Congo Red by thermally activated persulfate process: Kinetics and transformation pathway. *Separation and Purification Technology*, 244, article 116839. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116839>
- [2] Singh, R. L., Singh, P. K., & Singh, R. P. (2015). Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes – A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 104, 21-31. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.04.027>
- [3] Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent waste water dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676-4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>
- [4] Abe, F. R., Soares, A., de Oliveira, D. P., & Gravato, C. (2018). Toxicity of dyes to zebrafish at the biochemical level: Cellular energy allocation and neurotoxicity. *Environmental Pollution*, 235, 255-262. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.020>
- [5] Ghorai, S., Sarkar, A. B., Panda, A. B., & Pal, S. Effective removal of Congo Red dye from aqueous solution using modified xanthan gum / silica hybrid nanocomposite as adsorbent. *Bioresource Technology*, 144, 487-491. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.108>
- [6] Elahmadi, M. F., Bensalah, N., & Gadri, A. (2009). Treatment of aqueous wastes contaminated with Congo Red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2-3), 1163-1169. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.139>
- [7] Oh, W. D., Dong, Z., & Lim, T. T. (2016) Generation of sulfate radical through heterogeneous catalysis is for organic contaminants removal: Current development, challenges and prospects. *Applied Catalysis B: Environmental*, 194, 169-201. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.003>
- [8] Krawczyk, K., Waclawek, S., Kudlek, E., Silvestri, D., Kukulski, T., Gröbel, K., Padil, V., & Černík, M. (2020). UV-Catalyzed Persulfate Oxidation of an Anthraquinone Based Dye. *Catalysts*, 10(4), article 456. <https://doi.org/10.3390/catal10040456>
- [9] Qiao, J., Luo, S., Yang, P., Jiao, W., & Liu, Y. (2019). Degradation of Nitrobenzene-containing waste water by ozone / persulfate oxidation process in a rotating packed bed. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 99, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.02.015>
- [10] Ushani, U., Lu, X., Wang, J., Zhang, Z., Dai, J., Tan, Y., Wang, S., Li, W., Niu, C., Cai, T., Wang, N., & Zhen, G. (2020). Sulfate radical-based advanced oxidation technology in various environmental remediation: A state-of-the-art review. *Chemical Engineering Journal*, 402, article 126232. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126232>
- [11] Raharinarina, D., Ramanantsoahena, G., Razafindramisa, F. L., & Leitner, N. K. V. (2009). Comparison of UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes for the decoloration of azo dyes Congo Red in various kinds of water. Paper presented at the 4th High-Energy Physics International Conference, Antananarivo, Madagascar.