



ХИМИЯ

УДК 547.758:544

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КРАСИТЕЛЯ МЕТИЛОВОГО ФИОЛЕТОВОГО OXIDATIVE DEGRADATION OF METHYL VIOLET DYE

Чан Тхи Тхуй, К.С. Ерохин, О.Е. Лебедева
Tran Thi Thuy, K.S. Yerokhin, O.E. Lebedeva

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 308015 Белгород,
ул. Победы, 85
Belgorod State National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: OLebedeva@bsu.edu.ru

Ключевые слова: метиловый фиолетовый, окисление, деструкция, ионы кобальта, фентоноподобная система.

Key words: methyl violet, oxidative degradation, Fenton-like process, cobalt ions.

Аннотация. Изучена окислительная деструкция красителя метилового фиолетового в водных растворах пероксида водорода в присутствии ионов кобальта.

Показано, что в слабнокислой среде метиловый фиолетовый устойчив к окислению, однако ионы кобальта оказывают каталитическое воздействие на процесс окислительной деструкции метилового фиолетового при значениях pH , близких к нейтральным. Зафиксировано обесцвечивание раствора и выделение газообразного продукта. Скорость и эффективность окислительной деструкции зависит от соотношения компонентов окислительной смеси. Как повышение концентрации пероксида водорода, так и повышение содержания ионов кобальта приводит к росту скорости деструкции.

Resume. Dyes are common models for the investigation and development of methods for cleaning water. In the last decade discoloration of dyes in aqueous solutions has been widely studied using Fenton reagent (Fe^{2+}/H_2O_2) as well as combined photo-Fenton, electro-Fenton processes etc. It was of interest to study Fenton-like processes using salts of other transition metals, in particular cobalt salts.

In the present study oxidative discoloration of methyl violet dye in aqueous solution has been studied using such systems as Fe^{3+}/H_2O_2 and Co^{2+}/H_2O_2 . Cobalt (II) sulfate was used as a source of cobalt. Spectrophotometry was applied to measure concentration of methyl violet.

It was shown that oxidative degradation of methyl violet dye by hydrogen peroxide in the presence of Fe^{3+} ions exhibited a high efficiency at $pH=3.1-3.2$. In the presence of cobalt ions methyl violet was stable in weakly acidic media. However Co^{2+} ions were demonstrated to affect oxidative degradation of methyl violet at pH values close to neutral ones. Discoloration of the dye was followed by gas evolution. The rate and efficiency of oxidative degradation depended on the ratio of oxidative reagents. Both an increase of hydrogen peroxide concentration and an increase of cobalt content resulted in enhanced rate of the dye degradation.

Введение

Красители являются распространенной моделью при изучении и разработке процессов водоочистки. Деколоризация красителей представляет не только методический, но и практический интерес, поскольку имеет большое значение для снижения влияния отходов текстильной промышленности на окружающую среду.

В последнее десятилетие широко изучаются возможности применения системы Фентона для обесцвечивания красителей – как чисто химического окисления, так и его сочетания с фотодеструкцией, электродеструкцией и т. п. [Malik, Saha, 2003; Nunez et al., 2007].

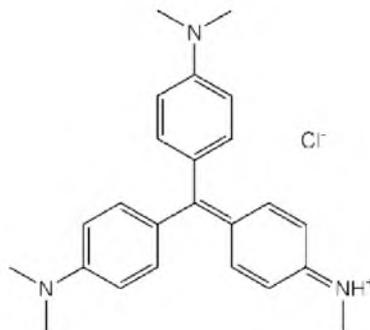
Классическая система Фентона использует ионы железа для каталитического радикального распада пероксида водорода. Считается, однако, что в качестве катализаторов разложения H_2O_2 могут быть также использованы соли меди, хрома, ванадия, кобальта и других переходных металлов [Нагиев, 1985].



Окислительная деструкция красителя метилового фиолетового системой Фентона подробно изучена в статье [Hashemian et al., 2013]. В настоящей работе предпринята попытка выполнить окисление метилового фиолетового пероксидом водорода в присутствии ионов кобальта. Использование кобальтсодержащих окислительных систем для обесцвечивания красителей описано, например, в работе [Khan, Bhutto, 2010], в которой выполнена окислительная деструкция ксиленола оранжевого и показано, что скорость деструкции зависит от температуры, pH, соотношения компонентов окислительной смеси.

Объекты и методы исследования

В работе использовался краситель метиловый фиолетовый марки «чда».



Также без дополнительной очистки использовали медицинский пероксид водорода, точное значение концентрации которого определяли методом косвенного окислительно-восстановительного титрования тиосульфатом натрия в кислой среде. В качестве компонентов окислительной системы применяли $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ марки «чда» либо $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ производства Acros Organics. Для регулирования pH использовался гидроксид натрия марки «чда».

Изменение концентрации метилового фиолетового в процессе окисления оценивали на спектрофлуориметре CM 2203. pH реакционной смеси измеряли с помощью pH-метра Mettler Toledo.

Во всех экспериментах изучали протекание окисления метилового фиолетового в водных растворах объемом 25 мл при температуре 25°C. Исходная концентрация метилового фиолетового составляла 17.8 мкмоль/л.

Обсуждение результатов

При использовании в качестве катализатора соли железа (III) процесс деструкции метилового фиолетового идет с высокой скоростью (рис. 1). Полученный результат подтверждает данные авторов [Hashemian et al., 2013]. Необходимо пояснить, что в указанной работе изучалась классическая система Фентона, содержащая соль железа (II). Тем не менее, сравнение окислительной способности двух систем не лишено смысла, поскольку, как известно, в системе Фентона в циклических окислительно-восстановительных превращениях железо (II) переходит в железо (III) и обратно.

При замене ионов железа на ионы кобальта в слабокислой среде метиловый фиолетовый устойчив к окислению: при pH 5.7 концентрация красителя в реакционной смеси практически не меняется (рис. 2). Интенсивное окисление субстрата начинается при повышении pH до значений, близких к нейтральным, 6.6–6.8 (рис. 3). В этих условиях визуально наблюдается не только обесцвечивание раствора, но и выделение пузырьков газа из реакционной смеси.

Деструкция метилового фиолетового при повышенном pH изучалась более детально. Варьировали концентрацию пероксида водорода и концентрацию соли кобальта. Анализ полученных кинетических кривых (см. рис. 3) показал, что с увеличением содержания пероксида водорода и солей кобальта в реакционной смеси скорость и эффективность окисления существенно возрастают.

Заключение

Таким образом, в настоящей работе показано, что ион Co^{2+} оказывает каталитическое воздействие на процесс окислительной деструкции метилового фиолетового пероксидом водорода в близких к нейтральным средах. Скорость и эффективность окислительной деструкции зависят от соотношения компонентов окислительной смеси.

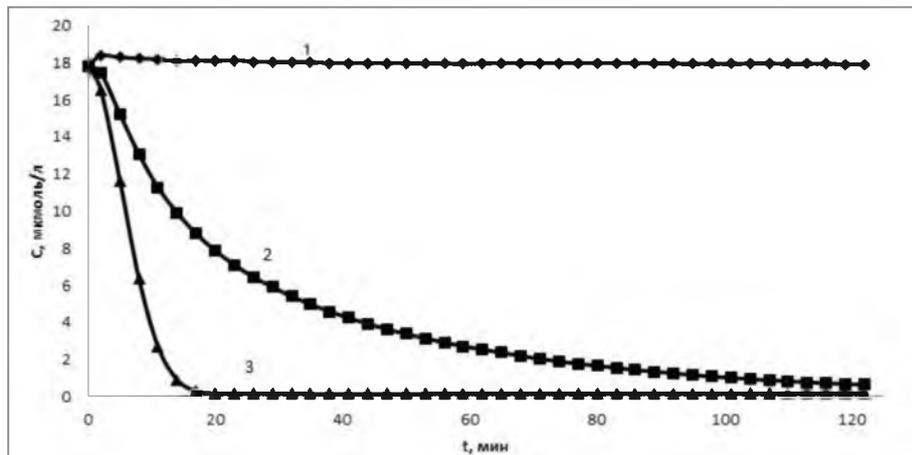


Рис. 1. Кинетические кривые окисления метилового фиолетового H_2O_2 в присутствии $Fe(NO_3)_3$ ($pH_{исх}=3.1-3.2$): 1 – $C(Fe^{3+})=0.5$ ммоль/л; 2 – $C(H_2O_2)=40$ ммоль/л, $C(Fe^{3+})=0.25$ ммоль/л; 3 – $C(H_2O_2)=40$ ммоль/л, $C(Fe^{3+})=0.5$ ммоль/л

Fig. 1. Kinetics of methyl violet degradation by H_2O_2 in the presence of $Fe(NO_3)_3$ ($pH_{initial}=3.1-3.2$): 1 – $C(Fe^{3+})=0.5$ mmol/l; 2 – $C(H_2O_2)=40$ mmol/l, $C(Fe^{3+})=0.25$ mmol/l; 3 – $C(H_2O_2)=40$ mmol/l, $C(Fe^{3+})=0.5$ mmol/l

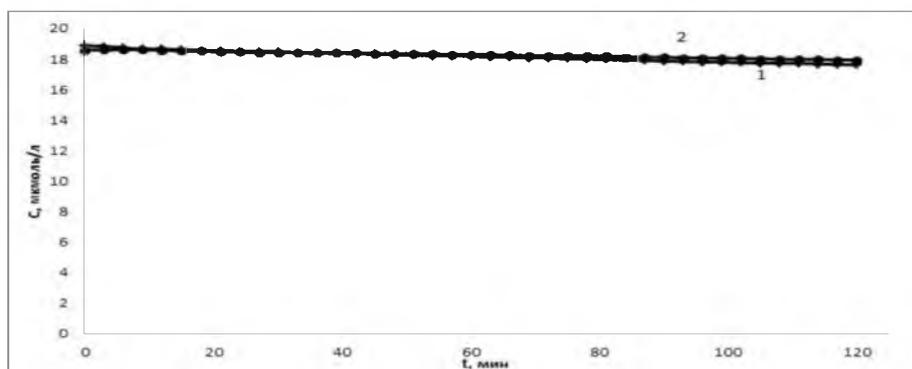


Рис. 2. Кинетические кривые окисления метилового фиолетового H_2O_2 в присутствии $CoSO_4$ ($pH_{исх}=5.7$): 1 – $C(H_2O_2)=40$ ммоль/л, $C(Co^{2+})=0.5$ ммоль/л; 2 – $C(H_2O_2)=40$ ммоль/л, $C(Co^{2+})=1$ ммоль/л

Fig. 2. Kinetics of methyl violet degradation by H_2O_2 in the presence of $CoSO_4$ ($pH_{initial}=5.7$): 1 – $C(H_2O_2)=40$ mmol/l, $C(Co^{2+})=0.5$ mmol/l; 2 – $C(H_2O_2)=40$ mmol/l, $C(Co^{2+})=1$ mmol/l

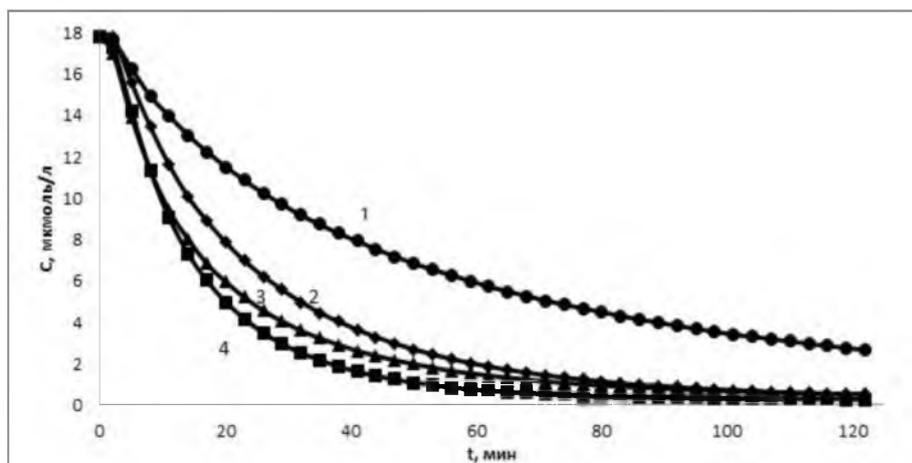


Рис. 3. Кинетические кривые окисления метилового фиолетового H_2O_2 в присутствии $CoSO_4$ ($pH_{исх}=6.6-6.8$): 1 – $C(H_2O_2)=20$ ммоль/л, $C(Co^{2+})=1$ ммоль/л; 2 – $C(H_2O_2)=40$ ммоль/л, $C(Co^{2+})=1$ ммоль/л; 3 – $C(H_2O_2)=20$ ммоль/л, $C(Co^{2+})=2$ ммоль/л; 4 – $C(H_2O_2)=40$ ммоль/л, $C(Co^{2+})=2$ ммоль/л

Fig. 3. Kinetics of methyl violet degradation by H_2O_2 in the presence of $CoSO_4$ ($pH_{initial}=6.6-6.8$): 1 – $C(H_2O_2)=20$ mmol/l, $C(Co^{2+})=1$ mmol/l; 2 – $C(H_2O_2)=40$ mmol/l, $C(Co^{2+})=1$ mmol/l; 3 – $C(H_2O_2)=20$ mmol/l, $C(Co^{2+})=2$ mmol/l; 4 – $C(H_2O_2)=40$ mmol/l, $C(Co^{2+})=2$ mmol/l

Благодарности

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания вузу № 2014/420-154.



Список литературы
References

1. Нагиев Т.М. 1985. Сопряженные реакции окисления перекисью водорода. Успехи химии, 54 (10): 1654–1673.
Nagiev T M. 1985. The Coupled Reactions of Oxidation by Hydrogen Peroxide. Uspеhi himii [Russian Chemical Reviews], 54 (10): 974–985. (in Russian)
2. Hashemian S., Tabatabaee M., Gafari M. 2013. Fenton Oxidation of Methyl Violet in Aqueous Solution. Journal of Chemistry, 2013: Article ID 509097. Available at: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/509097> (accessed 7 February 2015)
3. Khan M.N., Bhutto. S. 2010. Kinetic study of the oxidative decolorization of xylenol orange by hydrogen peroxide in micellar medium. Journal of the Chilean Chemical Society, 55 (2): 170–175.
4. Malik P.K., Saha S.K. 2003. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. Separation and Purification Technology, 31 (3): 241–250.
5. Nunez L., Garcia-Hortal J.A., Torrades F. 2007. Study of kinetic parameters related to the decolorization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. Dyes and Pigments, 75 (3): 647–652.