

Ewa ADAMEK¹, Wojciech BARAN¹, Izabela SZOŁTYSEK-BOŁDYS¹
i Andrzej SOBCZAK²

OCENA EFEKTYWNOŚCI PROCESU FOTODEGRADACJI BARWNIKÓW AZOWYCH W OBECNOŚCI TLENKU CYNKU

THE ASSESSMENT OF THE EFFECTIVENESS OF PHOTODEGRADATION OF AZO-DYES IN THE PRESENCE OF ZINC OXIDE

Abstrakt: Trudności w usuwaniu zanieczyszczeń pochodzących z przemysłu włókienniczego (tzw. barwne ścieki) stanowią ważny problem, głównie w krajach rozwijających się. Jest to spowodowane m.in. trwałością i odpornością barwników na procesy biodegradacji oraz niecałkowitym usuwaniem w oczyszczalniach ścieków. Jednym z rozwiązań może być połączenie konwencjonalnego oczyszczania z tzw. metodami pogłębionego utleniania, do których zalicza się procesy fotokatalityczne. Celem niniejszej pracy była ocena efektywności procesu fotokatalitycznej degradacji barwników azowych (kationowych i anionowych) w ich roztworach wzorcowych w obecności tlenku cynku (ZnO) jako fotokatalizatora. Dla roztworu każdego barwnika, przy różnym pH (3,0-10,5) oraz dla różnych ilości ZnO (25-500 mg), wyznaczano stopień adsorpcji, stopień fotodegradacji oraz stałe szybkości reakcji degradacji. Stwierdzono, że wszystkie badane barwniki były odporne na fotolizę, a w obecności ZnO i pod wpływem promieniowania UV uległy fotokatalitycznej degradacji. Omawiane procesy rozkładu przebiegały każdorazowo zgodnie z kinetyką reakcji pseudopierwszego rzędu względem degradowanego barwnika. Najkorzystniejsze warunki do przeprowadzenia fotokatalitycznej degradacji dla prawie wszystkich barwników to pH 8,5-9,5 oraz 1,0 g ZnO/dm³. Wykazano również zależność pomiędzy stopniem adsorpcji barwników na powierzchni fotokatalizatora i stopniem ich fotodegradacji a pH roztworu i budową barwnika.

Słowa kluczowe: barwniki azowe, fotokatalityczna degradacja, tlenek cynku

Wstęp

Obecnie na świecie jest produkowanych ponad 100 000 barwników. Szacuje się, że w ciągu jednego roku ich roczna produkcja sięga $7 \cdot 10^5$ - $1 \cdot 10^6$ Mg, a wraz z odpadami poprodukcyjnymi do środowiska trafia ok. 10-15% barwników [1].

W myśl koncepcji ekorozwoju kraje wysokorozwinięte dążą do ograniczenia ilości wytwarzanych zanieczyszczeń. W fabrykach włókienniczych w krajach rozwijających się konwencjonalne usuwanie zanieczyszczeń (w postaci barwnych ścieków) stanowi jednak istotny problem. Większość stosowanych barwników - ze względu na złożoną strukturę cząsteczkową - jest stabilna i odporna na procesy biodegradacji. Skutkiem tego jest trwałość i trudność do usunięcia barwa ścieków oraz duża zawartość w nich związków organicznych [2]. Konwencjonalne metody oczyszczania ścieków połączone z metodami biologicznym są często nieefektywne. Obecność barwników w ściekach może naruszyć przebieg procesów biologicznego rozkładu w oczyszczalniach. Niektóre z barwników ulegają silnej adsorpcji na osadzie czynnym; istnieje więc ryzyko bezpośredniego wprowadzenia niedoczyszczonych, barwnych ścieków do wód powierzchniowych. Obecność barwników w zbiornikach wodnych powoduje zmiany jej przepuszczalności dla światła, co przyczynia

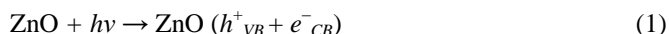
¹ Zakład Chemii Ogólnej i Nieorganicznej, Wydział Farmaceutyczny z Oddziałem Medycyny Laboratoryjnej, Śląski Uniwersytet Medyczny w Katowicach, ul. Jagiellońska 4, 41-200 Sosnowiec, tel. 32 364 15 64, email: eadamek@sum.edu.pl

² Instytut Medycyny Pracy i Zdrowia Środowiskowego, ul. Kościelna 13, 41-200 Sosnowiec

* Praca była prezentowana podczas konferencji ECOpole'14, Jarnołtówek, 15-17.10.2014

się m.in. do zahamowania fotosyntezy oraz zmian w procesach metabolicznych organizmów zamieszkujących akwenty [3, 4].

Proponowane nowe technologie oczyszczania, m.in. procesy membranowe i metody pogłębionego utleniania (*Advanced Oxidation Processes*, AOPs), mają - niestety - pewne ograniczenia [5, 6]. W wielu krajach, zwłaszcza rozwijających się, wybór sposobu oczyszczania ścieków opiera się na rachunku ekonomicznym: poniesione koszty muszą być jak najniższe. Jednym z rozwiązań może być połączenie oczyszczania biologicznego z AOPs, zwłaszcza z procesami fotochemicznymi [7, 8]. Przykładem takiego procesu jest fotokatalityczna degradacja w suspensji półprzewodnika (np. ZnO), inicjowana promieniowaniem UV



gdzie:

h^+_{VB} - dziura (hole) wygenerowana w paśmie walencyjnym półprzewodnika, posiadająca silne własności utleniające,

e^-_{CB} - elektron w paśmie przewodnictwa półprzewodnika o własnościach silnie redukujących.

Powstają w reakcjach:



rodnik hydroksylowy (HO^*) ma jeden z najwyższych potencjałów utleniająco-redukujących, co umożliwia utlenianie praktycznie wszystkich związków organicznych, nawet tych o bardzo wysokiej trwałości i o złożonej strukturze cząsteczkowej. Istotnymi zaletami fotokatalizy są prostota wykonania i wysoka efektywność [9]. Dodatkowo, w odróżnieniu od TiO_2 , do degradacji związków organicznych - w tym barwników azowych - ZnO może aktywnie wykorzystywać światło słoneczne jako źródło energii [10].

Celem pracy było przeprowadzenie procesu fotodegradacji wybranych barwników azowych w obecności ZnO jako fotokatalizatora oraz dokonanie analizy uzyskanych wyników w obniesieniu do budowy cząsteczek barwnika.

Materiały i metody

Charakterystyka wybranych barwników azowych została zamieszczona w tabeli 1.

Wyjściowe roztwory barwników ($0,1 \text{ mmol/dm}^3$) zostały przygotowane w wodzie redetylowanej. Do szklanych krystalizatorów (pojemność 500 cm^3 , średnica $10,4 \text{ cm}$) wprowadzano po 10 cm^3 tych roztworów, 90 cm^3 wody redetylowanej oraz naważki ZnO (czystość $> 99\%$, Sigma-Aldrich). W przypadku doświadczeń dotyczących fotolizy do roztworów barwników nie dodawano naważek ZnO. Przygotowane próbki były intensywnie mieszane (mieszadła magnetyczne, Wigo ES-21), a w trakcie mieszania ustalano wartości pH. Przez 20 min przed rozpoczęciem naświetlania oraz w ciągu jego trwania próbki roztworów barwników były stale mieszane. Do naświetlania użyto czterech lamp UV - Philips Actynic BC, TL-40 W/10 (natężenie: $\text{UVa} = 5,35\text{-}5,21 \text{ W/m}^2$, $\text{VIS} = 9,29\text{-}9,24 \text{ W/m}^2$). Po określonym czasie z badanych próbek pobierano porcje (3 cm^3), które następnie odwirowywano (10 min , 400 RPM , Centrifuge MPW-223e).

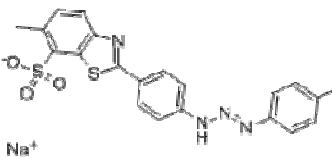
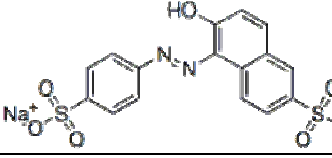
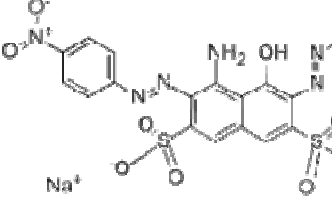
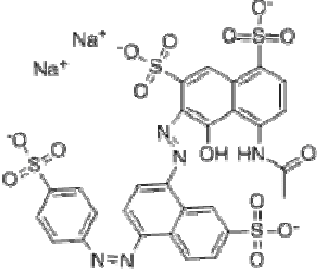
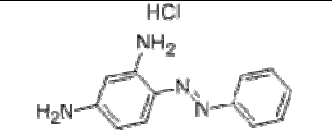
Przebieg zmian stężenia barwników podczas fotolizy oraz podczas procesu fotodegradacji rejestrowano w zakresie 200-800 nm za pomocą spektrofotometru Varian Cary 50 wyposażonego w kuwety kwarcowe (długość drogi optycznej 1 cm).

Tabela 1

Charakterystyka wybranych barwników azowych

Table 1

Characteristics of the studied azo-dyes

Nazwa polska	Synonimy	Skrót stosowany w tekście	Wzór strukturalny	Color Index C.I.	Masa molowa [g/mol]	λ_{\max} [nm]
Żółcień tytanowa	Thiazogelb G, Titan Yellow, Clayton Yellow, Direct Yellow 9	TY (Titan Yellow)		19540	695,72	404
Żółcień pomarańczowa FCF	Sunset Yellow FCF, Orange Yellow 6, Food Yellow 3	OY (Orange Yellow 6)		15985	452,37	482
Czerń amidowa 10B	Amido Black 10B, Acid Black 1, Naphtalene Black 12	AB (Acid Black 1)		20470	616,49	617
Czerń brylantowa PN	Brilliant Black BN, Food Black 1, Blue Black BN	BB (Brilliant Black BN)		28440	867,68	572
Chryzoidyna	Chryzoidine G, Basic Orange 2	BO (Basic Orange 2)		11270	248,71	432

Do analizy wyników badań posłużono się następującymi wielkościami: stopniem fotolizy (X) oraz - oddzielnie - pojęciami dekoloryzacji roztworu (Y) i fotokatalitycznej degradacji barwników (Z). Dekoloryzacja dotyczy wyłącznie procesów fizycznych, m.in. adsorpcji, koagulacji i flokulacji barwników, zachodzących w próbkach z dodatkiem ZnO, ale niepoddanych naświetlaniu. Z kolei fotodegradacja barwników oznacza wyłącznie rozkład barwników w procesie fotokatalitycznych, tzn. w obecności ZnO i pod wpływem promieniowania UVA. Wymienione powyżej wielkości były wyznaczone na podstawie równań:

$$X = 100 (1 - A_X/A_0) \quad (4)$$

$$Y = 100 (1 - A_Y/A_0) \quad (5)$$

$$Z = 100 (1 - A/A_Y) \quad (6)$$

gdzie:

A_0 - absorbancja roztworu barwnika bez naświetlania,

A_X - absorbancja roztworu barwnika po naświetlaniu promieniowaniem UV,

A_Y - absorbancja roztworów barwników po dodaniu ZnO oraz po odwirowaniu (bez naświetlania),

A - absorbancja roztworów barwników po dodaniu ZnO i po naświetlaniu oraz po odwirowaniu.

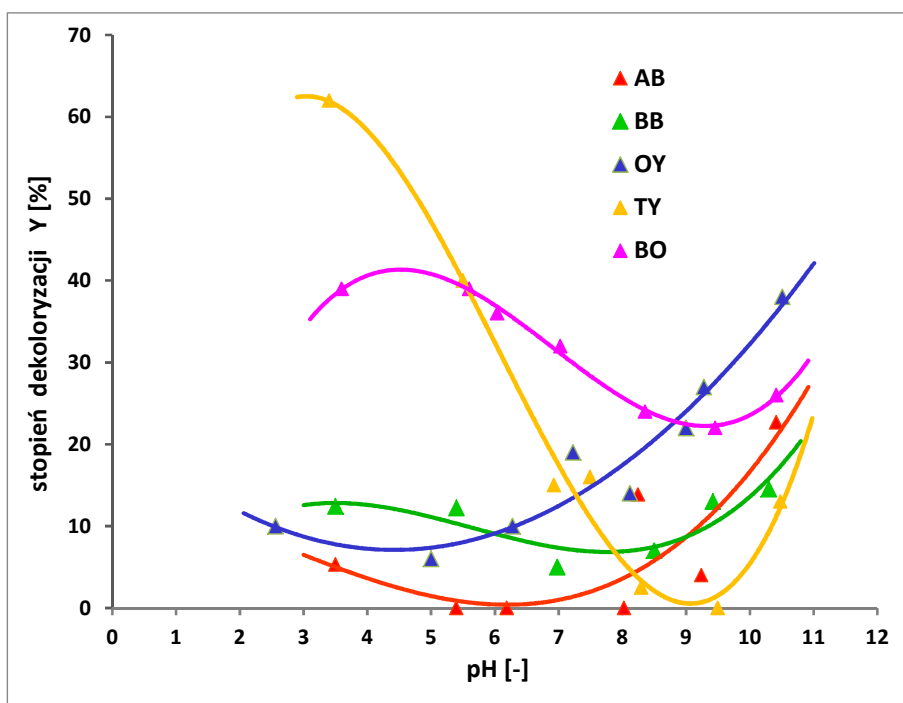
Dyskusja wyników

W pierwszym etapie badań dokonano oceny trwałości wybranych barwników na promieniowanie UVA. W tym celu ich roztwory ($0,01 \text{ mmol/dm}^3$) były naświetlane przez 90 min. W celu prawidłowej interpretacji wyników samego procesu fotokatalitycznego fotolizę barwników prowadzono w próbkach o różnym pH, tzn. przy 3,0, 7,0 i 9,5. Ponadto, w trakcie wyznaczenia stopnia fotolizy dokonywano korekty związanej z odparowywaniem wody w trakcie naświetlania. Stwierdzono, że w ustalonych warunkach doświadczalnych żaden z badanych barwników nie uległ rozkładowi pod wpływem promieniowania UVA.

W drugim etapie dokonano oceny wpływu pH na fotokatalityczną degradację barwników azowych ($0,01 \text{ mmol/dm}^3$) w obecności ZnO (50 mg). Stwierdzono, że wszystkie badane barwniki ulegały fotodegradacji w obecności ZnO, a stopień ich rozkładu zależał od pH środowiska, typu barwnika oraz od stopnia jego adsorpcji na powierzchni fotokatalizatora.

Na rysunku 1 przedstawiono zmiany w dekoloryzacji roztworów barwników azowych (Y) wynikające ze zmiany pH środowiska. Przyjęto, że dekoloryzacja była przede wszystkim skutkiem adsorpcji cząstek barwników na powierzchni ZnO (próbki te nie były naświetlane). Barwnik kationowy (BO) adsorbował się na powierzchni ZnO zarówno w środowisku kwaśnym ($Y \sim 40\%$ przy pH 3,5), obojętnym ($Y \sim 18\%$ przy pH 7), jak i zasadowym ($Y > 20\%$ przy pH $> 8,5$). Z grupy barwników azowych anionowych (AB, BB, OY, TY) tylko jeden, tzn. TY, silnie adsorbował się na powierzchni ZnO w środowisku kwaśnym, przy pH $\sim 3,5$. Wyznaczony w tych warunkach stopień dekoloryzacji roztworu TY był stosunkowo wysoki i wynosił $\sim 62\%$. W przypadku tego barwnika dekoloryzacja roztworów była zależna od zmiany pH, tzn. wraz ze wzrostem pH adsorpcja barwnika TY była coraz mniejsza, osiągając minimalną wartość (0%) przy pH

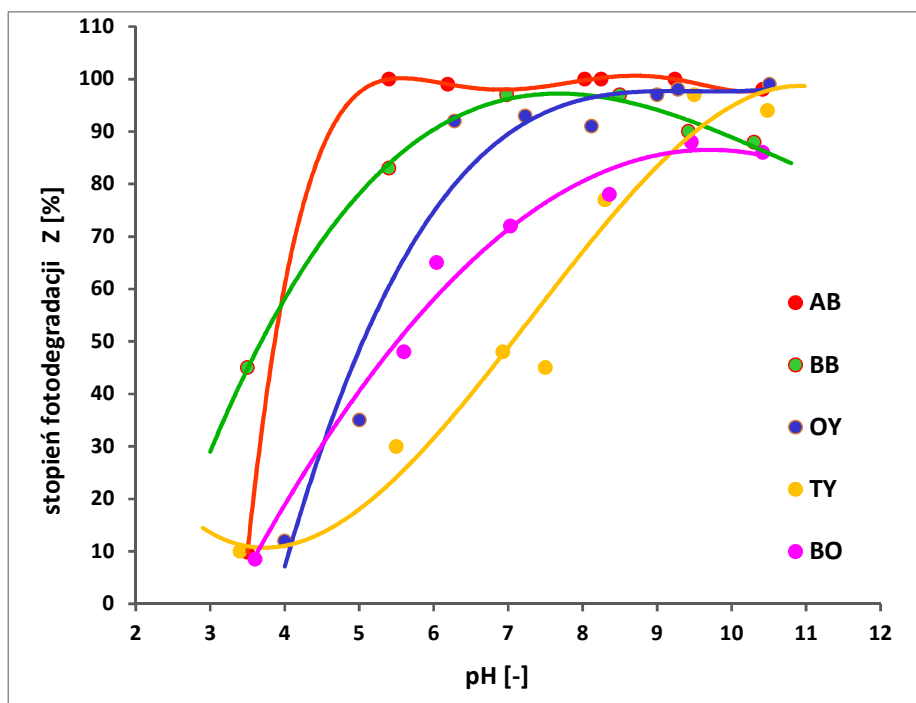
9,5. Dalszy wzrost pH spowodował wzrost stopnia adsorpcji TY, przy pH 10,4 stopień dekoloryzacji roztworu sięgał ~ 13%. Pozostałe barwniki anionowe w środowisku kwaśnym i obojętnym adsorbowały się na powierzchni ZnO na poziomie 5-15%. Zwiększenie zasadowości spowodowało zwiększenie stopnia adsorpcji AB, BB i OY, a tym samym stopień dekoloryzacji roztworów do 18-35% przy pH ~ 10,5.



Rys. 1. Zmiany dekoloryzacji roztworów barwników azowych ($0,01 \text{ mmol/dm}^3$) w obecności ZnO (50 mg) w zależności od pH środowiska

Fig. 1. The changes in the decolouration of azo dyes solutions ($0,01 \text{ mmol/dm}^3$) in the presence of ZnO (50 mg) depending on the pH of solutions

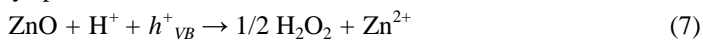
Różnice w przebiegu fotodegradacji barwników azowych przedstawiono na rysunku 2. W środowisku kwaśnym cztery spośród badanych barwników, tzn. AB, TY, OY oraz BO, ulegały fotokatalitycznej degradacji na poziomie 10%. Jedynie w przypadku BB stopień fotodegradacji wynosił w tych warunkach ~45%. W przypadku TY oraz BO, czyli barwników silnie adsorbujących się na powierzchni fotokatalizatora (rys. 1), wzrost pH środowiska przyczynił się do znacznego ich rozkładu. Przy pH ~8 stopień fotodegradacji TY i BO wynosił ~ 80%. W przypadku pozostałych barwników, tzn. AB, BB i OY, wysoki stopień rozkładu, który obserwowano już przy pH 6-7 (rzędu 90%), utrzymywał się także w środowisku silnie alkalicznym.



Rys. 2. Zmiany fotodegradacji roztworów barwników azowych (0,01 mmol/dm³) w obecności ZnO (50 mg) w zależności od pH środowiska

Fig. 2. The changes in the photodegradation of azo dyes solutions (0.01 mmol/dm³) in the presence of ZnO (50 mg) depending on the pH of solutions

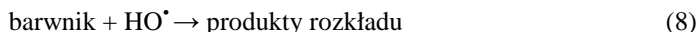
Nieznaczny stopień odbarwienia większości roztworów barwników w środowisku kwaśnym oraz ich bardzo niski stopień fotodegradacji mogą być wyjaśnione przez niską zdolność adsorpcyjną ZnO. W tych warunkach pH wynosi ona kilka procent, co potwierdzają wyniki innych badań [11]. Możliwe jest również inne wyjaśnienie zaobserwowanego, niskiego stopnia fotodegradacji wszystkich badanych barwników w środowisku kwaśnym. W badaniach prowadzonych przez m.in. Spathis i Poulios [12] wykazano, że w roztworach wodnych, pod wpływem naświetlania promieniowaniem UVa, ZnO może ulegać częściowemu rozpuszczeniu, tzw. fotokorozji. W środowisku kwaśnym przebiega ona w następujący sposób:



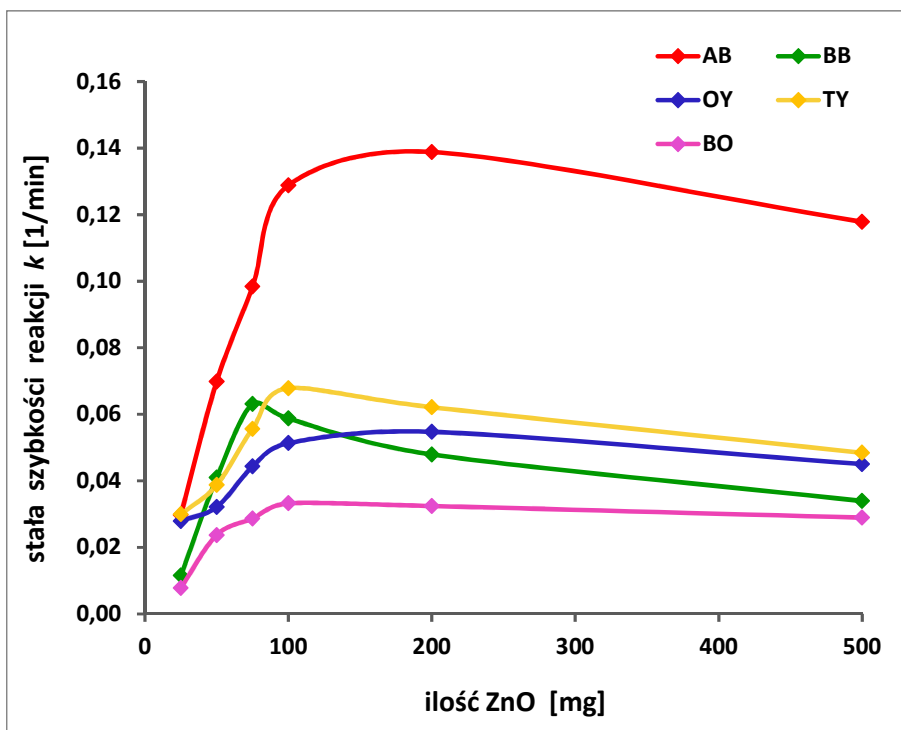
W związku z powyższym część h^+_{VB} zamiast uczestniczyć w generowaniu HO[•] (równania (2) i (3)) może uczestniczyć w konkurencyjnej reakcji utleniania ZnO (równanie (7)) i tym samym zmniejszyć całkowitą efektywność procesu fotokatalitycznego [13].

Do wysokiego rozkładu barwników azowych w środowisku kwaśnym przyczynia się najprawdopodobniej inny efekt. Na powierzchni ZnO obecne są nieskompensowane ładunki elektryczne, pochodzące od nie w pełni skoordynowanych jonów Zn²⁺ i O²⁻.

W roztworach kwaśnych powierzchnia ZnO jest sprotonowana, natomiast w roztworach o wyższym pH na powierzchni ZnO, a dokładniej w pobliżu jonów Zn^{2+} adsorbują się głównie cząsteczki H_2O i jony OH^- (H_2O_{ads} , OH^-_{ads}). Mogą one zostać utlenione przez h^+_{VB} , które zostały wygenerowane pod wpływem promieniowania UVa (równania (2) i (3)). Powstałe rodniki $HO\cdot$ mogą uczestniczyć w dalszych reakcjach wolnorodnikowych z cząstkami barwników zaadsorbowanymi na powierzchni ZnO. W rezultacie prowadzi to do degradacji związków organicznych:



Na podstawie powyższych wyników przyjęto, że najwyższe wartości stopnia fotodegradacji dla każdego z badanych barwników były w środowisku zasadowym (przy pH 8,5-9,5). W tych warunkach przeprowadzono badania dotyczące wpływu ilości użytego fotokatalizatora (0,25-5,00 g ZnO/dm³) na efektywność fotokatalitycznej degradacji barwników (rys. 3). Procesy fotodegradacji wszystkich badanych barwników przebiegały zgodnie z kinetyką reakcji pseudopierwszego rzędu. W związku z tym można było wyznaczyć stałą szybkości reakcji k [1/min].



Rys. 3. Wpływ ilości fotokatalizatora na stałą szybkości reakcji fotodegradacji barwników azowych przy pH 9; stężenie barwników = 0,01 mmol/dm³

Fig. 3. The effect of photocatalyst amount on the photodegradation rate constants at pH 9; the dyes concentration = 0.01 mmol/dm³

W przypadku wszystkich badanych barwników, tzn. AB, BB, OY, TY oraz BO, stwierdzono początkowy wzrost stałej szybkości ze wzrostem ilości dodawanego ZnO (25-100 mg). Po osiągnięciu maksymalnej wartości k , przy której proces przebiegał najefektywniej, dalszy wzrost ilości fotokatalizatora (> 100 mg) w naświetlanych próbkach barwników powodował zmniejszenie stałej szybkości, a tym samym mniejszą efektywność fotodegradacji. Zbyt wysokie stężenie cząstek ZnO, zwłaszcza w powierzchniowych warstwach naświetlanych roztworów barwników, przyczynia się do blokowania dostępu promieniowania UVa do cząstek ZnO znajdujących się w warstwach głębszych. W rezultacie dochodzi do niekorzystnego efektu rozpraszania światła na cząstkach fotokatalizatora i do zmniejszenia efektywności fotodegradacji barwników. Innym, niekorzystnym efektem stosowania zbyt wysokich stężeń fotokatalizatora może być aglomeracja jego cząstek, powodująca zmniejszenie jego powierzchni aktywnej.

Wnioski

Roztwory barwników azowych nie ulegały fotolizie w środowisku kwaśnym, obojętnym ani zasadowym, a więc były odporne na działanie promieniowania UVa. Wszystkie badane barwniki ulegały fotokatalitycznej degradacji, inicjowanej promieniowaniem UVa, w obecności ZnO jako fotokatalizatora. Procesy te w przypadku wszystkich badanych barwników przebiegały zgodnie z kinetyką reakcji pseudopierwszego rzędu. Roztwory barwników ulegały dekoloryzacji wskutek adsorpcji cząstek barwnika na powierzchni ZnO, jednak w różnym stopniu w zależności od środowiska reakcji. W miarę wzrostu pH stopień fotodegradacji wzrastał, osiągając największe wartości w środowisku zasadowym (pH 8,5-9,5). Efektywność fotodegradacji barwników zależała od ilości dodanego fotokatalizatora. Po osiągnięciu wartości optymalnej (100 mg ZnO) dalszy wzrost ilości dodanego ZnO nie miał wpływu na zwiększenie stopnia fotodegradacji barwników.

Literatura

- [1] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P. *Biores Technol.* 2001;77:247-255. DOI: 10.1016/S0960-8524(00)00080-8.
- [2] Solecka M, Ledakowicz S. *Biotechnologia.* 2005;2:103-124. www.pfb.info.pl/files/kwartalnik/2_2005/Solecka-Ledakowicz.pdf.
- [3] de Campos Ventura-Camargo B, Marin-Morales MA. *Textiles and Light Industrial Science and Technology (TLIST).* 2013;2(2)85-103. <http://www.tlist-journal.org/paperInfo.aspx?ID=5405>.
- [4] Afaq A. *Int J Pharm Bio Sci.* 2010;1:1-4. <http://ijpbs.net>.
- [5] Yuan R, Ramjaun SN, Wang Z, Liu J. *Chem Eng J.* 2012;192:171-178. DOI: 10.1016/j.cej.2012.03.080.
- [6] Zhou M, He J. *Electrochim Acta.* 2007;53:1902-1910. DOI: 10.1016/j.electacta.2007.08.056.
- [7] Castro E, Avellaneda A, Marco P. *Environ Prog Sustain Energy.* 2014;33:873-885. DOI: 10.1002/ep.11865.
- [8] Siew-Teng O, Pei-Sin K, Weng-Nam L, Sie-Tiong H, Yung-Tse H. *Water.* 2011;3:157-176. DOI: 10.3390/w3010157.
- [9] Daneshvar N, Salari D, Khataee AR. *J Photochem Photobiol A.* 2004;162:317-322. DOI: 10.1016/S1010-6030(03)00378-2.
- [10] Sakthivel S, Neppolian B, Shankar MV, Arabindoo B, Palanichamy M, Murugesan V. *Sol Energy Mat Sol C.* 2003;77:65-82. DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00255-6.
- [11] Daneshvar N, Rasoulifard MH, Khataee AR, Hosseinzadeh F. *J Hazard Mater.* 2007;143:95-101. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.08.072.
- [12] Spathis P, Poullos I. *Corros Sci.* 1995;37:673-680. DOI: 10.1016/0010-938X(95)80001-8.
- [13] Han J, Qiu W, Gao W. *J Hazard Mater.* 2010;178:115-122. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.01.050.

THE ASSESSMENT OF THE EFFECTIVENESS OF PHOTODEGRADATION OF AZO-DYES IN THE PRESENCE OF ZINC OXIDE

¹ Medicine Department of General and Analytical Chemistry, School of Pharmacy with the Division of Laboratory, Medical University of Silesia in Katowice, Sosnowiec

² Institute of Occupational Medicine and Environmental Health, Sosnowiec

Abstract: Difficulties in removing of pollutants from textile industry (the so-called coloured effluent) are a significant problem, particularly in the developing countries. It is caused by, among other, stability and resistance of dyes to biodegradation processes and incomplete removal of dyes in wastewater treatment plants. One of the solutions may be a combination of the conventional, mechanical-biological treatment with advanced oxidation processes, which include photocatalytic processes. The aim of this study was to evaluate the efficiency of photocatalytic degradation of azo dyes (cationic and anionic) in the standard solutions in the presence of zinc oxide (ZnO) as a photocatalyst. The degree of dyes adsorption, the degree of photodegradation and reaction rate constants were determined in each dye solution at different pH values (3.0-10.5) and at different amounts of ZnO (25-500 mg). All the investigated azo-dyes were resistant to photolysis and they underwent the photocatalytic degradation in the presence of ZnO and under UV-irradiation. In each case the processes were carried out in accordance with the kinetics of pseudo-first order reaction with respect to the degraded dye. The most favourable conditions to the photocatalytic degradation for almost all azo-dyes were: pH 8.5-9.5 and 1.0 g ZnO/dm³. Additionally, a relationship between the degree of dyes adsorption on the photocatalyst surface, the degree of photodegradation and pH of the dyes solutions and the dye structure was also stated.

Keywords: azo-dyes, photocatalytic degradation, zinc oxide