

ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА ІНЖЕНЕРІЯ

DOI: 10.31319/2519-2884.45.2024.19

УДК 542.92'73

Сухацький Ю.В., к.т.н., доцент, ORCID: 0000-0002-9453-3144,

e-mail: yurii.v.sukhatskyi@lpnu.ua

Дмитренко Т.С., здобувач першого (бакалаврського) рівня освіти,

e-mail: tetiana.dmytrenko.kht.2021@lpnu.ua

Созанський М.А., к.х.н., асистент, ORCID: 0000-0003-1057-9928,

e-mail: martyn.a.sozanskyi@lpnu.ua

Знак З.О., д.т.н., професор, ORCID: 0000-0002-3871-4063, e-mail: znak_zo@ukr.net

Національний університет „Львівська політехніка”, м. Львів

Sukhatskyi Yurii, Candidate of technical sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances**Dmytrenko Tetiana**, undergraduate student**Sozanskyi Martyn**, Candidate of chemical sciences, Assistant of the Department of Physical, Analytical and General Chemistry**Znak Zenovii**, Doctor of technical sciences, Head of the Department of Chemistry and Technology of Inorganic Substances

Lviv Polytechnic National University

ЙМОВІРНИЙ МЕХАНІЗМ СОНОКАТАЛІТИЧНОЇ АКТИВАЦІЇ КАЛІЮ ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТУ ДЛЯ ДЕГРАДАЦІЇ БАРВНИКА САФРАНІНУ Т

У статті розглянуто застосування передових процесів окиснення для деградації сафраніну Т і методи активації персульфатів (пероксомоносульфатів і пероксодисульфатів). Запропоновано здійснювати деградацію сафраніну Т із використанням калію пероксодисульфату ($K_2S_2O_8$), активованого в ультразвуковому кавітаційному полі та наночастинками шпінелі $MnFe_2O_4$ (сонокаталітична активація). Встановлено, що зі збільшенням температури реакційного середовища від 393 до 433 К ступінь деградації барвника зростає від 77,7 до 98,3 %, що свідчило про вагомий роль температури як третього фактора активації $K_2S_2O_8$. З'ясовано, що окиснювальна деградація сафраніну Т найбільш достовірно описується кінетичним рівнянням реакції другого порядку. Методом “спінових пасток” ідентифіковано домінуючу активну форму Кисню — синглетний кисень.

Ключові слова: сонокаталітична активація; калію пероксодисульфат; наночастинки шпінелі; барвник; синглетний кисень.

The article considered the application of advanced oxidation processes for the degradation of safranin T and methods of persulfate activation (peroxymonosulfates and peroxydisulfates). It was proposed to degrade safranin T using potassium peroxydisulfate ($K_2S_2O_8$) activated in an ultrasonic cavitation field and by $MnFe_2O_4$ spinel nanoparticles (sonocatalytic activation). It was found that as the temperature of the reaction medium increased from 393 to 433 K, the degree of dye degradation increased from 77.7 to 98.3 %, which indicated the important role of temperature as the third factor in the activation of $K_2S_2O_8$. It was found that the oxidative degradation of safranin T is most accurately described by the kinetic equation of the second-order reaction. Using the “spin traps” method, the dominant active form of oxygen — singlet oxygen — was identified.

Keywords: sonocatalytic activation; potassium peroxydisulfate; spinel nanoparticles; dye; singlet oxygen.

Постановка проблеми

Світовий ринок барвників і пігментів щорічно зростає, що пов'язано із необхідністю задоволення потреб текстильної, харчової, хімічної, целюлозно-паперової, фармацевтичної, косметичної галузей промисловості, які динамічно розвиваються. Під час технологічних операцій фарбування на текстильних волокнах не фіксується близько 50 % від початкової кількості барвника. Як наслідок, барвники залишаються у рідиннофазових середовищах, зумовлюючи їх забруднення. Тривала дія навіть незначних кількостей барвників на організм людини може призводити до канцерогенних і мутагенних ефектів, у водних середовищах — до їх евтрофікаційного забруднення через порушення механізмів реоксигенації та самоочищення.

Стабільна структура барвників, їх низька здатність до біодеградації, вилучення поллютантів без їх мінералізації є істотними перешкодами для застосування багатьох фізико-хімічних та біологічних методів очищення водних середовищ від барвників. Інноваційними методами, які забезпечують мінералізацію шкідливих органічних поллютантів водних систем, зокрема й барвників, є передові процеси окиснення, які ґрунтуються на використанні отриманих внаслідок активації первинних окисників (водню пероксиду, озону, калію персульфату, натрію перкарбонату, перйодатів тощо) вторинних окисників (активних форм Кисню), які ефективно атакують молекули забруднювачів, сприяючи їх інтенсивній деградації.

Ефективність деградації барвників буде визначатись кількістю активних форм Кисню, що залежить від ефективності активації первинного окисника. Як первинний окисник для деградації барвника сафраніну Т ми обрали калію пероксодисульфат. Тому нижче доцільно розглянути застосування передових процесів окиснення для деградації цього барвника і методи активації персульфатів (пероксомоносульфатів і пероксодисульфатів).

Аналіз останніх досліджень та публікацій

Сафранін Т (основний червоний 2) належить до катіонних діазинових барвників. Його застосовують у текстильній, целюлозно-паперовій та харчовій галузях промисловості [1, 2], у гістології і цитології [3] тощо.

Серед передових процесів окиснення, які використовували для деградації сафраніну Т — фотокаталіз [3, 4] та гетерогенний процес фото-Фентон [1, 5].

Функції фотокаталізаторів виконували TiO_2 (під дією ультрафіолетового випромінювання) [3] і наноккомпозити $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ [4] з різною концентрацією SnO_2 (від 1 до 5 % мас.) на поверхні Fe_2O_3 (під дією природного сонячного світла). Для запобігання рекомбінації “електрон-дірка” у фотокаталітичній системі за участю TiO_2 застосовували перйодат-йони (IO_4^-) — ефективні акцептори електронів [3]. Як наслідок, більше реакцій окиснення було індуковано на рівні дірок, що збільшувало ступінь деградації сафраніну Т. Так, в окиснювальній системі “ультрафіолетове випромінювання/ TiO_2 / IO_4^- ” впродовж 5 хв. концентрація сафраніну Т зменшилась від 10 до 0,22 мг/дм³, що еквівалентно ступеню деградації 97,8 %.

Застосування гетерогенного процесу фото-Фентон (просочена залізом зола шкаралупи арахісу/ H_2O_2 /ультрафіолетове випромінювання) впродовж 60 хв. дало змогу досягнути ступеня деградації сафраніну Т 74,8 % [5]. Умови досліджень були такими: початкова концентрація барвника у реакційному середовищі — 50 мг/дм³; рН = 3; температура — 25 °С; швидкість перемішування — 200 об./хв.; вміст H_2O_2 у середовищі — 8 ммоль/дм³; витрата каталізатора (просоченої залізом золи шкаралупи арахісу) — 3,3 г/дм³.

Перевагами передових процесів окиснення, заснованих на генеруванні сульфатних радикал-аніонів ($\text{SO}_4^{\bullet-}$), є їх низька вартість і висока окиснювальна здатність у широкому діапазоні робочих значень рН (від 3 до 9). Редокс-потенціал сульфатних радикал-аніонів є високим (2,5—3,1 В), а період їх напіврозпаду (30—40 мікросекунд) довшим [6], порівняно із періодом напіврозпаду гідроксильних радикалів ($\bullet\text{OH}$), який становить $\sim 10^{-9}$ с [7].

Джерелами для генерування сульфатних радикал-аніонів є неорганічні солі (персульфати) — пероксомоносульфати і пероксодисульфати. Активації легше піддаються пероксомоносульфати. Це зумовлено їх асиметричною структурою і більшою довжиною супероксидного зв'язку (1,326 Å), ніж у симетричних пероксодисульфатів (1,322 Å) [8]. Загалом, виділяють такі

методи активації персульфатів [9]: тепловим, ультразвуковим або ультрафіолетовим випромінюванням, електрохімічні, з використанням лугів, йонів d-елементів або оксидів металів.

Подвійні оксиди металів (зокрема, й шпінелі) викликають значний інтерес для активації персульфатів через велику кількість активних центрів на їх поверхні, синергетичні ефекти між металами, високу каталітичну активність і стабільність структури гетерогенного каталізатора [10]. Так, для ефективної деградації ксантенового барвника родаміну Б використали пероксо-моносулфати, активовані шпінелями — CoAl_2O_4 [6] і CoMn_2O_4 [11], відповідно. CuO зі співробітниками [6] встановили, що за оптимальних умов експериментальних досліджень (температури кальцинації каталізатора CoAl_2O_4 — $500\text{ }^\circ\text{C}$; вмісту каталізатора в реакційному середовищі — $0,1\text{ г/дм}^3$; витрати калію пероксомоносулфату — $0,1\text{ г/дм}^3$) впродовж 20 хв. активації окисника за $\text{pH} = 9,46$ було досягнуто ступеня деградації родаміну Б 100 %. Методом “спінових пасток” було ідентифіковано синглетний кисень ($^1\text{O}_2$) і сульфатні радикал-аніони як домінуючі активні форми Кисню під час деградації родаміну Б. Лі та інші [11] зазначили, що нерадикальні ($^1\text{O}_2$) і радикальні ($\bullet\text{OH}$ і $\text{SO}_4^{\bullet-}$) активні форми утворюються одночасно і сприяють видаленню родаміну Б різною мірою, а синглетний кисень відіграє провідну роль у деградації барвника. Ліу із науково-дослідною групою [12] повідомили про високу ефективність системи “ PbFe_2O_4 /калію пероксомоносулфат” для деградації тіоніну. Так, близько 96 % тіоніну (концентрація тіоніну — 10^{-5} моль/дм³) було вилучено за використання цієї системи впродовж 15 хв. При цьому температура реакційного середовища дорівнювала $25\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 9$, концентрація калію пероксомоносулфату в середовищі — $0,4$ ммоль/дм³, вміст шпінелі PbFe_2O_4 — $0,4\text{ г/дм}^3$. Методами “спінових пасток” й електронного парамагнітного резонансу підтверджено домінуючу роль синглетного кисню у деградації тіоніну.

Композит “ CuFe_2O_4 /біовугілля” (біовугілля отримували з відпрацьованого активного мулу шляхом піролізу) був ефективним гетерогенним каталізатором для активації натрію пероксодисульфату ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) під час окиснювальної деградації бісфенолу С [13]. Встановлено, що ступінь вилучення бісфенолу С (концентрація — 20 мг/дм^3) за використання системи “ CuFe_2O_4 /біовугілля/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ” (концентрація $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ у реакційному середовищі — 2 ммоль/дм³; вміст каталізатора — $0,8\text{ г/дм}^3$; $\text{pH} = 7$; температура — $30\text{ }^\circ\text{C}$) впродовж 120 хв. дорівнював 84,5 %. У деградації бісфенолу С брали участь $^1\text{O}_2$, $\bullet\text{OH}$ і $\text{SO}_4^{\bullet-}$, але вирішальну роль відігравали активні форми Кисню, зв’язані з поверхнею гетерогенного каталізатора. Каталізатор був придатним для багаторазового використання, оскільки за один цикл відбувалось вилуговування тільки 0,9 % мас. Cu .

Китайські дослідники [14] повідомили про застосування двовимірних структур типу “сендвіч” Ti_3C_2 -MXene, модифікованих залізом, як активаторів $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ для деградації антибіотика тетрацикліну гідрогенхлориду (об’єм розчину — 80 см^3 ; концентрація — 20 мг/дм^3). Результати досліджень свідчили, що внаслідок використання системи “ $\text{Fe}^0/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -MXene/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ” впродовж 2 хв. за $\text{pH} = 4$, температури $25\text{ }^\circ\text{C}$, 10 мг $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ і 2 мг каталізатора ($\text{Fe}^0/\text{Ti}_3\text{C}_2$ -MXene) вдалось досягнути ступеня деградації тетрацикліну гідрогенхлориду 80 %. При цьому сульфатні радикали і синглетний кисень були основними активними формами, що визначали ефективність деградації антибіотика. Chen зі співробітниками [15], досліджуючи деградацію атразину, показали можливість регулювання виду домінуючих радикалів ($\text{SO}_4^{\bullet-}$ або $\bullet\text{OH}$) у передовому процесі окиснення на основі калію пероксодисульфату, активованого гідродинамічною кавітацією, шляхом варіювання технологічних умов (зокрема, pH реакційного середовища і витрати окисника).

Формулювання мети дослідження

Мета дослідження — ідентифікація основних активних форм Кисню, утворених внаслідок сонокаталітичної активації калію пероксодисульфату, і розроблення ймовірного механізму деградації барвника сафраніну Т.

Виклад основного матеріалу

Каталізатор (наночастинки шпінелі MnFe_2O_4) синтезували співсадженням в ультразвуковому кавітаційному полі з водних розчинів прекурсорів (мангану (II) хлориду тетрагідрату і заліза (III) хлориду гексагідрату) [16]. Сонокаталітичну активацію калію пероксодисульфату реалізували в передовому процесі окиснення “ультразвукова кавітація/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ”.

Деградацію діазинового барвника сафраніну Т (концентрація барвника у водному розчині — 20 мг/дм³; об'єм розчину барвника — 300 см³) ініціювали послідовним додаванням до водного розчину сафраніну Т (C₂₀H₁₉ClN₄) первинного окисника (K₂S₂O₈) і каталізатора його розкладу (наночастинки шпінелі MnFe₂O₄). Одночасно здійснювали оброблення реакційного середовища в ультразвуковому кавітаційному полі (частота ультразвукових коливань — 22 кГц). Генератор ультразвуку — випромінювач магнітострикційного типу “Ultrasonic Disintegrator UD-20”. Для корегування рН реакційного середовища використовували водний розчин хлоридної кислоти із концентрацією 0,1 моль/дм³.

Ефективність окиснювальної деградації барвника оцінювали за ступенем деградації (х, %) [16]. Вміст сафраніну Т у реакційному середовищі визначали методом UV/Vis-спектроскопії (максимум абсорбції за довжини хвилі 520 нм) після попереднього відділення твердофазного каталізатора центрифугуванням (частота — 5·10³ об./хв.; тривалість — 5 хв.).

Ідентифікацію основних активних форм Кисню здійснювали методом “спінових пасток”. Трет-бутанол використовували як селективну “пастку” для гідроксильних радикалів, метанол — як “пастку” для гідроксильних і сульфатних радикалів, натрію азид — як ефективний “поглинач” синглетного кисню. Внесок активних форм Кисню (R, %) у деградацію сафраніну Т обчислювали за формулою [17, 18]:

$$R = \left(1 - \frac{k_{cn.n}}{k}\right) \cdot 100, \quad (1)$$

де k — константа швидкості деградації сафраніну Т без додавання “спінових пасток” у реакційне середовище; $k_{cn.n}$ — константа швидкості деградації сафраніну Т з додаванням певної “спінової пастки” у реакційне середовище.

Зі збільшенням температури реакційного середовища від 393 до 433 К ступінь деградації сафраніну Т із використанням передового процесу окиснення “ультразвукова кавітація/MnFe₂O₄/K₂S₂O₈” зростає від 77,7 до 98,3 % (рис. 1), що свідчило про роль температури як третього фактора активації калію пероксодисульфату [9], разом із ультразвуковою кавітацією і наночастинками шпінелі MnFe₂O₄.

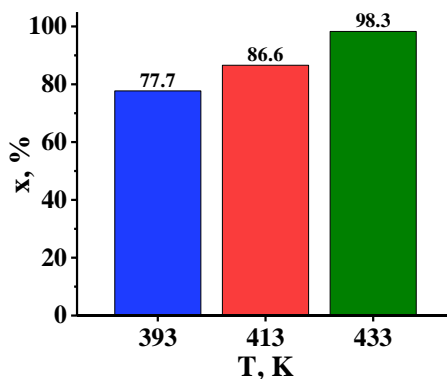


Рис. 1. Вплив температури реакційного середовища (Т, К) на ефективність окиснювальної деградації сафраніну Т (х, %): (умови досліджень: рН = 3; C₀(C₂₀H₁₉ClN₄) = 57,06·10⁻⁶ моль/дм³; C₀(K₂S₂O₈) = 5,706 ммоль/дм³; вміст каталізатора — 0,1 г/дм³; питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення — 51 Вт/дм³)

Шляхом побудови лінійних анаморфоз кінетичних кривих у координатах реакцій псевдо-першого і другого порядків встановлено, що окиснювальна деградація сафраніну Т найбільш достовірно описується кінетичним рівнянням реакції другого порядку (рис. 2).

Максимальне значення константи швидкості окиснювальної деградації сафраніну Т становило 40,8971 М⁻¹с⁻¹ за таких умов експериментальних досліджень: рН = 3; початкова концентрація водного розчину сафраніну Т — 57,06·10⁻⁶ моль/дм³; початкова концентрація калію пероксодисульфату — 5,706 ммоль/дм³; вміст каталізатора — 0,1 г/дм³; питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення — 51 Вт/дм³.

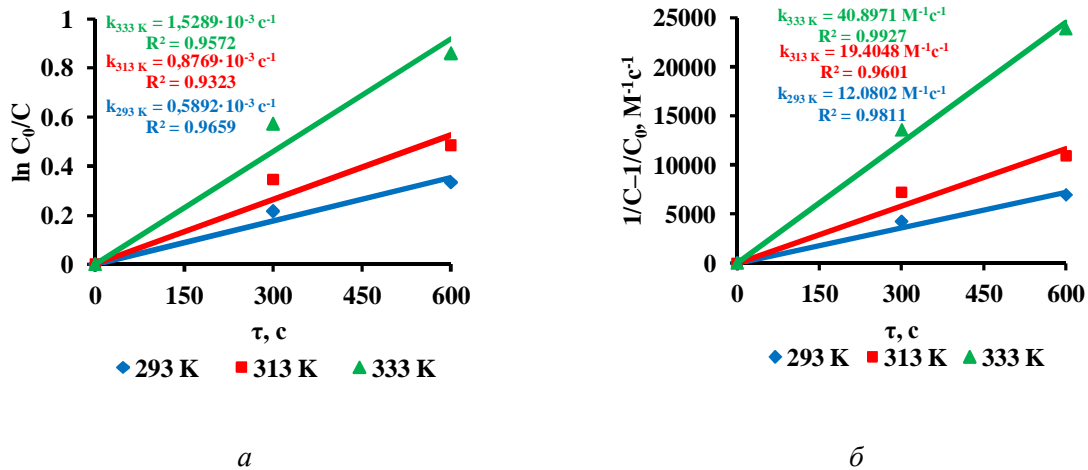


Рис. 2. Лінійні анаморфози кінетичних кривих окиснювальної деградації сафраніну Т у координатах реакцій: *a* — псевдопершого порядку; *б* — другого порядку

На основі проведеної методом “спінкових пасток” ідентифікації активних форм Кисню, їх впливу на ефективність (рис. 3а) та інтенсивність (рис. 3б) деградації барвника, а також за результатами розрахунків їх внеску у деградацію сафраніну Т встановлено, що домінантним реакційним видом є синглетний кисень (внесок $^1\text{O}_2$ у деградацію — 60,4 %), а внесок радикальних видів менший (20,3 % — у випадку $\cdot\text{OH}$; 13,7 % — для $\text{SO}_4^{\cdot-}$). Внесок інших активних форм Кисню (наприклад, $\text{S}_2\text{O}_8^{\cdot-}$ та $\text{SO}_5^{\cdot-}$) був незначним і дорівнював 5,6 %.

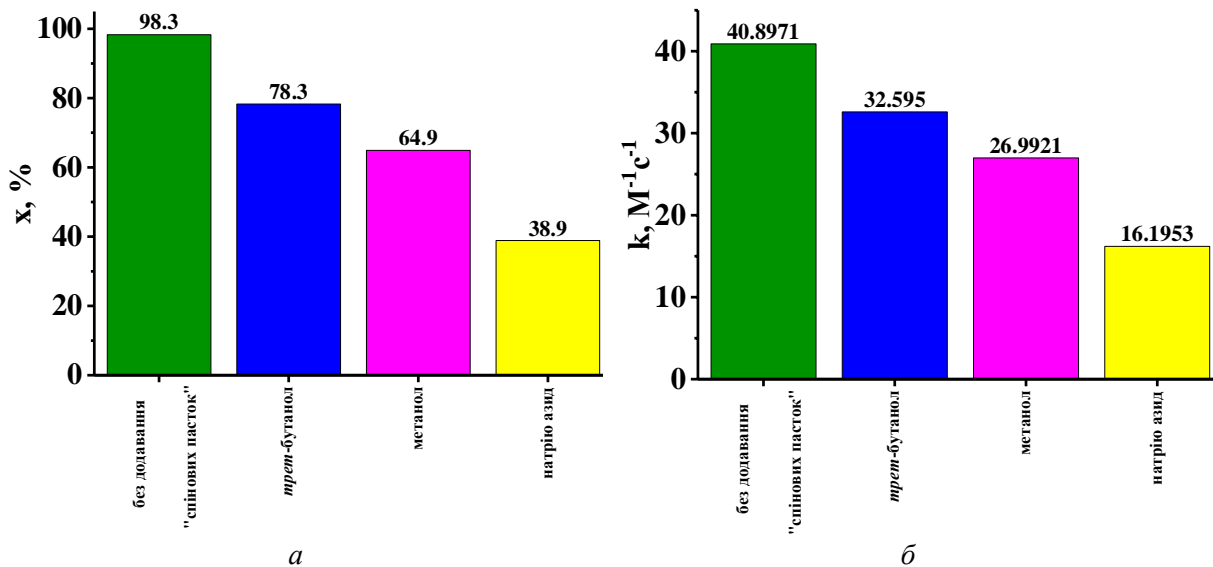
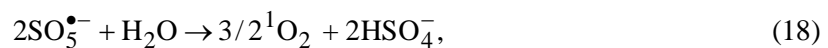
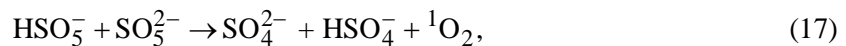
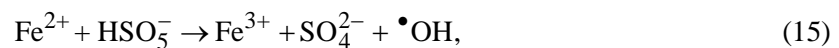
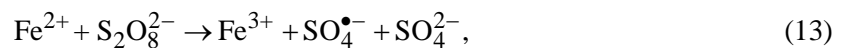
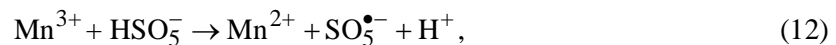
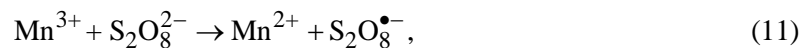
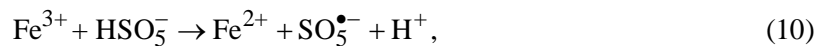
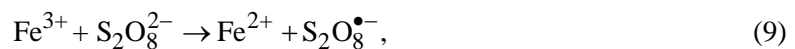
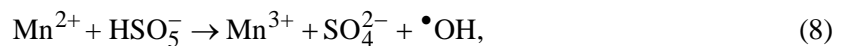
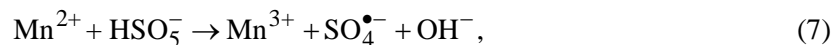
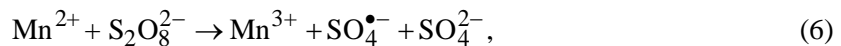
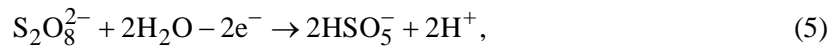
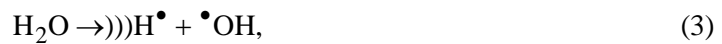


Рис. 3. Вплив “спінкових пасток” на: (а) ступінь деградації (x, %) і (б) константу швидкості деградації (k, $\text{M}^{-1}\text{c}^{-1}$) сафраніну Т: (умови досліджень: $\text{pH} = 3$; $\text{C}_0(\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{ClN}_4) = 57,06 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³; $\text{C}_0(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) = 5,706$ ммоль/дм³; вміст каталізатора — 0,1 г/дм³; питома потужність ультразвукового кавітаційного оброблення — 51 Вт/дм³; концентрація “спінкової пастки” в реакційному середовищі — 10 ммоль/дм³)

Ґрунтовний аналіз джерел інформації [12, 14, 16, 19, 20] та результати експериментальних досліджень із використанням методу “спінкових пасток” стали основою запропонованого механізму сонокаталітичної активації калію пероксодисульфату:



Внаслідок сонолітичного розкладу пероксодисульфат-йонів (реакція 2) і води (реакція 3) утворюються сульфатні та гідроксильні радикали, відповідно. Крім того, відбувається дисоціація води (реакція 4). Пероксомоносульфат-йони (HSO_5^-) утворюються у результаті взаємодії пероксодисульфат-йонів із водою (реакція 5). Mn^{2+} є каталізатором розкладу $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ та HSO_5^- з утворенням сульфатних та гідроксильних радикалів. Fe^{3+} (реакції 9—10) і Mn^{3+} (реакції 11—12) відновлюються пероксодисульфат- і пероксомоносульфат-йонами до Fe^{2+} і Mn^{2+} , відповідно. Йони Fe^{2+} є активаторами розкладу $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ і HSO_5^- з утворенням сульфатних та гідроксильних радикалів (реакції 13—15). Йони SO_5^{2-} , утворені внаслідок дисоціації HSO_5^- (реакція 16), взаємодіють із надлишком HSO_5^- з утворенням синглетного кисню (реакція 17). Радикали $\text{SO}_5^{\bullet-}$ взаємодіють із водою (реакція 18) і рекомбінують (реакції 19—20), зумовлюючи генерування синглетного кисню. Сульфатні радикал-аніони взаємодіють із гідроксильними йонами, формуючи гідроксильні радикали (реакція 21). Реакції (22—24) відповідають рекомбінації радикалів.

Висновки

1. Ступінь деградації діазинового барвника сафраніну Т із використанням передового процесу окиснення, який ґрунтується на сонокаталітичній активації калію пероксодисульфату ультразвуковою кавітацією і наночастинками шпінелі MnFe_2O_4 , зі збільшенням температури реакційного середовища від 393 до 433 К зростав від 77,7 до 98,3 %. Це свідчило про істотну роль температури як третього фактора активації первинного окисника ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).

2. Окиснювальна деградація сафраніну Т найбільш достовірно описується кінетичним рівнянням реакції другого порядку. При цьому максимальне значення константи швидкості становило $40,8971 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

3. На основі ідентифікації активних форм Кисню методом “спінкових пасток” встановлено, що домінантним реакційним видом під час деградації сафраніну Т був синглетний кисень (внесок $^1\text{O}_2$ у деградацію — 60,4 %), а внесок радикальних видів був меншим (20,3 % — у випадку $\bullet\text{OH}$; 13,7 % — для $\text{SO}_4^{\bullet-}$).

Дослідження виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України у межах проекту 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).

Список використаної літератури

1. Hassan A.F., Alshandoudi L.M., Awad A.M., Mustafa A.A., Esmail G. Synthesis of nanomagnetite/copper oxide/potassium carrageenan nanocomposite for the adsorption and Photo-Fenton degradation of Safranin-O: kinetic and thermodynamic studies. *Macromolecular Research*. 2023. Vol. 31. P. 677—697. doi.org/10.1007/s13233-023-00147-4
2. Salem M.A., Salem I.A., Zaki H.M., El-Sawy A.M. Elimination of Safranin-O and a binary mixture of Safranin-O and methylene blue from water by adsorption on magnetite/Ag nanocomposite. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2022. Vol. 31. No. 2. P. 39—49. doi.org/10.1016/j.ejpe.2022.05.002
3. Bendjama M., Hamdaoui O., Ferkous H., Alghyamah A. Degradation of safranin O in water by UV/TiO₂/IO₄⁻ process: Effect of operating conditions and mineralization. *Catalysts*. 2022. Vol. 12(11). 1460. doi.org/10.3390/catal12111460
4. Jadhav G.K.P., Malusare O.S.A., Ahiwale R.K.P., Patil P., Grouli A., Berrada M., Pandit V.R.U. Safranin dye degradation by using Fe₂O₃-SnO₂ nanocomposites under natural sunlight. *Biopolymer Applications Journal*. 2022. Vol. 1. No. 2. P. 19—23.
5. Ikhlq A., Anwar H.Z., Javed F., Gull S. Degradation of safranin by heterogeneous Fenton processes using peanut shell ash based catalyst. *Water Science & Technology*. 2019. Vol. 79(7). P. 1367—1375. doi.org/10.2166/wst.2019.132
6. Guo S., Zhang L., Chen M., Ahmad F., Fida H., Zhang H. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a spinel CoAl₂O₄ catalyst for the degradation of organic pollutants. *Catalysts*. 2022. Vol. 12(8). 847. doi.org/10.3390/catal12080847
7. Dharini M., Jaspin S., Mahendran R. Cold plasma reactive species: Generation, properties, and interaction with food biomolecules. *Food Chemistry*. 2023. Vol. 405. Part A. 134746. doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134746
8. Guo S., Wang H., Yang W., Fida H., You L., Zhou K. Scalable synthesis of Ca-doped $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with abundant oxygen vacancies for enhanced degradation of organic pollutants through peroxymonosulfate activation. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2020. Vol. 262. 118250. doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118250
9. Xie H., Xu V. Enhanced activation of persulfate by meso-CoFe₂O₄/SiO₂ with ultrasonic treatment for degradation of chlorpyrifos. *ACS Omega*. 2019. Vol. 4(17). P. 17177—17185. doi.org/10.1021/acsomega.9b01626

10. Guo Z., Wang X., Yang F., Liu Z. Synergistic effect of Co and Fe bimetallic oxides/hydroxides composite structure as a bifunctional electrocatalyst for enhancing overall water splitting performance. *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 895. Part 2. 162614. doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162614
11. Li J., Shi Q., Zhao R., Liu Y., Liu P., Liu L. Facile synthesis of CoMn_2O_4 spinel catalyst as peroxymonosulfate activator for efficient rhodamine B degradation. *Materials Letters*. 2023. Vol. 351. 135108. doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135108
12. Liu F., Li W., Wu D., Tian T., Wu J.-F., Dong Z.-M., Zhao G.-C. New insight into the mechanism of peroxymonosulfate activation by nanoscaled lead-based spinel for organic matters degradation: A singlet oxygen-dominated oxidation process. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020. Vol. 572. P. 318—327. doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.116
13. Wang B., Li Q., Lv Y., Fu H., Liu D., Feng Y., Xie H., Qu H. Insights into the mechanism of peroxydisulfate activated by magnetic spinel $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SBC}$ as a heterogeneous catalyst for bisphenol S degradation. *Chemical Engineering Journal*. 2021. Vol. 416. 129162. doi.org/10.1016/j.cej.2021.129162
14. Zheng H., Zhang Y., Lu M., Xie H., Ye J., Wang H., Yang M., Li G. Zero-valent iron-loaded $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ activated by persulfate for the degradation of tetracycline hydrochloride: Efficiency and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024. Vol. 12. No. 4. 113265. doi.org/10.1016/j.jece.2024.113265
15. Chen X., Hu C., Hong F., Fang Y., Yuan X., Tian H., Huang Y. Activation of persulfate with hydrodynamic cavitation in the removal of atrazine: Regulating the concentration of $\bullet\text{OH}$ and $\bullet\text{SO}_4^-$ and the degradation mechanism. *Journal of Water Process Engineering*. 2024. Vol. 65. 105828. doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105828
16. Sukhatskiy Y., Dmytrenko T., Shepida M., Sozanskyi M., Znak Z. Degradation of diazine dye safranin T using potassium persulfate activated by ultrasonic treatment and MnFe_2O_4 spinel nanoparticles. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2024. No. 1(152). P. 99—108. doi.org/10.32434/0321-4095-2024-152-1-99-108
17. Shao Z., Xiang K., Liu S., Hong F., Gao Y., Lei E., Jia J., Huang Y. Unveiling the roles of turbulence characteristics on the degradation of methylene blue by the activation of H_2O_2 through vortex-based hydrodynamic cavitation under neutral condition. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024. Vol. 12. No. 5. 113916. doi.org/10.1016/j.jece.2024.113916
18. Pourzamani H., Jafari E., Rozveh M.S., Mohammadi H., Rostami M., Mengelizadeh N. Degradation of ciprofloxacin in aqueous solution by activating the peroxymonosulfate using graphene based on CoFe_2O_4 . *Desalination and Water Treatment*. 2019. Vol. 167. P. 156—169. doi.org/10.5004/dwt.2019.24593
19. Shu Y., Zhang P., Zhong Y., Xu X., Ren G., Wang W., Xiang H., Zhang Z., Yang X., Wang X. Heterogeneous activation of persulfate by $\text{ZnCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ loaded on rice hull carbon for degrading bisphenol A. *RSC Advances*. 2020. Vol. 10. 44551. doi.org/10.1039/d0ra08852h
20. Xu J., Cheng H., Zhang H., Sun C., Tian H., Yang J., Ding Y., Lin X., Wang P., Huang C. Visible light irradiation enhanced sulfidated zero-valent iron/p peroxymonosulfate process for organic pollutant degradation. *Environmental Research*. 2024. Vol. 257. 119292. doi.org/10.1016/j.envres.2024.119292

POSSIBLE MECHANISM OF SONOCATALYTIC ACTIVATION OF POTASSIUM PEROXYDISULFATE FOR THE DEGRADATION OF SAFRANIN T DYE

Abstract

The stable structure of dyes, their low capacity for biodegradation, the removal of pollutants without their mineralization are significant obstacles to the application of many physico-chemical and biological methods of purification of aquatic environments from dyes. Innovative methods that ensure the mineralization of harmful organic pollutants in water systems, including dyes, are advanced oxidation processes based on the use of secondary oxidants (reactive oxygen species) obtained as a result of

activation of primary oxidants (hydrogen peroxide, ozone, potassium persulfate, sodium percarbonate, periodates, etc.), which effectively attack pollutant molecules, contributing to their intensive degradation.

The efficiency of dye degradation is determined by the number of reactive oxygen species, which depends on the efficiency of activation of the primary oxidant. Potassium peroxydisulfate ($K_2S_2O_8$) was chosen as the primary oxidant for safranin T dye degradation, which was activated in an ultrasonic cavitation field and by $MnFe_2O_4$ spinel nanoparticles (sonocatalytic activation).

It was found that as the temperature of the reaction medium increased from 393 to 433 K, the degree of dye degradation increased from 77.7 to 98.3 %, which indicated the important role of temperature as the third factor in the activation of $K_2S_2O_8$. It was found that the oxidative degradation of safranin T is most accurately described by the kinetic equation of the second-order reaction. The maximum value of the rate constant of oxidative degradation of safranin T was $40.8971 M^{-1}s^{-1}$ under the following conditions of experimental research: pH = 3; the initial concentration of the aqueous solution of safranin T was $57.06 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$; initial concentration of potassium peroxydisulfate — 5.706 mmol/dm^3 ; catalyst loading — 0.1 g/dm^3 ; the specific power of ultrasonic cavitation treatment was 51 W/dm^3 .

The main reactive oxygen species (singlet oxygen, hydroxyl radicals, sulfate radical anions) were identified using the “spin traps” method, of which singlet oxygen was the dominant oxygen form.

References

- [1] Hassan, A.F., Alshandoudi, L.M., Awad, A.M., Mustafa, A.A., & Esmail, G. (2023). Synthesis of nanomagnetite/copper oxide/potassium carrageenan nanocomposite for the adsorption and Photo-Fenton degradation of Safranin-O: kinetic and thermodynamic studies. *Macromolecular Research*. Vol. 31. P. 677—697. doi.org/10.1007/s13233-023-00147-4
- [2] Salem, M.A., Salem, I.A., Zaki, H.M., & El-Sawy, A.M. (2022). Elimination of Safranin-O and a binary mixture of Safranin-O and methylene blue from water by adsorption on magnetite/Ag nanocomposite. *Egyptian Journal of Petroleum*. Vol. 31. No. 2. P. 39—49. doi.org/10.1016/j.ejpe.2022.05.002
- [3] Bendjama, M., Hamdaoui, O., Ferkous, H., & Alghyamah, A. (2022). Degradation of safranin O in water by UV/TiO₂/IO₄⁻ process: Effect of operating conditions and mineralization. *Catalysts*. Vol. 12(11). 1460. doi.org/10.3390/catal12111460
- [4] Jadhav, G.K.P., Malusare, O.S.A., Ahiwale, R.K.P., Patil, P., Grouli, A., Berrada, M., & Pandit, V.R.U. (2022). Safranin dye degradation by using Fe₂O₃-SnO₂ nanocomposites under natural sunlight. *Biopolymer Applications Journal*. Vol. 1. No. 2. P. 19—23.
- [5] Ikhlaiq, A., Anwar, H.Z., Javed, F., & Gull, S. (2019). Degradation of safranin by heterogeneous Fenton processes using peanut shell ash based catalyst. *Water Science & Technology*. Vol. 79(7). P. 1367—1375. doi.org/10.2166/wst.2019.132
- [6] Guo, S., Zhang, L., Chen, M., Ahmad, F., Fida, H., & Zhang H. (2022). Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a spinel CoAl₂O₄ catalyst for the degradation of organic pollutants. *Catalysts*. Vol. 12(8). 847. doi.org/10.3390/catal12080847
- [7] Dharini, M., Jaspin, S., & Mahendran, R. (2023). Cold plasma reactive species: Generation, properties, and interaction with food biomolecules. *Food Chemistry*. Vol. 405. Part A. 134746. doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.134746
- [8] Guo, S., Wang, H., Yang, W., Fida, H., You, L., & Zhou, K. (2020). Scalable synthesis of Cdoped α -Fe₂O₃ with abundant oxygen vacancies for enhanced degradation of organic pollutants through peroxymonosulfate activation. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 262. 118250. doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118250
- [9] Xie, H., & Xu, V. (2019). Enhanced activation of persulfate by meso-CoFe₂O₄/SiO₂ with ultrasonic treatment for degradation of chlorpyrifos. *ACS Omega*. 2019. Vol. 4(17). P. 17177—17185. doi.org/10.1021/acsomega.9b01626
- [10] Guo, Z., Wang, X., Yang, F., & Liu, Z. (2022). Synergistic effect of Co and Fe bimetallic oxides/hydroxides composite structure as a bifunctional electrocatalyst for enhancing overall

- water splitting performance. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 895. Part 2. 162614. doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162614
- [11] Li, J., Shi, Q., Zhao, R., Liu, Y., Liu, P., & Liu, L. (2023). Facile synthesis of CoMn_2O_4 spinel catalyst as peroxymonosulfate activator for efficient rhodamine B degradation. *Materials Letters*. Vol. 351. 135108. doi.org/10.1016/j.matlet.2023.135108
- [12] Liu, F., Li, W., Wu, D., Tian, T., Wu, J.-F., Dong, Z.-M., & Zhao, G.-C. (2020). New insight into the mechanism of peroxymonosulfate activation by nanoscaled lead-based spinel for organic matters degradation: A singlet oxygen-dominated oxidation process. *Journal of Colloid and Interface Science*. Vol. 572. P. 318—327. doi.org/10.1016/j.jcis.2020.03.116
- [13] Wang, B., Li, Q., Lv, Y., Fu, H., Liu, D., Feng, Y., Xie, H., & Qu, H. (2021). Insights into the mechanism of peroxydisulfate activated by magnetic spinel $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{SBC}$ as a heterogeneous catalyst for bisphenol S degradation. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 416. 129162. doi.org/10.1016/j.cej.2021.129162
- [14] Zheng, H., Zhang, Y., Lu, M., Xie, H., Ye, J., Wang, H., Yang, M., & Li, G. (2024). Zero-valent iron-loaded $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-MXene}$ activated by persulfate for the degradation of tetracycline hydrochloride: Efficiency and mechanism. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 12. No. 4. 113265. doi.org/10.1016/j.jece.2024.113265
- [15] Chen, X., Hu, C., Hong, F., Fang, Y., Yuan, X., Tian, H., & Huang, Y. (2024). Activation of persulfate with hydrodynamic cavitation in the removal of atrazine: Regulating the concentration of $\bullet\text{OH}$ and $\bullet\text{SO}_4^-$ and the degradation mechanism. *Journal of Water Process Engineering*. Vol. 65. 105828. doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105828
- [16] Sukhatskiy, Y., Dmytrenko, T., Shepida, M., Sozanskyi, M., & Znak, Z. (2024). Degradation of diazine dye safranin T using potassium persulfate activated by ultrasonic treatment and MnFe_2O_4 spinel nanoparticles. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. No. 1(152). P. 99—108. doi.org/10.32434/0321-4095-2024-152-1-99-108
- [17] Shao, Z., Xiang, K., Liu, S., Hong, F., Gao, Y., Lei, E., Jia, J., & Huang, Y. (2024). Unveiling the roles of turbulence characteristics on the degradation of methylene blue by the activation of H_2O_2 through vortex-based hydrodynamic cavitation under neutral condition. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 12. No. 5. 113916. doi.org/10.1016/j.jece.2024.113916
- [18] Pourzamani, H., Jafari, E., Rozveh, M.S., Mohammadi, H., Rostami, M., & Mengelizadeh, N. (2019). Degradation of ciprofloxacin in aqueous solution by activating the peroxymonosulfate using graphene based on CoFe_2O_4 . *Desalination and Water Treatment*. Vol. 167. P. 156—169. doi.org/10.5004/dwt.2019.24593
- [19] Shu, Y., Zhang, P., Zhong, Y., Xu, X., Ren, G., Wang, W., Xiang, H., Zhang, Z., Yang, X., & Wang, X. (2020). Heterogeneous activation of persulfate by $\text{ZnCo}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ loaded on rice hull carbon for degrading bisphenol A. *RSC Advances*. Vol. 10. 44551. doi.org/10.1039/d0ra08852h
- [20] Xu, J., Cheng, H., Zhang, H., Sun, C., Tian, H., Yang, J., Ding, Y., Lin, X., Wang, P., & Huang, C. (2024). Visible light irradiation enhanced sulfidated zero-valent iron/peroxymonosulfate process for organic pollutant degradation. *Environmental Research*. Vol. 257. 119292. doi.org/10.1016/j.envres.2024.119292

Надійшла до редколегії 05.09.2024