

Badanie trwałości barwników metalokompleksowych

Ewa MAĆKOWSKA – Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej, Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy, Bydgoszcz

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2011, 65, 4, 291-296

Wstęp

Podczas każdego procesu technologicznego, we wszystkich gałęziach przemysłu powstają produkty uboczne, które dostają się do środowiska i zanieczyszczają naturalne zbiorniki wodne i osady dennie. Intensywny rozwój produkcji barwników, pigmentów, farb, tuszów czy lakierów stworzył wiele zagrożeń dla środowiska naturalnego, wynikających ze stosowania do ich produkcji substancji barwnych. Jakiegokolwiek nietypowe zabarwienie ścieków wywołuje zainteresowanie władz zaangażowanych w ochronę środowiska, bowiem zabarwienie w odbiornikach wodnych ogranicza, między innymi, przepuszczalność światła i zdolność samooczyszczania się wód.

Większość barwników stosowanych i użytkowanych we właściwy sposób nie stanowi istotnego zagrożenia dla środowiska naturalnego, ale szeroko rozumiany przemysł barwnikarski stosuje tysiące surowców i półproduktów, wśród których zawsze może znaleźć się substancja stanowiąca zagrożenie toksykologiczne lub ekologiczne [1]. Barwniki są związkami organicznymi o różnorodnej i skomplikowanej budowie chemicznej; więcej niż połowę z nich stanowią barwniki azowe. Głównymi składnikami ich struktur chemicznych są zwykle podstawione grupy aromatyczne i heteroaromatyczne, połączone jednym lub kilkoma wiązaniami azowymi [2]. Pochodne azowe stanowią szczególnie wysokie zagrożenie toksykologiczne, kancerogenne i mutagenne [1]. Stale więc stawiane są temu przemysłowi pytania związane ze szkodliwością jego produktów. Jednak większość barwników stosowanych i użytkowanych we właściwy sposób nie stanowi istotnego zagrożenia. Przeprowadzona przez Ekologiczne i Toksykologiczne Stowarzyszenie Producentów Barwników ocena toksyczności kilku tysięcy handlowych barwników, należących do różnych grup chemicznych, wykazała, że tylko ok. 1% zdradza podwyższoną toksyczność. Zatem barwniki wykazują na ogół małą szkodliwość i, w normalnych warunkach produkcji i stosowania, nie powinny wywoływać zatrucia. Zabarwienie wody może być dla osoby postronnej oznaką dużego zanieczyszczenia nawet wtedy, gdy stężenie barwnika nie przekracza 4×10^{-5} g/dm³ i jest nieszkodliwe. Często więc, ważniejsze jest odbarwienie ścieku przed odprowadzeniem do rzek, jezior czy stawów, niż usunięcie bezbarwnych, rozpuszczalnych substancji organicznych, które zazwyczaj są właśnie niedegradowalne biologicznie i wpływają na wysoką wartość chemicznego zapotrzebowania tlenu. Barwniki praktycznie nie ulegają biologicznemu rozkładowi podczas ich krótkotrwałego pobytu w oczyszczalni. Znacząca ich część jest eliminowana przez absorpcję na osadach ściekowych; pozostała może być usunięta przez strącanie lub za pomocą procesów chemicznych. Oczyszczanie ścieków barwnych ma więc na celu przeprowadzenie takiej zmiany składu i właściwości, aby wprowadzenie ich do odbiornika nie naruszyło naturalnej równowagi biologicznej oraz nie zagrażało zdrowiu ludzi. Efekty utylizacji ścieków włókienniczych zależą nie tylko od sposobu ich oczyszczania, ale przede wszystkim od rodzaju związków chemicznych tworzących kompozycję barwną.

Duża różnorodność składu ścieku powoduje brak jednolitego podejścia do jego oczyszczania.

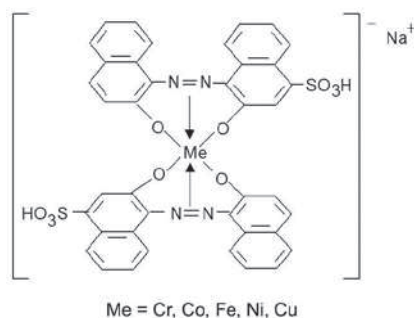
Część eksperymentalna

Procesy odbarwiania wód i ścieków prowadzi się obecnie na wiele sposobów, co świadczy o tym, że żadna z istniejących tech-

nologii nie jest w 100% skuteczna. Przeprowadzone badania [3 ÷ 6] wykazały, że barwniki najszybciej ulegają destrukcji przy zastosowaniu różnych utleniaczy lub układów pogłębionego utleniania, takich jak: UV+H₂O₂, UV+O₃ lub UV+S₂O₈²⁻. Chemiczne utlenianie powoduje przekształcenie związków organicznych, w tym także barwników, w prostsze, najczęściej bezbarwne cząsteczki, a stosowane utleniacze rozkładają się na produkty uboczne, nieszkodliwe dla środowiska.

W przedstawionych badaniach porównano efektywność metod dekoloryzacji roztworów barwnych różnymi układami utleniającymi, w celu określenia, który z nich mógłby stanowić użyteczną metodę rozkładu. Utlenianiu poddano barwne związki metalokompleksowe typu 1:2, które są bardzo konkurencyjne w stosunku do barwników kwasowych. Postęp w rozwoju włókien poliamidowych, i wzrost wymagań odnośnie do odporności barwionych wyrobów na czynniki mokre i na światło, spowodowały znaczny spadek zapotrzebowania na barwniki kwasowe. Ich miejsce zajęły barwniki metalokompleksowe typu 1:2, które charakteryzują się dużą trwałością i dość dobrym wyrównaniem. W poprzednich badaniach [3 ÷ 6] szczegółowo zanalizowano trwałość wodnych roztworów barwników metalokompleksowych typu 1:2, produkowanych przez BORUTA-ZACHEM KOLOR sp. z o.o. w Bydgoszczy. Był to Fiolet gryfalanowy RL i Granat gryfalanowy RL. Barwniki te posiadają tę samą sferę koordynacyjną, ale różne jony centralne – Co i Cr. Stwierdzono, że dekoloryzację obu barwników skutecznie i w miarę szybko można przeprowadzić nadtlenkiem wodoru w środowisku kwaśnym lub układem Fentona (H₂O₂+H₃O⁺+Fe²⁺). Reakcja dekoloryzacji zachodziła znacznie szybciej przy użyciu ozonu. Do określenia mechanizmu reakcji rozkładu barwników w roztworach wodnych wykorzystano analizę chemometryczną zmian absorbancji w czasie. W analizie chemometrycznej badanych układów, najlepsze dopasowania profili stężeńowych badanych układów do profili wzorców uzyskano zakładając, że reakcje każdego z barwników zachodzą według różnych mechanizmów. Postanowiono syntezować inne kompleksy o takiej samej sferze koordynacyjnej, ale innym jonie centralnym (Fe, Cu, Ni), i sprawdzić mechanizm ich rozkładu analizą chemometryczną.

Do badań, przygotowano wodne roztwory barwnych związków metalokompleksowych o wzorze podanym na rysunku 1. Stężenie molowe badanych roztworów wynosiło od 2×10^{-5} do 7×10^{-5} mol/dm³.



Rys. 1. Wzór barwników metalokompleksowych typu 1:2

Do roztworów dodano czynnik utleniający: H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈, H₂O₂ + Fe(II) lub O₃, uzupełniono wodą destylowaną do kreski

i starannie wymieszano, a następnie zmierzono zmiany absorpcji w czasie w zakresie 300 – 800 nm. Badania prowadzono zarówno w środowisku obojętnym, jak i kwaśnym. Ubytek barwnika obliczono według równania 1:

$$\alpha = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

gdzie:

α – stopień odbarwienia roztworu

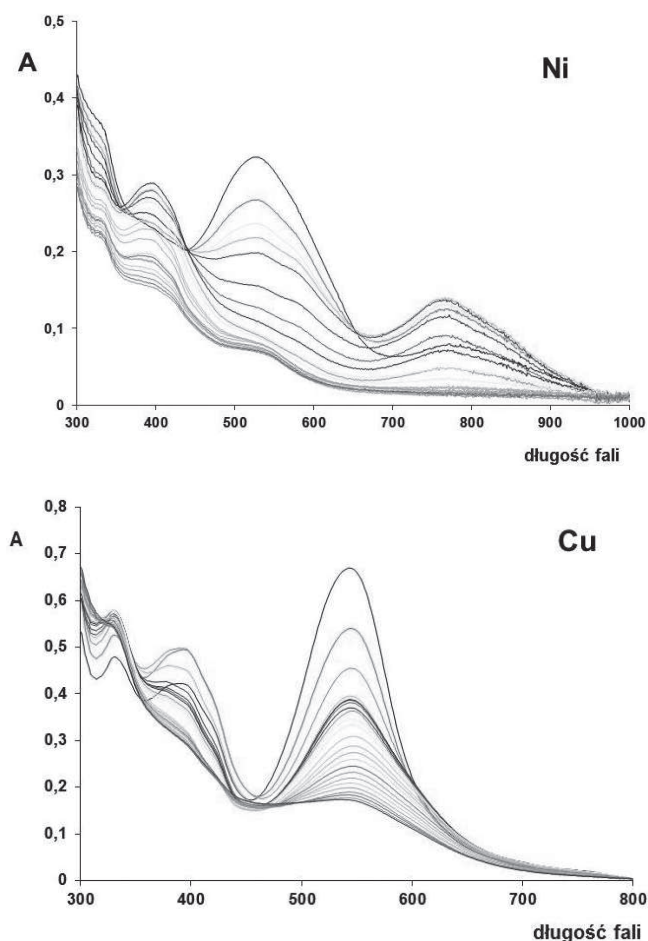
A_0 – absorpcja w czasie 0

A_t – absorpcja po czasie t

Omówienie wyników

Na podstawie otrzymanych wyników stwierdzono, że wodne roztwory nowych zsyntezowanych barwnych związków kompleksowych, pod wpływem utleniaczy, wykazują trwałość zbliżoną do barwników produkowanych przez BORUTA-ZACHEM KOLOR sp. z o.o. w Bydgoszczy. Okazało się, że najtrudniej odbarwić roztwory nadtlenkiem wodoru w środowisku obojętnym (uzyskano średnio 20% ubytek barwy w ciągu 90. minut), łatwiej w środowisku kwaśnym (60% w ciągu 90. minut). 90% ubytek barwy stwierdzono po 50. minutach reakcji z nadtlenodisiarczaniem(VI)diamonu. Najskuteczniej reakcja dekoloryzacji przebiegała przy zastosowaniu układu Fentona (nadtlenek wodoru i Fe^{2+}). Całkowite odbarwienie roztworów nastąpiło po 20. minutach reakcji. Dobre rezultaty uzyskano także w przypadku zastosowania ozonu. Po 40. minutach roztwór uległ odbarwieniu w 90%.

Dla określenia mechanizmu procesu odbarwienia analizą chemometryczną, wybrano reakcję kompleksów z nadtlenodisiarczaniem(VI)diamonu. Na rysunku 2 przedstawiono przykładowe wykresy zmiany widm spektralnych, wykorzystywane w analizie chemometrycznej.



Rys. 2. Przykłady zmiany widm absorpcyjnych w czasie dla barwnych kompleksów pod wpływem $(NH_4)_2S_2O_8$

Zbiór danych spektrofotometrycznych, rejestrowanych jako widma układu o zmiennym składzie, stanowi trudne do interpretacji źródło informacji. Jednak zaletą metody spektrofotometrycznej jest możliwość zastosowania jej w przypadku roztworów bardzo rozcieńczonych ($\sim 10^{-5}$ M) oraz w badaniach reakcji szybkich i bardzo szybkich, jak również w badaniach układów nietrwałych, kiedy nie można bezpośrednio „przyłapać” form przejściowych.

Uzyskiwane zbiory danych spektrofotometrycznych (rys. 2) poddawano analizie czynnikowej, w celu określenia liczby i charakterystyki spektralnej barwnych składników w badanych układach [7]. Dane spektralne analizowano przy użyciu arkusza kalkulacyjnego Excel wykorzystując narzędzie Solver oraz, specjalnie napisane w tym celu, makra [8, 9]. W związku z obecnością dużego nadmiaru czynników utleniających w próbkach, jako model kinetyczny przyjęto układ pierwszorzędowych reakcji następczych.

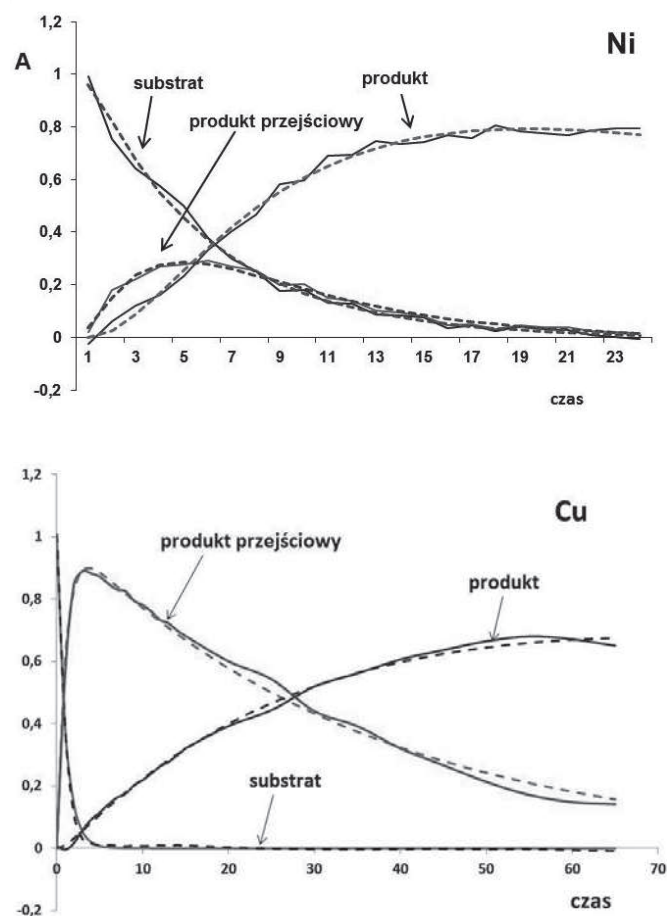
Analiza czynnikowa uzyskanego zbioru pomiarów wykazała, że w układzie znajdują się trzy czynniki barwne. Transformacja abstrakcyjnych profili stężeniowych do wzorca odpowiadającego dwuetapowej reakcji następczej:



nie dała wystarczająco zadowalającego dopasowania (wartości funkcji SPOIL przekraczały 10), co nie pozwoliło na akceptację założonego modelu. Poszerzenie modelu o przemianę ostatniego barwnego produktu w substancję bezbarwną:

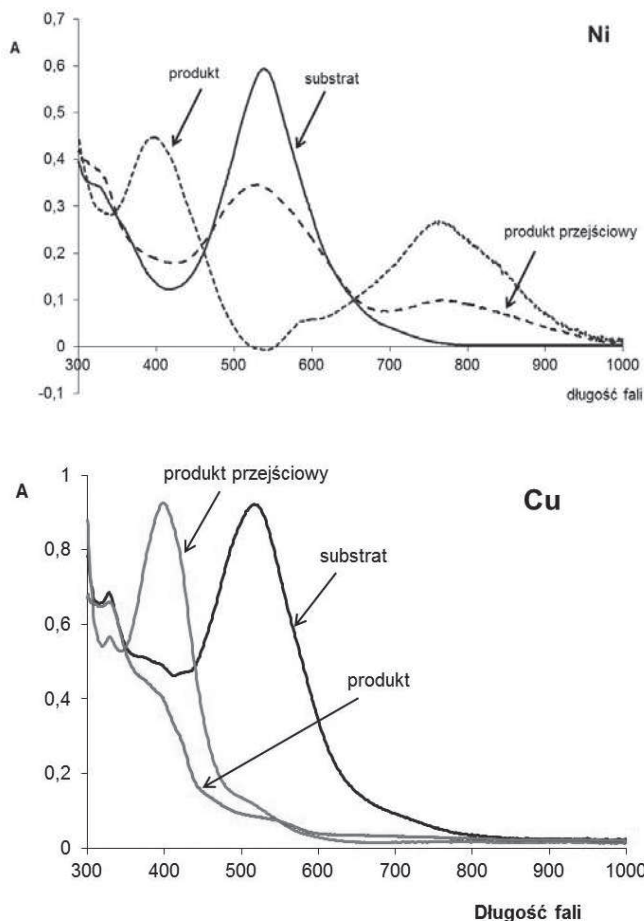
substrat \rightarrow produkt 1 \rightarrow produkt 2 \rightarrow produkty bezbarwne

dało dopasowanie pozwalające na akceptację modelu. Przykładowe teoretyczne i doświadczalne profile składników układu przedstawiono na rysunku 3.



Rys. 3. Dopasowanie macierzy badanych układów do macierzy wzorców

Liczbowe wyniki analizy chemometrycznej, obliczone stałe szybkości poszczególnych etapów reakcji odbarwienia zebrano w tablicy 1



Rys. 4. Profile spektralne składników układu barwnik – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Tablica I

Stale szybkości poszczególnych etapów reakcji utleniania kompleksów

Związek metalokompleksowy	k_1 , l/min	k_2 , l/min	k_3 , l/min
$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2\text{FeNa}$	1,41147	0,04243	0,00296
$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2\text{NiNa}$	1,13488	0,02606	0,00835
$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2\text{CuNa}$	1,09020	0,01030	0,01020
$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2\text{CoNa}$	0,97893	0,02896	0,00550
$\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_{10}\text{S}_2\text{CrNa}$	0,55285	0,02682	0,00112

Podsumowanie

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że zamiana jonu centralnego w związku metalokompleksowym typu 1:2, przy tej samej sferze koordynacyjnej, nie wpływa istotnie na jego trwałość w roztworach wodnych. Wszystkie badane związki można rozłożyć na drodze utleniania różnymi czynnikami, np.: H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(II)}$ lub O_3 . Stwierdzono, że dekoloryzacja roztworów za pomocą nadtlenodisarczanu(VI)diamonu przebiega według tego samego mechanizmu, powstają zarówno barwne, jak i bezbarwne produkty rozkładu. Analiza chemometryczna pozwala stwierdzić, że w reakcji tworzą się produkty pośrednie. Dla wszystkich etapów reakcji (substrat \rightarrow produkt pośredni \rightarrow produkt barwny \rightarrow produkt bezbarwny) wyznaczono stałe szybkości, pozwalające określić trwałość badanych związków. Prowadzone badania mają na celu wytypowanie najlepszej metody dekoloryzacji ścieków barwnych zawierających barwniki metalokompleksowe typu 1:2.

Literatura

- Zimnicki J., Zawadzka A.: *Barwniki. Środki Pomocnicze* 1990, **2**, 62.
- Wochna M., Dobrowolski J.: *Barwniki. Środki Pomocnicze* 1995, **1**, 29.
- Maćkowska E.: *Ekologia i Technika* 2007, **15**, 6, 255.
- Maćkowska E., Urbaniak Wł.: *33rd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering 2006 Proceedings*, 191.
- Maćkowska E., Urbaniak Wł.: *34rd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering 2007 Proceedings*, 313.
- Maćkowska E., Urbaniak Wł.: *35rd International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering 2008 Proceedings*, 196.
- Malinowski E.R.: *Anal. Chim. Acta* 1978, **103**, 339.
- Malinowski E.R.: *Factor Analysis in Chemistry*. Wiley-Interscience, New York 2002.
- De Levie R.: *J.Chem. Educ.* 76, **1594**, 1999.

Dr inż. Ewa MAĆKOWSKA jest absolwentką Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej Akademii Techniczno-Rolniczej (obecnie Uniwersytetu Technologiczno-Przyrodniczego) w Bydgoszczy (1977). Doktorat obroniła na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu (1987). Obecnie pracuje w Zakładzie Katalizy Wydziału Technologii i Inżynierii Chemicznej UTP. Zainteresowania naukowe: ochrona środowiska, chemia analityczna. Jest autorką podręcznika akademickiego „Nieorganiczna analiza ilościowa” (1999), 6. rozdziałów w monografiach, 21. artykułów w czasopiśmie naukowo-technicznych i autorką lub współautorem 41. referatów i posterów na konferencjach krajowych i zagranicznych. Jest promotorem 67. prac magisterskich.

Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu Techniczno-Przyrodniczego w Bydgoszczy Katedra Chemii Organicznej

Utworzenie Katedry Chemii Organicznej zostało poprzedzone istnieniem wielu przejściowych jednostek organizacyjnych w ramach których prowadzono zajęcia dydaktyczne i badania naukowe z chemii organicznej. Już w roku 1966, po reaktywowaniu Wydziału Technologii Chemicznej, w ramach Zespołu Chemii Podstawowych powołano Pracownię Chemii Organicznej. W marcu 1975 r. w wyniku reorganizacji Wydziału powołano Zakład Chemii Organicznej. Tematyka badawcza realizowana w tamtym okresie dotyczyła głównie zagadnień zależności między barwą a budową barwników, polimeryzacji i oligomeryzacji chlorku alililu, syntezy i struktury nienasyconych sulfonów pochodnych difenylu oraz nowych β -ketosulfonów. W roku 1998 nastąpiło przekształcenie Zakładu w Katedrę Chemii Organicznej. Obecnie tematyka badawcza koncentruje się na zagadnieniach: tautomerii związków heterocyklicznych, wpływ wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych na właściwości związków organicznych, wpływ podstawnika na właściwości związków organicznych oddziaływania wewnątrz i międzycząsteczkowe efekty steryczne i elektronowe w samoorganizacji cząsteczek organicznych i ich wpływ na asocjacje w roztworach, badania oddziaływań typu wiązań halogenowych.