

[0000-0002-9453-3144] **Ю. В. Сухацький**, канд. техн. наук,
e-mail: yurii.v.sukhatskyi@lpnu.ua
[0000-0001-9842-5864] **М. В. Шепіда**, канд. техн. наук,
e-mail: maryana_shepida@ukr.net
[0000-0003-1057-9928] **М. А. Созанський**, канд. хім. наук,
e-mail: martyn.a.sozanskyi@lpnu.ua
[0000-0002-3871-4063] **З. О. Знак**, д-р техн. наук, професор,
e-mail: znak_zo@ukr.net
[0000-0003-1931-1688] **С. В. Хом'як**, канд. хім. наук, с.н.с.
e-mail: semen.v.khomyak@lpnu.ua

Національний університет «Львівська політехніка»
вул. Степана Бандери, 12, м. Львів, 79013, Україна

КІНЕТИКА ОКИСНЮВАЛЬНОЇ ДЕГРАДАЦІЇ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО З ВИКОРИСТАННЯМ ПРОЦЕСУ “СОНОПЕРОКСАТ”

Недоліками фотокаталітичних та Фентон-подібних передових процесів окиснення барвників є високі енерговитрати та довготривалість, що зумовлено утворенням тільки одного основного реакційного виду – гідроксильних радикалів. Для збільшення швидкості деградації азобарвників, зокрема метилового оранжевого (МО), вперше було запропоновано використовувати передовий процес окиснення “Сонопероксат” (ультразвук/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$), під час реалізації якого формується комплекс реакційних видів, який включає як радикали (йодильні, перйодильні, гідроксильні), так і високоактивну сполуку молекулярного типу (синглетний кисень – $^1\text{O}_2$). Встановлено раціональні умови окиснювальної деградації МО: початкова концентрація МО у його водному розчині – $76,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; мольне співвідношення $\text{МО}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4=1:50:10$; рН реакційного середовища – 3,00; температура середовища – 293 К; питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення – 68,0 Вт/дм³. Визначено константу швидкості окиснювальної деградації МО, яка за раціональних умов дорівнювала $2,883 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Синергетичний ефект, зумовлений комбінацією дії ультразвукової кавітації та процесу $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$, охарактеризовано значенням синергетичного коефіцієнта, який дорівнював 1,62. На основі результатів UV/Vis- та ІЧ-спектроскопії підтверджено руйнування азозв'язку у молекулах МО та деградацію барвника. За результатами ідентифікації функціональних груп інтермедіатів методом ІЧ-спектроскопії запропоновано можливий шлях окиснювальної деградації МО з використанням процесу “Сонопероксат”, який послідовно включає розривання азозв'язку, деметилювання первинних амінів, деамінування амінопохідних бензену, розкриття бензенового кільця з утворенням лінійних сполук та мінералізацію останніх.

Ключові слова: азобарвники, окиснювальна деградація, константа швидкості, ультразвукова кавітація, періодат, UV/Vis-спектроскопія, ІЧ-спектроскопія.

Вступ. Потрапляння високозабарвлених стічних вод виробництв барвників, текстильної, целюлозно-паперової, фармацевтичної, харчової, переробної та інших галузей промисловості у природні водойми суттєво зменшує проникну здатність світлового випромінювання. Це зумовлює значне зниження потенціалу рослин, які входять до складу водних екосистем, до фотосинтезу і, відповідно, зменшення вмісту розчиненого кисню у воді [1]. Акумуляція синтетичних барвників, канцерогенна і мутагенна дія яких є загальновідомою, у водних середовищах призводить до їх неминучого залучення у трофічні ланцюги.

Результатом стає загибель кількох рівнів організмів таких ланцюгів.

Традиційні технологічні процеси (адсорбція, йонний обмін, мембранне фільтрування тощо) є високовартісними, характеризуються накопиченням шкідливих осадів, які лише частково піддаються рекуперації та утилізації. Тому на сьогодні увага дослідників спрямована на розроблення нових технологій очищення вод від барвників, які б передбачали не тільки вилучення барвника з водного середовища, а й також його мінералізацію до вуглекислого газу, води та інших нешкідли-

вих продуктів. До таких сучасних технологій належать передові процеси окиснення.

Азобарвники становлять понад 50 % від усієї номенклатури синтетичних барвників [2]. Найчастіше для деградації азобарвників використовують такі передові процеси окиснення, як фотокаталіз [3-12], процес Фентона та Фентон-подібні процеси [13, 14].

Внаслідок додавання 50 мг фотокаталізатора ZnO/CuO до 50 см³ водного розчину конго червоного (концентрація барвника – 50 мг/дм³) впродовж 3000 с дії видимого випромінювання було досягнуто ступеня деградації барвника 91 % [10]. Початкове значення рН водного розчину конго червоного дорівнювало 5,6.

Застосування процесу електро-Фентон впродовж 5400 с зумовило повне знебарвлення водного розчину метилового оранжевого [13]. Умови окиснювальної деградації метилового оранжевого були такими: концентрація барвника – 75 мг/дм³; концентрація H₂O₂ – 5·10⁻² моль/дм³; концентрація йонів Fe²⁺ – 10⁻⁴ моль/дм³; рН – 2,9; густина струму – 15 мА/см². При цьому зафіксували зменшення значення хімічного споживання кисню розчину на 95 %.

Основними недоліками зазначених вище передових процесів окиснення є високі енерговитрати та довготривалість. Довготривалість деградації барвників з використанням фотокаталітичних та Фентон-подібних процесів окиснення визначається, насамперед, утворенням тільки одного основного реакційного виду – гідроксильних радикалів. Тому актуальним є розроблення нових передових процесів окиснення, під час реалізації яких генерується комплекс реакційних видів – як радикалів, так і нерадикальних видів. Це дозволить суттєво збільшити швидкість деградації азобарвників.

Науково-дослідною групою під керівництвом професора О. Hamdaoui було розроблено новий передовий процес окиснення – процес “Пероксат” (H₂O₂/KIO₄), у якому перйодати активують гідрогену пероксидом [15, 16]. Як наслідок, формується комплекс окисників, який поєднує як радикали (йодильні, перйодильні, гідроксильні), так і високоактивну сполуку молекулярного типу (синглетний кисень –¹O₂). Дослідники використали процес “Пероксат” для інтенсивної деградації тіазинового барвника Toluidine blue (концентрація барвника – 10 мг/дм³). Так, вже впродовж 60 с за рН=5,4, температури реакційного середо-

вища 298 К і мольного співвідношення H₂O₂:IO₄⁻=10:1 було досягнуто ступеня деградації барвника 98 %, а концентрація загального органічного вуглецю при цьому зменшилась на 73 % [16].

Поєднання кількох стратегій активації перйодатів, наприклад активації гідрогену пероксидом та ультразвуковими (УЗ) коливаннями, зумовило істотне збільшення константи швидкості знебарвлення тіазинового барвника метиленового синього, порівняно із використанням для активації перйодатів тільки одного фактора. Так, константа швидкості знебарвлення метиленового синього у випадку: активації перйодатів УЗ-коливаннями (УЗ/KIO₄) дорівнювала 3,781·10⁻⁵ с⁻¹, активації гідрогену пероксидом (H₂O₂/KIO₄) – 2,201·10⁻³ с⁻¹, комбінованої стратегії активації (УЗ/H₂O₂/KIO₄) – 7,369·10⁻³ с⁻¹ [17]. Синергетичний коефіцієнт процесу “Сонопероксат” (УЗ/H₂O₂/KIO₄), розрахований на основі констант швидкості знебарвлення, дорівнював 3,25.

Перспективним напрямом подальших досліджень є апробація процесу “Сонопероксат” для деградації не тільки представників класу тіазинових барвників, але й барвників інших класів – наприклад, азобарвників.

Мета та завдання дослідження. Метою роботи було дослідження впливу низки факторів (рН реакційного середовища, мольного співвідношення барвник:H₂O₂/KIO₄, питомої потужності ультразвукового кавітаційного оброблення, початкової концентрації барвника у його водному розчині, температури середовища) на кінетику окиснювальної деградації моноазобарвника метилового оранжевого (МО) з використанням процесу “Сонопероксат”.

Для досягнення зазначеної мети необхідно вирішити такі завдання:

1) визначити кінетичні параметри (константу швидкості, ефективну енергію активації) окиснювальної деградації МО з використанням процесу “Сонопероксат”;

2) розрахувати синергетичний коефіцієнт процесу УЗ/H₂O₂/KIO₄ для деградації МО;

3) за результатами ІЧ-спектроскопії реакційного середовища ідентифікувати функціональні групи інтермедіатів і запропонувати можливий шлях окиснювальної деградації МО з використанням процесу “Сонопероксат”.

Матеріали та методи досліджень. Основними елементами установки для дослі-

джені кінетики окиснювальної деградації МО були: скляний реактор ($V=250\text{ см}^3$); УЗ-випромінювач магнітострикційного типу із блоком живлення “Ultrasonic Disintegrator UD-20” (Польща) зі змінною питомою потужністю ультразвукового кавітаційного оброблення ($53,3$; $68,0$ і $83,3\text{ Вт/дм}^3$) та діаметром робочої частини концентратора УЗ (частота УЗ-коливань – 22 кГц) 15 мм і глибиною його занурення в розчин $10\pm 1\text{ мм}$; термостат CORIO C-BT5 (JULABO GmbH) для створення ізотермічних умов у реакційному середовищі; магнітна мішалка. Реактор поміщали у виносну термостатну камеру з термометром, якою було оснащено термостат.

150 см^3 водного розчину МО з відповідною концентрацією барвника 15 мг/дм^3 ($45,9\cdot 10^{-6}\text{ моль/дм}^3$), 25 мг/дм^3 ($76,5\cdot 10^{-6}\text{ моль/дм}^3$) або 35 мг/дм^3 ($107\cdot 10^{-6}\text{ моль/дм}^3$) готували з використанням дистильованої води за постійного перемішування. Приготованим розчином заповнювали скляний реактор (коефіцієнт заповнення реактора – 60%). Реакції окиснення ініціювали послідовним дозуванням у водний розчин МО певного об'єму 35% -го водного розчину гідрогену пероксиду (Merck, Німеччина) та певної кількості порошку калію перйодату (Merck, Німеччина) з їх подальшим перемішуванням. рН реакційного середовища (у діапазоні від $3,00$ до $11,00$) регулювали хлоридною кислотою або натрію гідроксидом. Для вимірювання рН використовували рН-метр ADWA AD1200 ATC (Угорщина). Ізотермічні умови забезпечували шляхом термостатування реакційного середовища у скляному реакторі.

Комплексом експериментальних досліджень було передбачено аналіз впливу таких факторів на кінетику окиснювальної деградації МО: 1) рН реакційного середовища; 2) мольного співвідношення $\text{МО}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4$, яке змінювали у межах від $1:25:5$ до $1:100:20$; 3) питомої потужності ультразвукового кавітаційного оброблення; 4) початкової концентрації барвника у його водному розчині; 5) температури середовища.

Через задані проміжки часу відбирали проби реакційного середовища, які аналізували з використанням UV-Vis-спектрофотометра UV-3100PC (Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd.) з набором кварцових кювет товщиною 1 см у діапазоні довжин хвиль від 200 до 1100 нм . За рН=3,00 максимум поглинання МО відповідає довжині хвилі 500 нм , а за рН=7,00; 11,00 – довжині хвилі 464 нм . Бато-

хромне (червоне) зміщення максимуму поглинання МО у кислому середовищі від 464 до 500 нм обумовлене протонуванням барвника за азогрупою з утворенням йона азонію [18]. Саме ця реакційна форма є домінантною за низьких значень рН. Концентрацію МО обчислювали на основі попередньо побудованих калібрувальних кривих.

Синергетичний коефіцієнт процесу (f) $\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$ для деградації МО розраховували на основі значень констант швидкості

$$f = \frac{k_{\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4}}{k_{\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2} + k_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4} + k_{\text{УЗ}/\text{KIO}_4}}. \quad (1)$$

Функціональні групи інтермедіатів окиснювальної деградації МО ідентифікували на основі результатів ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри розчину МО (спектральний діапазон – $4000\ldots 400\text{ см}^{-1}$) під час його окиснювальної деградації отримували з використанням ІЧ-Фур'є спектрометра Spectrum Two (Perkin Elmer), оснащеного універсальною приставкою порушеного повного внутрішнього відбиття.

Результати досліджень та їх обговорення. Найінтенсивніше деградація МО відбувалась у кислому середовищі, за рН=3,00 (рисунк 1).

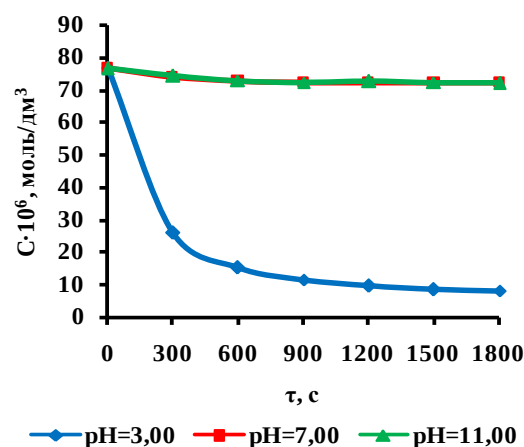
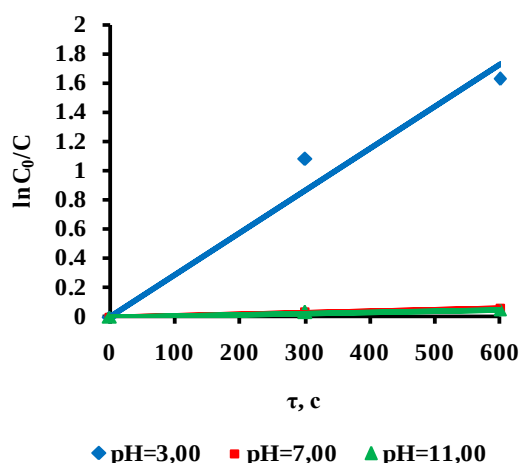


Рисунок 1 – Залежність концентрації МО в реакційному середовищі від тривалості окиснювальної деградації з використанням процесу “Сонопероксат” за різних значень рН середовища (3,00...11,00):
(експериментальні умови:
 $C_0(\text{МО})=76,5\cdot 10^{-6}\text{ моль/дм}^3$, мольне співвідношення $\text{МО}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4=1:50:10$, $T=293\text{ К}$, питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення – $68,0\text{ Вт/дм}^3$)

Впродовж 900 с комбінованого ультразвукового та реагентного оброблення концентрація МО в реакційному середовищі зменшилась від $76,5 \cdot 10^{-6}$ до $11,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (рисунки 1), що еквівалентно ступеню окиснювальної деградації 84,9 %. Збільшення тривалості оброблення до 1800 с призводило до зростання ступеня деградації до 89,4 %.

Результати, які наведено на рисунку 2, вказують на те, що деградація МО з використанням процесу “Сонопероксат” протікає як реакція псевдопершого порядку. Зі зростанням рН середовища від 3,00 до 7,00 внаслідок застосування процесу $U_3/H_2O_2/KIO_4$ константа швидкості окиснювальної деградації МО зменшувалась у 31,8 рази – від $2,883 \cdot 10^{-3}$ до $9,067 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ (рисунки 2). Подальше зростання рН реакційного середовища до 11,00 призводило до зменшення константи швидкості деградації МО на 7,2 % – від $9,067 \cdot 10^{-5}$ до $8,455 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹.

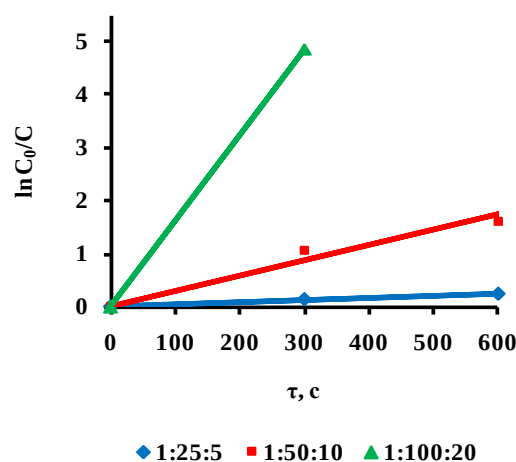


Рисунки 2 – Лінійні анаморфози кінетичних кривих окиснювальної деградації МО (вплив рН реакційного середовища) (експериментальні умови: $C_0(МО) = 76,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, мольне співвідношення $МО:H_2O_2:KIO_4 = 1:50:10$, $T = 293$ К, питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення – $68,0$ Вт/дм³)

Суттєве зменшення ефективності (від 89,4 до 5,6 %) та інтенсивності деградації МО в лужному середовищі (рН=11,00) зумовлене утворенням карбонатних радикалів – слабших окисників, порівняно з гідроксильними радикалами та синглетним киснем, що є основними реакційними видами передового процесу окиснення “Сонопероксат” [17]. Утворення карбонатних радикалів – результат поглинання гідроксильних радикалів та супероксидно-

го аніона-радикала, який є попередником синглетного кисню, гідрогенкарбонат- і карбонат-йонами. Ці йони формуються з вуглекислого газу, що є продуктом мінералізації МО.

Збільшення мольного співвідношення $МО:H_2O_2:KIO_4$ від 1:25:5 до 1:50:10 призводило до збільшення константи швидкості окиснювальної деградації МО у 7,3 рази – від $3,971 \cdot 10^{-4}$ до $2,883 \cdot 10^{-3}$ с⁻¹ (рисунки 3). Подальше збільшення мольного співвідношення $МО:H_2O_2:KIO_4$ до 1:100:20 зумовлювало зростання константи швидкості в 5,6 рази – від $2,883 \cdot 10^{-3}$ до $1,622 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹.

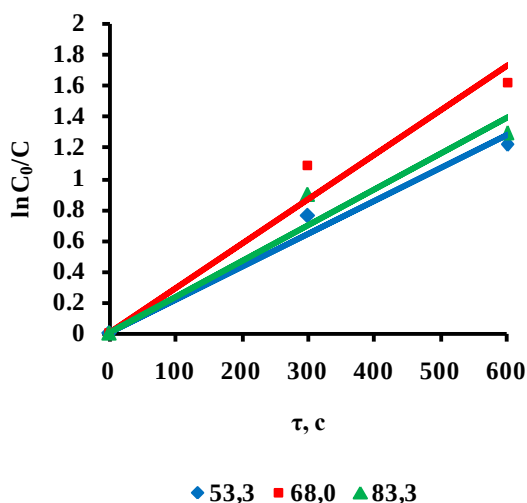


Рисунки 3 – Лінійні анаморфози кінетичних кривих окиснювальної деградації МО (вплив мольного співвідношення $МО:H_2O_2:KIO_4$) (експериментальні умови: $C_0(МО) = 76,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, рН=3,00, $T = 293$ К, питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення – $68,0$ Вт/дм³)

При цьому впродовж 300 с оброблення досягнути ступеня окиснювальної деградації МО: 12,4 % (за мольного співвідношення $МО:H_2O_2:KIO_4 = 1:25:5$); 66,0 % (за мольного співвідношення $МО:H_2O_2:KIO_4 = 1:50:10$) і 99,2 % (за мольного співвідношення $МО:H_2O_2:KIO_4 = 1:100:20$). Але для зменшення собівартості очищення за рахунок зменшення витрат окисників (гідрогену пероксиду та калію перйодату) було запропоновано збільшити тривалість процесу від 300 до 1800 с. У такому випадку ступінь деградації МО за мольного співвідношення $МО:H_2O_2:KIO_4 = 1:50:10$ зростав від 66,0 до 89,4 %.

Залежність константи швидкості окиснювальної деградації МО від питомої потужності ультразвукового кавітаційного оброб-

лення мала екстремальний характер із максимумом за $68,0 \text{ Вт/дм}^3$. Так, зі збільшенням питомої потужності від $53,3$ до $68,0 \text{ Вт/дм}^3$ константа швидкості зростала на $35,4\%$ – від $2,130 \cdot 10^{-3}$ до $2,883 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (рисунк 4). Подальше збільшення питомої потужності до $83,3 \text{ Вт/дм}^3$ призводило до зменшення константи швидкості деградації МО на $19,4\%$ – від $2,883 \cdot 10^{-3}$ до $2,323 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

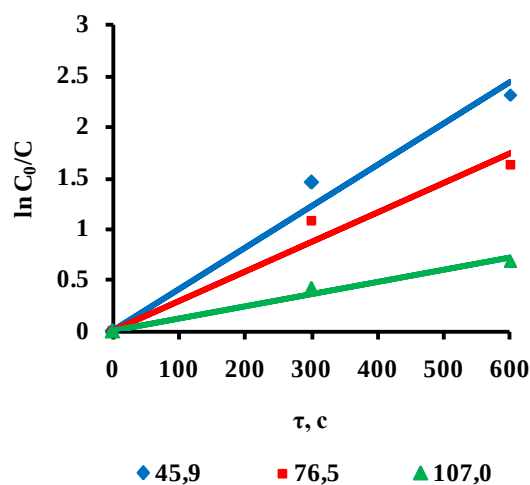


Рисунк 4 – Лінійні анаморфози кінетичних кривих окиснювальної деградації МО (вплив питомої потужності ультразвукового кавітаційного оброблення, Вт/дм^3):
(експериментальні умови:
 $C_0(\text{МО}) = 76,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$,
мольне співвідношення $\text{МО}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4 = 1:50:10$,
 $\text{pH} = 3,00$, $T = 293 \text{ К}$)

Наведене вище можна пояснити виникненням у рідкій фазі за значень питомої потужності понад $68,0 \text{ Вт/дм}^3$ явища “виродженої кавітації” – генерування дуже дрібних кавітаційних бульбашок та їх агломератів, стійких до дії механічних, хімічних і термічних факторів [19]. Надзвичайна стабільність таких бульбашок зменшує ймовірність їх сплескування і, відповідно, ефективність та інтенсивність окиснювальної деградації МО.

Зі збільшенням початкової концентрації забруднювача (моноазобарвника МО) у реакційному середовищі за постійних витрат окисників (гідрогену пероксиду – $3,825 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$; калію періодату – $0,765 \cdot 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$) константа швидкості деградації МО зменшувалась. Так, за початкової концентрації МО в реакційному середовищі $45,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ константа швидкості дегра-

дації МО дорівнювала $4,048 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, за концентрації $76,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ – $2,883 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, а за концентрації $107,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$ – $1,192 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (рисунк 5).



Рисунк 5 – Лінійні анаморфози кінетичних кривих окиснювальної деградації МО (вплив початкової концентрації МО в реакційному середовищі, $C_0(\text{МО}) \cdot 10^6 \text{ моль/дм}^3$)
(експериментальні умови:
 $C_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 3,825 \text{ ммоль/дм}^3$,
 $C_0(\text{KIO}_4) = 0,765 \text{ ммоль/дм}^3$, $\text{pH} = 3,00$, $T = 293 \text{ К}$,
питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення – $68,0 \text{ Вт/дм}^3$)

Зі збільшенням температури реакційного середовища константа швидкості окиснювальної деградації МО монотонно зменшувалась. Так, внаслідок підвищення температури від 293 до 308 К константа швидкості зменшилась в $1,5$ рази – від $2,883 \cdot 10^{-3}$ до $1,918 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (рисунк 6). Подальше підвищення температури до 323 К зумовлювало зменшення константи швидкості в $1,4$ рази – від $1,918 \cdot 10^{-3}$ до $1,373 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Такий характер залежності константи швидкості деградації МО від температури реакційного середовища можна пояснити збільшенням ступеня дисоціації гідрогену пероксиду за кислотним механізмом з утворенням H^+ і HO_2^- . Це призводить до непродуктивної витрати гідрогену пероксиду і, відповідно, зменшення ступеня його залученості до генерування сильніших окисників, таких як гідроксильні, йодильні радикали та синглетний кисень за механізмом процесу $\text{U}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$ [17].

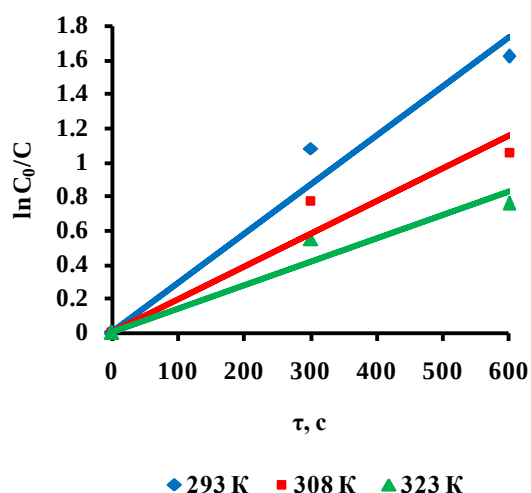


Рисунок 6 – Лінійні анаморфози кінетичних кривих окиснювальної деградації МО (вплив температури реакційного середовища): (експериментальні умови: $C_0(\text{МО})=76,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, мольне співвідношення $\text{МО}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4=1:50:10$, $\text{pH}=3,00$, питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення – $68,0$ Вт/дм³)

На підставі залежності, яку наведено на рисунку 7, розраховано значення ефективної енергії активації (E_a) окиснювальної деградації МО із використанням процесу “Сонопероксат”

$$E_a = -Rt\alpha = -8,314 \cdot 2342,112 \approx -19472 \text{ Дж/моль}, \quad (2)$$

де R – універсальна газова стала, Дж/(моль·К) ($R=8,314$ Дж/(моль·К)); $\text{tg } \alpha$ – тангенс кута нахилу прямої $\ln k=f(1/T)$ до осі абсцис, К.

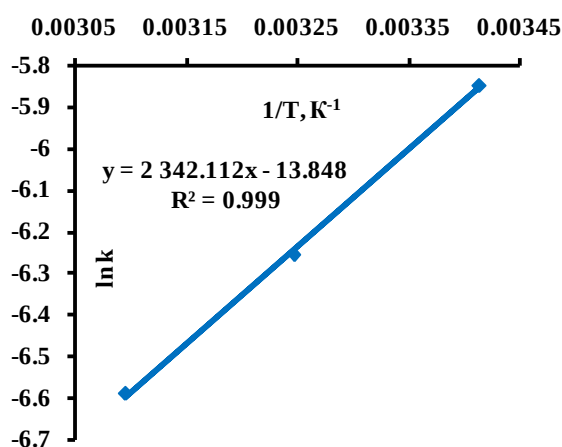


Рисунок 7 – Залежність $\ln k$ від $1/T$

Від’ємне значення ефективної енергії активації окиснювальної деградації МО із використанням передового процесу окиснення “Сонопероксат” пов’язане з багатостадійністю цього процесу. Так, запропонований механізм процесу “Сонопероксат” включає 32 реакції за участю радикалів, зокрема гідрогенпероксидних ($\text{HO}_2^\bullet$) та гідроксильних ($^\bullet\text{OH}$) [17]. Відповідно до даних, які представили Mozurkewich і Benson у публікації [20], до реакцій із від’ємними значеннями енергії активації належать взаємодія гідроксильних радикалів з нітратною або пероксонітратною кислотою, а також диспропорціонування гідрогенпероксидних радикалів. Від’ємні значення енергії активації цих реакцій автори пояснили утворенням стабільних проміжних комплексів. Ймовірно, окремі стадії процесу “Сонопероксат” за участю гідроксильних та гідрогенпероксидних радикалів є лімітуючими і саме вони визначають від’ємне значення ефективної енергії активації окиснювальної деградації МО.

Встановлено, що ступінь деградації МО з використанням процесів $\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$, $\text{УЗ}/\text{KIO}_4$ та $\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2$ впродовж 1800 с (рисунк 8) дорівнював відповідно 89,4; 83,7; 5,3 та 4,4 %.

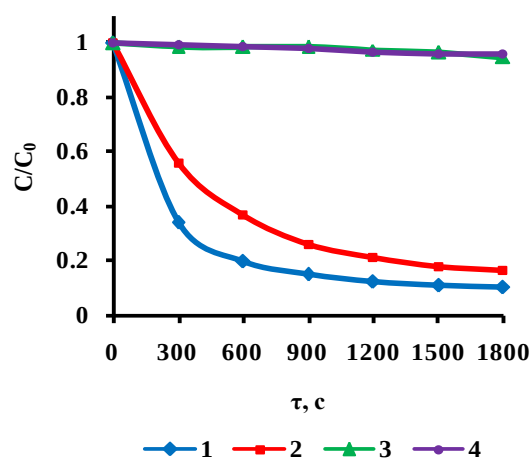


Рисунок 8 – Кінетичні криві деградації МО з використанням процесів: 1 – $\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$; 2 – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$; 3 – $\text{УЗ}/\text{KIO}_4$; 4 – $\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2$ (експериментальні умови: $C_0(\text{МО})=76,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, мольне співвідношення $\text{МО}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4=1:50:10$, $\text{pH}=3,00$, $T=293$ К, питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення – $68,0$ Вт/дм³)

Константа швидкості окиснювальної деградації МО з використанням процесів $\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$, $\text{УЗ}/\text{KIO}_4$ та $\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2$ (рисунок 9) дорівнювала відповідно $2,883 \cdot 10^{-3}$; $1,721 \cdot 10^{-3}$; $3,250 \cdot 10^{-5}$ і $2,712 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

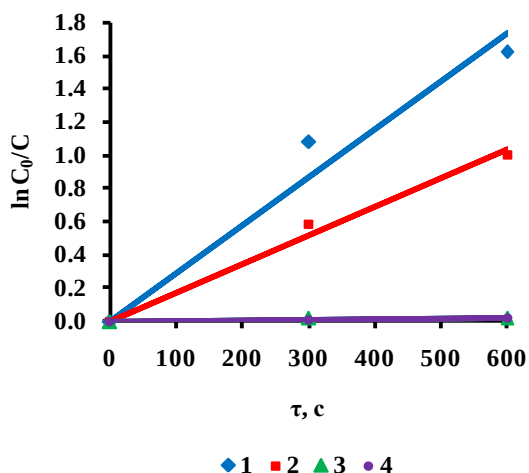


Рисунок 9 – Лінійні анаморфози кінетичних кривих деградації МО з використанням процесів: 1 – $\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$; 2 – $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$; 3 – $\text{УЗ}/\text{KIO}_4$; 4 – $\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2$

(експериментальні умови:

$C_0(\text{МО})=76,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, мольне співвідношення $\text{МО}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4=1:50:10$, $\text{pH}=3,00$, $T=293 \text{ К}$, питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення – $68,0 \text{ Вт/дм}^3$)

Синергетичний ефект, зумовлений комбінацією дії ультразвукової кавітації та процесу $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$, охарактеризовано значенням синергетичного коефіцієнта (f), який обчислювали на основі значень констант швидкості деградації МО для окремих процесів

$$f = \frac{2,883 \cdot 10^{-3}}{2,712 \cdot 10^{-5} + 1,721 \cdot 10^{-3} + 3,250 \cdot 10^{-5}} = 1,62. \quad (3)$$

Отже, запропонований комбінований передовий процес окиснення ($\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$) є значно інтенсивнішим та ефективнішим, порівняно з окремими процесами, які використали для його розроблення. Це підтверджено значеннями коефіцієнта синергізму та ступеня окиснювальної деградації МО.

На рисунку 10 наведено UV/Vis-спектри окиснювальної деградації МО з використанням процесу $\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$. Для МО характерні максимуми (піки) поглинання за довжини хвилі 500 нм (у кислому середовищі) або 464 нм (у нейтральному та лужному середовищі). Зміщення максимуму поглинання МО у кислому

середовищі в область більших довжин хвиль (від 464 до 500 нм), так зване батохромне (червоне) зміщення, зумовлене протонуванням барвника за азогрупою з утворенням йона азонію [18]. Піки за довжин хвиль 464 і 500 нм відповідають $n \rightarrow \pi^*$ переходам у хромофорних $\text{N}=\text{N}$ і $\text{C}=\text{N}$ групах [21].

Під час окиснювальної деградації МО з використанням процесу $\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$ спостерігали гіпсохромне (синє) зміщення максимуму поглинання від 500 до 464 нм (рисунок 10), що було зумовлено депротонуванням МО за азогрупою. Крім того, було зафіксовано суттєве зменшення інтенсивності поглинання (гіпохромний ефект) як за довжини хвилі 500 нм, так і за 464 нм. Такі зміни UV/Vis-спектрів свідчать про руйнування хромофорних груп барвника – відповідно, $\text{C}=\text{N}$ та азогрупи ($\text{N}=\text{N}$) [18, 21]. Зазначене було підтверджено знебарвленням реакційного середовища. Зменшення інтенсивності поглинання у діапазоні довжин хвиль 250...300 нм, що відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$ переходам у бензенових (ароматичних) кільцях [21, 22], внаслідок застосування процесу “Сонопероксат” щонайменше впродовж 900 с вказує на розкриття ароматичних (бензенових) кілець з утворенням лінійних продуктів. Це опосередковано свідчить про мінералізацію барвника.

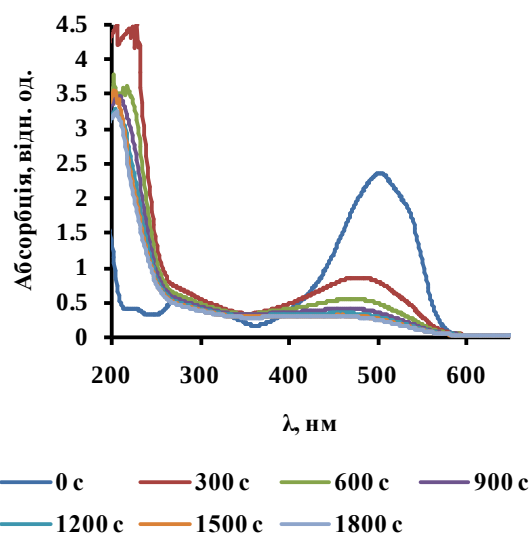


Рисунок 10 – UV/Vis-спектри окиснювальної деградації МО з використанням процесу $\text{УЗ}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{KIO}_4$

(експериментальні умови:

$C_0(\text{МО})=76,5 \cdot 10^{-6} \text{ моль/дм}^3$, мольне співвідношення $\text{МО}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{KIO}_4=1:50:10$, $\text{pH}=3,00$, $T=293 \text{ К}$, питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення – $68,0 \text{ Вт/дм}^3$)

На рисунку 11 наведено результати ІЧ-спектроскопії для окиснювальної деградації МО з використанням процесу $УЗ/H_2O_2/KIO_4$.

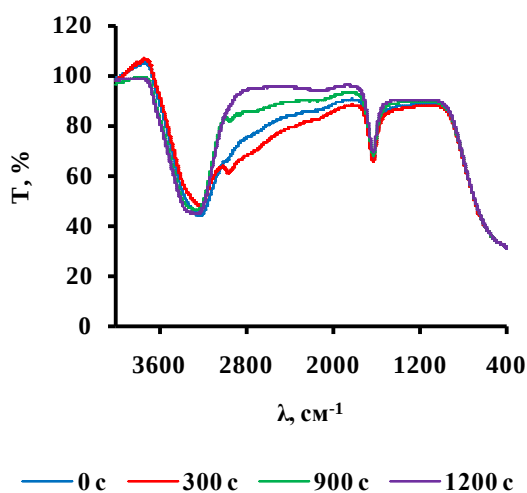


Рисунок 11 – ІЧ-спектри окиснювальної деградації МО з використанням процесу $УЗ/H_2O_2/KIO_4$

(експериментальні умови:

$C_0(MO) = 76,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, мольне співвідношення $MO:H_2O_2:KIO_4 = 1:50:10$, $pH = 3,00$, $T = 293$ К, питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення – $68,0$ Вт/дм³)

Аналіз ІЧ-спектру початкового водного розчину МО до його сумісного кавітаційного та реагентного оброблення (0 с) свідчить про наявність піків за 3222 см^{-1} , що вказує на валентні коливання N–H у вторинних амідах, і 1635 см^{-1} , що вказує на валентні коливання C=O в амідах і C=C в алкенах. Після 300 с використання процесу $УЗ/H_2O_2/KIO_4$, крім піків за 3222 см^{-1} і 1635 см^{-1} (інтенсивність піку дещо зростала, порівняно з ІЧ-спектром необробленого водного розчину МО), виникав пік за 2967 см^{-1} , що відповідав валентним асиметричним коливанням C–H в алканах. Збільшення тривалості очищення до 900 с призводило до зникнення піку за 3222 см^{-1} . Це підтверджує розривання азозв'язку [1, 23]. Крім того, на ІЧ-спектрі реакційного середовища, обробленого впродовж 900 с, з'являвся пік за 3257 см^{-1} , що відповідав валентним коливанням N–H первинних ароматичних амінів [1]. Наявність піку за 2956 см^{-1} вказувало на валентні асиметричні коливання C–H в алканах, а піку за 1635 см^{-1} – на валентні коливання C=O в амідах і C=C в алкенах. Після застосування процесу “Сонопероксат” впродовж 1200 с на ІЧ-спектрі зникали піки за 3257 і

2956 см^{-1} , а інтенсивність піку за 1635 см^{-1} , що відповідав валентним коливанням C=O в амідах і C=C в алкенах, дещо зменшувалась, що вказувало на їх мінералізацію. Натомість з'являвся пік за 3265 см^{-1} , що відповідав валентним коливанням =C–H в алкенах. Зазначене вище свідчить, що під час окиснювальної деградації МО з використанням процесу $УЗ/H_2O_2/KIO_4$ послідовно відбуваються розривання азозв'язку, деметилювання первинних амінів, деамінування амінопохідних бензену, розкриття бензенових кілець з утворенням лінійних сполук та мінералізація останніх. Необхідно зазначити взаємоузгодженість результатів UV/Vis- та ІЧ-спектроскопії.

Висновки. Наукова новизна роботи полягає у тому, що вперше було визначено кінетичні параметри (константу швидкості, ефективну енергію активації) окиснювальної деградації моноазобарвника МО з використанням процесу $УЗ/H_2O_2/KIO_4$.

Встановлено раціональні умови окиснювальної деградації МО: початкова концентрація МО у його водному розчині – $76,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; мольне співвідношення $MO:H_2O_2:KIO_4 = 1:50:10$; pH реакційного середовища – 3,00; температура середовища – 293 К; питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення – $68,0$ Вт/дм³. За таких умов константа швидкості дорівнювала $2,883 \cdot 10^{-3}\text{ с}^{-1}$. Синергетичний ефект, зумовлений комбінацією дії ультразвукової кавітації та процесу H_2O_2/KIO_4 , було охарактеризовано значенням синергетичного коефіцієнта, який дорівнював 1,62. На основі результатів UV/Vis- та ІЧ-спектроскопії підтверджено руйнування азозв'язку у молекулах МО та деградацію барвника. Ідентифікація функціональних груп інтермедіатів методом ІЧ-спектроскопії дала змогу запропонувати можливий шлях окиснювальної деградації МО з використанням процесу “Сонопероксат”, який послідовно включає розривання азозв'язку, деметилювання первинних амінів, деамінування амінопохідних бензену, розкриття бензенових кілець з утворенням лінійних сполук та мінералізацію останніх.

Результати кінетичних досліджень окиснювальної деградації азобарвників з використанням процесу $УЗ/H_2O_2/KIO_4$ стануть підґрунтям для реалізації цього передового процесу окиснення у промислових масштабах.

Перспективним напрямом подальших досліджень є комбінація ультразвукової акти-

вації періодатів з активацією сполуками d-елементів.

Роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України у межах проєкту наукової роботи молодих вчених "Передові процеси окиснення, зокрема нанокаталітичного, в основі кавітаційних технологій очищення водних середовищ від резистентних N-заміщених органічних сполук" (номер державної реєстрації 0122U000790).

Автори висловлюють подяку колективу ЦККНО "Лабораторія перспективних технологій створення та фізико-хімічного аналізу нових речовин і функціональних матеріалів" при Національному університеті "Львівська політехніка" за ефективну співпрацю та всебічну підтримку під час виконання експериментальних досліджень.

Список використаних джерел / References

- [1] H. N. Altayb, B. Kouidhi, O. A. S. Baothman, J. A. Abdulhakim, L. Ayed, M. Hager, and K. Chaieb, "Mathematical modeling and optimization by the application of full factorial design and response surface methodology approach for decolourization of dyes by a newly isolated *Photobacterium ganghwense*", *Journal of Water Process Engineering*, vol. 44, p. 102429, 2021.
doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102429.
- [2] Y. Sukhatskiy, Z. Znak, O. Zin, and D. Chupinskiy, "Ultrasonic cavitation in wastewater treatment from azo dye methyl orange", *Chemistry & Chemical Technology*, vol. 15, no. 2, pp. 284-290, 2021.
doi: 10.23939/chcht15.02.284.
- [3] M. Saeed, S. Adeel, H. Abdur-raoof, M. U. A. Mansha, A. Ahmad, and M. Amjed, "ZnO catalyzed degradation of methyl orange in aqueous medium", *Chiang Mai Journal of Science*, vol. 44 (4), pp. 1646-1653, 2017.
doi: 10.13140/rg.2.2.17237.01762.
- [4] R. A. Putri, S. Safni, N. Jamarun, and U. Septiani, "Kinetics study and degradation pathway of methyl orange photodegradation in the presence of C-N-codoped TiO₂ catalyst", *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 62, pp. 563-575, 2019.
doi: 10.21608/ejchem.2019.14543.1883.
- [5] Z. Junbo, M. Di, Z. Hong, L. An, L. M. Jiao, H. Shengtian, and L. Jianzhang, "Photocatalytic decolorization of methyl orange solution with potassium peroxydisulfate", *Central European Journal of Chemistry*, vol. 6 (2), pp. 245-252, 2008.
doi: 10.2478/s11532-008-0016-5.
- [6] P. S. Harikumar, L. Joseph, and A. Dhanya, "Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles", *Journal of Environmental Engineering & Ecological Science*, vol. 2, p. 2, 2013.
doi: 10.7243/2050-1323-2-2.
- [7] S. A. Bhat, F. Zafar, A. H. Mondal, A. Kareem, A. Z. Mirza, S. Khan, A. Mohammad, Q. M. R. Haq, and N. Nishat, "Photocatalytic degradation of carcinogenic Congo red dye in aqueous solution, antioxidant activity and bactericidal effect of NiO nanoparticles", *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 17 (1), pp. 215-227, 2020.
doi: 10.1007/s13738-019-01767-3.
- [8] V. K. Landge, C.-M. Huang, V. S. Hakke, S. H. Sonawane, S. Manickam, and M.-C. Hsieh, "Solar-energy-driven Cu-ZnO/TiO₂ nanocomposite photocatalyst for the rapid degradation of Congo red azo dye", *Catalysts*, vol. 12, p. 605, 2022.
doi: 10.3390/catal12060605.
- [9] M. Said, W. T. Rizki, W. R. Asri, D. Desnelli, A. Rachmat, and P. L. Hariyani, "SnO₂-Fe₃O₄ nanocomposites for the photodegradation of the Congo red dye", *Heliyon*, vol. 8 (4), p. e09204, 2022.
doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09204.
- [10] G. Hitkari, P. Ghoshdary, V. Kumar, S. Singh, and A. Motghare, "Potential of copper-zinc oxide nanocomposite for photocatalytic degradation of congo red dye", *Cleaner Chemical Engineering*, vol. 1, p. 100003, 2022.
doi: 10.1016/j.clce.2022.100003.
- [11] Y. Yang, K. Liu, F. Sun, Y. Liu, and J. Chen, "Enhanced performance of photocatalytic treatment of Congo red wastewater by CNTs-Ag-modified TiO₂ under visible

- light", *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 29, pp. 15516-15525, 2022.
doi: 10.1007/s11356-021-16734-w.
- [12] P. L. Hariani, M. Said, S. Salni, N. Aprianti, and Y. A. L. R. Naibano, "High efficient photocatalytic degradation of methyl orange dye in an aqueous solution by $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ magnetic catalyst", *Journal of Ecological Engineering*, vol. 23 (1), pp. 118-128, 2022.
doi: 10.12911/22998993/143908.
- [13] Z. Benredjem, K. Barbari, I. Chaabna, S. Saaïdia, A. Djemel, R. Delimi, S. Douas, and K. Bakhouch, "Comparative investigation on the removal of methyl orange from aqueous solution using three different advanced oxidation processes", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 19 (6), pp. 597-604, 2021.
doi: 10.1515/ijcre-2020-0243.
- [14] A. L. Butt, J. K. Mpinga, and S. M. Tichapondwa, "Photo-Fenton oxidation of methyl orange dye using South African ilmenite sands as a catalyst", *Catalysts*, vol. 11, p. 1452, 2021.
doi: 10.3390/catal11121452.
- [15] N. E. Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, and M. Ashokkumar, " H_2O_2 /periodate (IO_4^-): A novel advanced oxidation technology for the degradation of refractory organic pollutants", *Environmental Science: Water Research & Technology*, vol. 5 (6), pp. 1113-1123, 2019.
doi: 10.1039/C9EW00147F.
- [16] N. E. Chadi, S. Merouani, O. Hamdaoui, M. Bouhelassa, and M. Ashokkumar, "Influence of mineral water constituents, organic matter and water matrices on the performance of $\text{H}_2\text{O}_2/\text{IO}_4^-$ -advanced oxidation process", *Environmental Science: Water Research & Technology*, vol. 5 (11), pp. 1985-1992, 2019.
doi: 10.1039/C9EW00329K.
- [17] Y. Sukhatskiy, M. Sozanskyi, M. Shepida, Z. Znak, and P. R. Gogate, "Decolorization of an aqueous solution of methylene blue using a combination of ultrasound and peroxate process", *Separation and Purification Technology*, vol. 288, p. 120651, 2022.
doi: 10.1016/j.seppur.2022.120651.
- [18] J. Oakes, and P. Gratton, "Kinetic investigations of the oxidation of Methyl Orange and substituted arylazonaphthol dyes by peracids in aqueous solution", *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, no. 2, pp. 2563-2568, 1998.
doi: 10.1039/A807272H.
- [19] Z. O. Znak, Y. V. Sukhatskiy, O. I. Zin, S. V. Khomyak, R. V. Mnykh, and A. V. Lysenko, "The decomposition of the benzene in cavitation fields", *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii (Issues of Chemistry and Chemical Technology)*, vol. 1 (116), pp. 72-77, 2018.
- [20] M. Mozurkewich, and S. W. Benson, "Negative activation energies and curved Arrhenius plots. 1. Theory of reactions over potential wells", *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 88, no. 25, pp. 6429-6435, 1984.
doi: 10.1021/j150669a073.
- [21] D. Baena-Baldiris, A. Montes-Robledo, and R. Baldiris-Avila, "*Franconibacter* sp., 1MS: A new strain in decolorization and degradation of azo dyes Ponceau S Red and Methyl Orange", *ACS Omega*, vol. 5, pp. 28146-28157, 2020.
doi: 10.1021/acsomega.0c03786.
- [22] S. Yang, R. Jin, Z. He, Y. Qiao, S. Shi, W. Kong, Y. Wang, and X. Liu, "An experimental study on the degradation of methyl orange by combining hydrodynamic cavitation and chlorine dioxide treatments", *Chemical Engineering Transactions*, vol. 59, pp. 289-294, 2017.
doi: 10.3303/CET1759049.
- [23] S. Srinivasan, and S. K. Sadasivam, "Biodegradation of textile azo dyes by textile effluent non-adapted and adapted *Aeromonas hydrophila*", *Environmental Research*, vol. 194, p. 110643, 2021.
doi: 10.1016/j.envres.2020.110643.

Yu. V. Sukhatskiy, Ph. D.,
e-mail: yurii.v.sukhatskiy@lpnu.ua
M. V. Shepida, Ph. D.,
e-mail: maryana_shepida@ukr.net
M. A. Sozanskyi, Ph. D.,
e-mail: martyn.a.sozanskyi@lpnu.ua
Z. O. Znak, Dr. Tech. Sc., Professor,
e-mail: znak_zo@ukr.net
S. V. Khomyak, Ph. D., Senior Researcher,
e-mail: semen.v.khomyak@lpnu.ua
Lviv Polytechnic National University
S. Bandery st. 12, Lviv, 79013, Ukraine

KINETICS OF OXIDATIVE DEGRADATION OF METHYL ORANGE USING THE “SONOPEROXATE” PROCESS

Disadvantages of photocatalytic and Fenton-like advanced oxidation processes of dyes are high energy consumption and long duration, which is due to the formation of only one main reactive species – hydroxyl radicals. To increase the degradation rate of azo dyes, in particular methyl orange (MO), it is proposed for the first time to use the “Sonoperoxate” advanced oxidation process (ultrasound/H₂O₂/KIO₄), during the implementation of which a complex of reactive species is formed, which includes both radicals (iodyl, periodyl, hydroxyl) and a highly active compound of molecular type (singlet oxygen – ¹O₂). Rational conditions for the oxidative degradation of MO are established: the initial concentration of MO in its aqueous solution is 76.5·10⁻⁶ mol/L; the molar ratio of MO:H₂O₂:KIO₄=1:50:10; the pH value of the reaction medium – 3.00; the temperature of the medium – 293 K; the specific power of ultrasonic cavitation treatment is 68.0 W/L. The oxidative degradation rate constant of MO, which under rational conditions is equal to 2.883·10⁻³ s⁻¹, is determined. The negative value (-19472 J/mol) of the effective activation energy of the oxidative degradation of MO using the “Sonoperoxate” advanced oxidation process is associated with the multi-stage nature of this process. The synergistic effect, which is due to the combination of the action of ultrasonic cavitation and the H₂O₂/KIO₄ process, is characterized by the value of the synergistic coefficient, which is equal to 1.62. Based on the results of UV/Vis and IR spectroscopy, the destruction of the azo bond in molecules of MO and the dye degradation are confirmed. According to the results of the identification of the functional groups of intermediates by the IR spectroscopy method, a possible pathway of oxidative degradation of MO using the “Sonoperoxate” process is proposed, which sequentially includes breaking the azo bond, demethylation of primary amines, deamination of amino derivatives of benzene, opening of the benzene ring with the formation of linear compounds, and their mineralization.

Keywords: azo dyes, oxidative degradation, rate constant, ultrasonic cavitation, periodate, UV/Vis spectroscopy, IR spectroscopy.

Стаття надійшла 20.05.2022

Прийнято 18.06.2022