



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

VLIV ELEKTROLÝZY NA DEGRADACI VODNÝCH ROZTOKŮ BARVIV

INFLUENCE OF ELECTROLYSIS ON THE DEGRADATION OF DYE WATER SOLUTIONS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

BARBORA OLEXOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. ZDENKA KOZÁKOVÁ, Ph.D.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0265/2008** Akademický rok: **2008/2009**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Barbora Olexová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.**
Konzultanti bakalářské práce:

Název bakalářské práce:

Vliv elektrolýzy na degradaci vodných roztoků barviv

Zadání bakalářské práce:

- seznámení se s možnými mechanismy degradace používaných barviv s ohledem na jejich strukturu
- elektrolytický rozklad vybraných organických barviv
- vliv aditiv a experimentálních podmínek na rozkladné procesy
- studium změn vlastností roztoků organických barviv v důsledku elektrolýzy

Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Barbora Olexová
Student(ka)

Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Základním tématem této práce je studium vlivu elektrolýzy na rozklad organických barviv ve vodných roztocích. Elektrolýza je fyzikálně-chemický děj, při kterém dochází vlivem procházejícího stejnosměrného proudu k chemickým reakcím uvnitř systému. Vhodným zvolením vstupních podmínek lze docílit zásadních změn ve struktuře molekul organických látek a tím například jejich postupného odbourání. Tohoto jevu lze využít v procesu čištění odpadních vod. Hlavním úkolem práce je podrobné studium vlivu různě zvolených chemických a fyzikálních podmínek na míru rozkladu azobarviv, jakožto nejpočetnější skupiny organických barviv používaných v průmyslu, a z tohoto důvodu ve velké míře obsažených v průmyslovém i komunálním odpadu.

Azobarviva byla pro tento pokus zvolena pro jejich velmi dobrou rozpustnost ve vodě. Další výhodou je, že jejich rozklad je doprovázený viditelným odbarvením roztoku a jejich koncentrace v roztoku je lehce stanovitelná pomocí metody UV-VIS spektrometrie. Konkrétně byla použita dvě přímá azobarviva – Saturnová modř LB (C.I. Direct Blue 106) a Saturnová červen L4B (C.I. Direct Red 79).

Experiment byl prováděn v jednoduchém reaktoru složeném z vaničky s míchadlem, do které byly vloženy dvě elektrody napojené na zdroj stejnosměrného napětí. Každá série měření probíhala při konstantním proudu, jehož hodnoty byly voleny v rozsahu od 100 mA do 1 000 mA. Elektrické napětí se pohybovalo v rozmezí 7 V až 22 V. Během pokusu byly odebírány dílčí vzorky roztoku a u každé série byl vyhodnocen pokles koncentrace barviva. Tímto vyhodnocením byla potvrzena hypotéza, že se barviva obsažená v roztoku skutečně odbourávají, což bylo doprovázeno i očekávaným odbarvováním roztoku. K odbarvování vodného roztoku barviva dochází proto, že je narušována struktura molekuly barviva, která tak ztrácí své charakteristické prvky způsobující barevnost (konjugovaný systém dvojných vazeb a přítomnost příslušných substituentů).

Dohromady bylo naměřeno 15 sérií s různými vstupními podmínkami (Fe a Pt elektrody, elektrolyty NaCl, Na₂SO₄, a NaNO₃ a jejich různá koncentrace, různé hodnoty proudu), které více či méně ovlivňovaly míru rozkladu zkoumaných látek. Bylo zjištěno, že lépe se elektrolyticky odbourává modré barvivo. Příčinou může být chemická struktura jeho molekul, které jsou menší a méně rozvětvené než molekuly použitého červeného barviva. K největšímu odbourání modrého barviva pak došlo při nejvyšších hodnotách voleného konstantního proudu 800 mA a 1 000 mA. Lze tedy předpokládat, že čím větší proud prochází systémem, tím větší je pokles koncentrace barviva. Za použití elektrod z nerezové oceli probíhala degradace modrého barviva rychleji, než v případě platinových elektrod. Jako nejvhodnější elektrolyt se jevil chlorid sodný, přičemž platilo, že čím větší koncentrace (resp. vodivost) elektrolytu byla zvolena, tím efektivněji probíhal rozklad.

KLÍČOVÁ SLOVA

čištění odpadních vod, elektrolýza, barevnost organických látek, rozklad organických barviv, azobarviva, UV-VIS spektrometrie

ABSTRACT

The basic subject of this thesis is to investigate the influence of electrolysis on degradation of organic dyes in aqueous solutions. Electrolysis is a physically-chemical process, during which – under the influence of direct current – chemical reactions proceed inside the system. By choosing efficient conditions it is possible to achieve fundamental changes in the structure of organic compound's molecules and on the basis of that for example their gradual degradation. This effect can be used in the process of wastewater treatment. The main task of the thesis is to analyse the influence of variously chosen chemical and physical conditions on the rate of degradation of azo dyes, which is the largest group of organic dyes used in industry and from this reason in great amounts contained both in mill residues and sewage water.

Azo dyes have been selected for this experiment for their good solubility in water. Other advantage is that their degradation is accompanied by visible decoloration of the solution and their concentration in solution can be easily determined by UV-VIS spectrometry. Concretely two direct azo dyes – C.I. Direct Blue 106 and C.I. Direct Red 79 – have been chosen.

The experiment was carried out in a simple reactor consisted of a bath with a stirrer into which two electrodes were installed and attached to the source of direct voltage. Every series of measurement proceeded at constant current which values were varied in range from 100 mA to 1 000 mA. The electric voltage ranged from 7 V to 22 V. Several samples were taken away from the solution during the experiment and the decrease of dye concentration was evaluated in every series. This evaluation validated the hypothesis that the dyes contained in the solution really degraded. This process was also connected to the expected bleaching of the solution. Decoloration of aqueous solution of dye is caused by disruptions in the structure of the dye molecule which is loosing its characteristic sections that cause colourfulness (a conjugate system of double bonds and presence of appropriate substitutes).

A total amount of measured series was 15 with various input conditions (Fe and Pt electrodes, electrolytes NaCl, Na₂SO₄, and NaNO₃ and their different concentrations, different current values) which more or less influenced the rate of degradation of investigated substances. It was found out that the blue dye is more likely to be electrolytically degraded. Chemical structure of its molecules, which is smaller and less branched than molecules of the used red dye, could be the source of that. The greatest degradation of the blue one proceeded at two chosen maximum values of constant current 800 mA and 1 000 mA. It could be assumed that current enhancement through the system induces higher dye concentration decrease. Degradation of the blue dye proceeded faster by using electrodes made of stainless steel than the platinum electrodes. The most suitable electrolyte was shown to be sodium chloride. When higher concentration (or conductivity) of electrolyte was used higher efficiency of degradation process was observed.

KEYWORDS

wastewater treatment, electrolysis, colour of organic compounds, degradation of organic dyes, azo dyes, UV-VIS spectrometry

OLEXOVÁ, B. *Vliv elektrolyzy na degradaci vodných roztoků barviv*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 32 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Zdenka Kozáková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis

PODĚKOVÁNÍ

Předně děkuji vedoucí mé bakalářské práce Ing. Zdence Kozákové, Ph.D. za odborný dohled při měření a následnou pomoc při zpracování této práce, doc. RNDr. Františkovi Krčmovi, Ph.D. za umožnění naměření potřebných dat v laboratoři plazmochemie a v neposlední řadě doc. Ing. Michalovi Veselému, CSc. za zpřístupnění spektrometru v laboratoři fotochemie.

OBSAH

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	ELEKTROLÝZA	9
2.1.1	<i>Elektrodový potenciál a Faradayovy zákony</i>	10
2.1.2	<i>Autoprotolýza vody a hydrolyza solí</i>	11
2.2	BARVIVA A BAREVNOST.....	12
2.2.1	<i>Barevnost látek a definice barviv</i>	12
2.2.2	<i>Barviva a životní prostředí</i>	14
2.3	UV-VIS SPEKTROMETRIE	14
2.3.1	<i>Princip UV-VIS spektrometrie</i>	14
2.3.2	<i>Kvantitativní analýza</i>	15
2.3.3	<i>Instrumentace</i>	16
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
3.1	INSTRUMENTACE	18
3.1.1	<i>Reaktor a zdroj napětí</i>	18
3.1.2	<i>Ostatní příslušenství</i>	18
3.2	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	19
3.2.1	<i>Barviva</i>	19
3.2.2	<i>Elektrolyty</i>	20
3.3	METODIKA EXPERIMENTU.....	21
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	22
4.1	VLIV CHEMICKÉ STRUKTURY MOLEKUL NA ROZKLAD BARVIV.....	22
4.2	VLIV MATERIÁLU ELEKTROD NA ROZKLAD BARVIVA.....	23
4.3	VLIV DRUHU ELEKTROLYTU NA ROZKLAD BARVIVA	24
4.4	VLIV POČÁTEČNÍ VODIVOSTI NA ROZKLAD BARVIVA	25
4.5	VLIV PROCHÁZEJÍCÍHO PROUDU NA ROZKLAD BARVIVA	26
5	ZÁVĚR	28
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	30

1 ÚVOD

Dnešní moderní společnost s rozvinutou industriální sférou klade na úpravu vody vysoké nároky. Ať už se jedná o čištění odpadních vod nebo o úpravu pitné vody, v obou případech se setkáváme se čtyřmi, kontinuálně na sebe navazujícími, metodami. Prvním stupněm je mechanické čištění, kterým se odstraňují hrubé nečistoty a další nerozpuštěné látky [1].

Na něj navazuje čištění chemické, které se týká zejména úprav pitné vody. Je založeno na neutralizaci, srážení a hlavně oxidaci (chlorem a jeho sloučeninami, ozonem, manganistanem draselným, peroxidem vodíku aj.). Tímto se eliminuje přítomnost huminových látek, barviv, fenolů, virů a bakterií, železa, manganu, chlorofylu, amoniaku, řas a dalších mikroorganismů, bílkovin, sacharidů, tuků, ropných produktů, tenzidů, pesticidů, aromatických sloučenin a řady dalších [1].

Následují fyzikálně-chemické procesy, které mají za úkol odstranit koloidní látky a fosfor (koagulací), rozpuštěné plyny (desorpce vzduchem), barviva a zápach (adsorpce aktivním uhlím), nežádoucí ionty a minerály (použitím iontoměničů a ultrafiltrace), bakterie a viry (vlivem UV záření), mikroorganismy (anodickou oxidací a ionizujícím zářením) aj. [1]. Aplikaci silných oxidačních činidel, ultrafialového a ionizujícího záření a rovněž využívání elektrických výbojů v kapalinách lze souborně nazvat pokročilými oxidačními procesy (AOP – Advanced Oxidation Processes) [2].

Biologické způsoby se uplatňují při odstraňování železa, manganu, sloučenin síry, dusíku a fosforu, koloidů, organických látek apod., přičemž hlavní činitele představují heterotrofní bakterie a mikroorganismy, které se uměle přidávají do odpadní vody. Je to ekologicky nejvíce šetrná metoda, při níž nevznikají nežádoucí látky [1].

Chemické oxidační procesy doprovází tvorba znečišťujících látek. Sekundární kontaminaci způsobuje zejména použití ozónu, chloru a jeho sloučenin, kdy může dojít ke vzniku kancerogenních a mutagenních sloučenin. Při fyzikálně-chemických procesech tyto látky nevznikají, ovšem v případě například UV a ionizujícího záření se jedná o metody finančně i energeticky náročné. Energeticky nevýhodné je i již zmíněné užití ozónu, který se připravuje v místě použití v ozonizátoru působením tichého elektrického výboje (10 – 20 kV) [1].

Cílem této práce je prostudování, jak různě zvolené vnější podmínky ovlivňují elektrolytický rozklad azobarviv ve vodném roztoku. Elektrolyza je elektrochemický děj, který vzniká za přítomnosti vhodného elektrolytu a reagujících látek působením elektrického proudu generovaného pomocí dvou ponořených rozdílně nabitých elektrod napojených na zdroj stejnosměrného napětí. Konstantního stejnosměrného napětí využívá i metoda elektrického výboje v kapalinách a elektrolyza tedy představuje paralelní jev, ke kterému při elektrickém výboji dochází [3].

Pro výzkum rozkladu modelových sloučenin pouze účinkem elektrolyzy byla použita dvě přímá azobarviva s dostatečně odlišnou strukturou a velikostí molekul (Saturnová modř LB a Saturnová červeň L4B) a byl hodnocen vliv typu elektrolytu, velikosti procházejícího proudu, koncentrace elektrolytu a druhu použitých elektrod na jejich odbourávání.

Dalším předmětem zkoumání v této práci je využití elektrolyzy (tedy rozšíření oblasti působení anodické oxidace) pro odbarvování vody z důvodu jednoduchého uspořádání, vysoké účinnosti a nízkých nákladů na energii. U výše uvedených metod (UV a ionizující záření) je problémem právě vysoká spotřeba energie a nízká životnost zařízení, ovšem na

druhou stranu jejich použití nepředstavuje zdravotní rizika, což je při elektrolýze diskutabilní. Struktura rozkladných meziproduktů totiž nebyla prozatím blíže prozkoumána. Pokrok v tomto ohledu by mohla představovat NMR spektroskopie (nukleární magnetická resonance) [4] či využití HPLC (High Performance Liquid Chromatography) – vysoce účinné kapalinové chromatografie za vysokého tlaku [5].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Elektrolýza

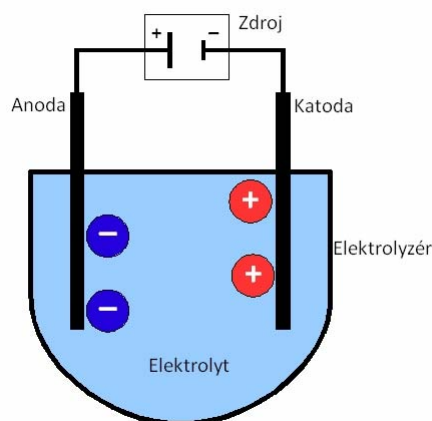
Elektrolýza je elektrochemický děj probíhající v soustavě složené z elektrolytu a dvou do něj ponořených elektrod spojených vodiči první třídy se zdrojem elektrického proudu (základní uspořádání je znázorněno na obr. 1). Vodiči první třídy rozumíme takové látky, v nichž je přenos náboje zprostředkován elektrony. Typickým příkladem těchto vodičů jsou kovy. Elektrolyt, jak ve formě taveniny, tak ve formě roztoku, představuje vodič druhé třídy, kdy je přenos náboje zprostředkován ionty příslušné chemické látky, přičemž kladně nabitý ion se nazývá kation, záporně nabitý ion je anion. Rozklad elektroneutrálních molekul na ionty se označuje jako elektrolytická disociace. K disociaci elektrolytu v roztoku dochází zčásti v důsledku snížení elektrostatických interakcí mezi ionty v prostředí rozpouštědla (tvořeného vodou či jinou polární sloučeninou), zčásti pak v důsledku solvatace iontů, jež zahrnuje různé interakce mezi ionty a molekulami rozpouštědla [6, 7].

Silným elektrolytem je látka, která je v tavenině či v daném rozpouštědle přítomna pouze ve formě iontů nebo je disociována z více než 90 %. Jsou to zpravidla vodné roztoky solí, silných anorganických kyselin nebo hydroxidů alkalických kovů a alkalických zemin. Slabý elektrolyt je charakterizován ustavenou rovnováhou mezi ionty příslušné látky a nedisociovanými molekulami této látky (k úplné disociaci dochází pouze při nekonečně velkém zředění). Slabé elektrolyty tvoří voda, vodné roztoky slabých anorganických kyselin či organických kyselin a roztoky slabých zásad. O síle elektrolytu ovšem nerozhoduje pouze charakter rozpuštěné látky, ale také druh rozpouštědla (zatímco ve vodě se může daná látka chovat jako silný elektrolyt, v organickém rozpouštědle může být elektrolytem slabým) [6].

Po částečné nebo úplné disociaci nabývá systém zdánlivé elektroneutrálnosti. Působením elektrického proudu začíná docházet k elektrochemickým reakcím iontů na elektrodách, přičemž na záporné elektrodě (katodě) probíhá redukce (reakce, kdy se spotřebovávají elektrony), na kladné elektrodě (anodě) oxidace (reakce, při které elektrony vznikají). K anodě tedy putují aniony, ke katodě naopak kationy [6].

Povaha těchto reakcí je závislá především na typu elektrolytu, teplotě, proudové hustotě a na materiálu elektrod. Z hlediska materiálu lze elektrody dělit na inertní a aktivní. Inertní elektrody se elektrochemických reakcí neúčastní, dochází na nich pouze k vylučování produktů reakce nebo k dalším reakcím produktů, zpravidla s rozpouštědlem. Typickým materiálem inertních elektrod je platina. Aktivní elektrody se naopak elektrochemických dějů účastní, dochází k jejich rozpouštění či přímo reagují s přítomnými ionty [6].

V praxi se setkáváme s elektrolýzou v celé řadě průmyslových odvětví, zejména v elektrometalurgii, jež se zabývá výrobou a čištěním (rafinací) kovů. Nezastupitelnou roli hraje elektrolýza při galvanickém pokovování, galvanoplastice a elektrickém leštění. Lze ji rovněž využít při přípravě některých nekovových materiálů [8], syntéze řady organických látek, ale také jejich rozkladu, což je hlavním předmětem zkoumání v této práci.



Obr. 1: Základní schéma elektrolýzy

2.1.1 Elektrodotový potenciál a Faradayovy zákony

Z kvalitativního hlediska se elektrolýza řídí velikostí elektrodotových potenciálů. Představíme-li si krystal kovu, jež ve své krystalové mřížce obsahuje pevně vázané kationy a v meziprostorech relativně volně pohyblivé valenční elektrony, lze takovou strukturu přirovnat ke struktuře iontové sloučeniny. Po ponoření do vody (roztoku) vykazuje i podobné chování. Vlivem polárních molekul vody (roztoku) dochází k odštěpení určitého množství kationů z krystalové mřížky kovu, které přechází do vody (roztoku). Elektrony zůstávají nadále ve struktuře kovu a ten se nabíjí záporným nábojem, zatímco se voda (roztok) nabíjí kladně. Mezi kovem a vodou (roztokem) vzniká elektrodotový potenciál. Záporně nabitý kov však okamžitě začne přitahovat kladné ionty z roztoku. Toto se děje až do ustavení rovnováhy. Na povrchu kovu se tak vytvoří elektrická dvojvrstva složená z kladných a záporných nábojů. Uspořádání s jednou elektrodotou a vhodným elektrolytem se nazývá elektrochemický poločlánek [8, 9].

Elektrodotový potenciál lze tedy definovat jako práci, kterou je nutno vynaložit při přenesení jednotkového náboje z místa o nulovém potenciálu do daného místa. Výsledná práce se skládá ze dvou dílčích kroků, a to z práce vynaložené na přenesení jednotkového náboje z nekonečna do těsné blízkosti kovové fáze, která je dána především nábojem iontů elektrické dvojvrstvy, a z práce nutné pro přenos náboje přes fázové rozhraní z elektrolytu do kovové fáze, která je určena zejména vlastnostmi povrchu daného kovu [10].

Velikost elektrodotového potenciálu E závisí na charakteru kovu, koncentraci roztoku a na teplotě, a lze ho určit na základě Nernstovy rovnice:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \log c_s \quad (1)$$

kde n je oxidační číslo kovu v roztoku, c_s je látková koncentrace soli v roztoku a E^0 je standardní elektrodotový potenciál kovu, který vyjadřuje míru schopnosti kovu přecházet ve formě iontů do roztoku a je pro průběh reakcí v roztocích rozhodujícím faktorem [9].

V důsledku příspěvku elektrodotového potenciálu tedy vyplývá, že pokud můžou na elektrodotách probíhat různé reakce, proběhne vždy ta, která vyžaduje minimální potenciálový rozdíl mezi elektrodotami. Jak již bylo řečeno, reakci na elektrodotách představuje zpravidla

oxidace, resp. redukce rozpuštěné látky. Pokud ovšem rozpouštědlo oxiduje (redukuje) snadněji, je tento děj potlačen [8].

Po kvantitativní stránce popisují průběh elektrolýzy Faradayovy zákony, které vyjadřují vztah mezi hmotností vyloučených látek a nábojem (proudem) přeneseným elektrolytem. První Faradayův zákon říká, že „hmotnost látek přeměněných průchodem proudu je úměrná celkovému náboji, který prošel elektrolytem“. Jestliže Q je celkový náboj prošlý elektrolytem, potom počet iontů přeměněných na elektrodách bude Q/ze , kde z je číslo náboje iontů a e je jednotkový náboj (tj. $1,602 \cdot 10^{-19}$). Poměr molární hmotnosti a Avogadrovy konstanty M/N_A udává hmotnost jedné částice a pro celkovou hmotnost potom platí vztah:

$$m = \frac{M}{N_A} \cdot \frac{Q}{z \cdot e} = \frac{M \cdot I \cdot t}{e \cdot z \cdot N_A} = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F} \quad (2)$$

kde t značí dobu procházení proudu I systémem a $F = e \cdot N_A$ je Faradayova konstanta (tj. 96 485 C/mol) [9, 10].

Druhý Faradayův zákon říká, že „podíl hmotností dvou látek vyloučených z elektrolytu stejným nábojem je v poměru jejich chemických ekvivalentů“. To znamená, že pokud měříme dva různé elektrolyty, bude hmotnost vyloučené látky o molárním množství M_1 v prvním elektrolytu m_1 a hmotnost vyloučené látky o molárním množství M_2 ve druhém elektrolytu m_2 . Předpokládáme-li, že obě látky byly vyloučeny stejným množstvím náboje, lze druhý Faradayův zákon zapsat takto:

$$m_1 = \frac{M_1 \cdot I \cdot t}{z_1 \cdot F} \quad \text{a} \quad m_2 = \frac{M_2 \cdot I \cdot t}{z_2 \cdot F} \quad \Rightarrow \quad \frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{ekv}1}}{M_{\text{ekv}2}} \quad (3, 4, 5)$$

kde $M_{\text{ekv}} = M/zF$ je chemický ekvivalent vyjadřující množství látky přeměněné průchodem náboje o velikosti 1 coulomb [9, 10].

2.1.2 Autoprotolýza vody a hydrolyza solí

Voda patří mezi amfiprotní rozpouštědla, což jsou rozpouštědla se schopností odštěpovat i přijímat proton, plní tedy funkci jak kyseliny tak zásady (má amfoterní charakter). Charakteristickou vlastností amfiprotních rozpouštědel je autoprotolýza. Čistá voda je do jisté míry disociována podle následujícího schématu [10]:

- Molekula vody disociuje na vodíkový proton H^+ a hydroxylový anion OH^- :



- Jelikož H^+ není schopen samostatné existence, slučuje se s další molekulou vody za vzniku oxoniového kationu H_3O^+ :



- Souhrnně lze autoprotolýzu vody zapsat takto:



Vodivost vody, jakožto velmi slabého elektrolytu, lze značně zvýšit přidávkem ve vodě rozpustné soli (silný elektrolyt). Pojem hydrolyza vystihuje reakci soli s vodou, kdy dochází

k úplné elektrolytické disociaci této látky na příslušné ionty. Produkty hydrolýzy (ionty) dále reagují s vodou až do ustavení hydrolytické rovnováhy nebo nereagují vůbec.

V případě soli silné kyseliny a silného hydroxidu, např. NaCl, nastávají při rozpuštění ve vodě tyto reakce [9]:



Pokud se jedná o sůl silné zásady a slabé kyseliny, probíhají následující reakce:



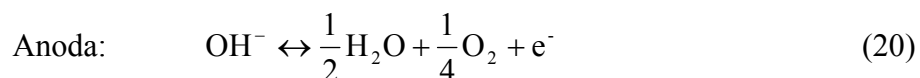
Naopak při vytvoření vodného roztoku soli slabé zásady a silné kyseliny dochází k následujícímu:



Pokud máme vodný roztok soli slabé kyseliny a slabé zásady, probíhají vedle disociace vody (viz výše) následující děje:



Jak autoprotolýza vody, tak hydrolýza solí je vždy doprovázena ději na elektrodách – katodickou redukcí a anodickou oxidací – které lze popsat následovně:



Na katodě tedy dochází ke tvorbě vodíku, na anodě naopak ke tvorbě kyslíku [6]. Z hlediska rozkladu nežádoucích látek a mikroorganismů přítomných ve vodě má význam právě anodická oxidace [1].

2.2 Barviva a barevnost

2.2.1 Barevnost látek a definice barviv

Barva předmětu, kterou vnímá lidské oko, je dána propuštěním či odražením určitého podílu světla z celkového spektra bílého světla, které zahrnuje ultrafialovou, viditelnou a infračervenou oblast. Lidské oko vnímá pouze viditelnou část spektra, které se skládá z fialové, modré, zelené, žluté, oranžové a červené barvy, přičemž každé náleží jiný rozsah vlnových délek světelných paprsků (viz tabulka 1). Při dopadu bílého světla na předmět může

dojít k jeho úplnému odražení, úplnému pohlcení, či k absorpci jeho určité části. V prvním případě se předmět jeví jako bílý, ve druhém jako černý, ve třetím případě jako barevný, přičemž jeho vlastní barva závisí na absorbované části světla, zatímco lidské oko vnímá jeho odraženou část, a to jako komplementární (doplňkovou) barvu. Dochází-li k posunu barvy předmětu směrem k větším vlnovým délkám (od žluté k fialové), barva se prohlubuje a daný posun je nazýván jako batochromní. Posunuje-li se barva předmětu směrem k menším vlnovým délkám, barva se tzv. zvyšuje a nastává hypsochromní posun [11].

Tabulka 1: Oblast absorbovaného světla a doplňková barva pro daný rozsah vlnových délek

Vlnová délka [nm]	Oblast absorbovaného světla		Komplementární barva
do 380	ultrafialová		-
380 až 450	viditelná	fialová	žlutozelená
450 až 485		modrá	žlutá
485 až 565		zelená	purpurová
565 až 585		žlutá	modrá
585 až 610		oranžová	modrozelená
610 až 780		červená	azurová
nad 780	infračervená		-

Vedle hloubky má každé barvivo také určitou intenzitu absorpčního pásu, která je dána strukturálními faktory. Zvětšování intenzity nazýváme hyperchromním efektem, snižování naopak hypochromním efektem. Barviva jsou též schopná vlivem různých vnějších vlivů (rozpuštědlo, teplota, světelné záření) měnit svůj odstín. Tyto změny závisí na konkrétní struktuře toho kterého barviva [11, 12].

Aby mohla být organická sloučenina barvivem, musí mít její molekula takovou strukturu, která umožňuje absorpci světla ve viditelné části spektra a zároveň také umožňuje mechanickou či chemickou vazbu na vybarvovaný substrát. Organickou látku činí barevnou přítomnost tzv. chromoforů - skupin obsahujících dvojnou vazbu jako jsou např. azoskupiny $-N=N-$, nitroskupiny $-NO_2$, nitrososkupiny $-N=O$, karbonylové skupiny $-C=O$ aj. Vlastní sloučenina se pak nazývá chromogen. Chromogen však ještě nemusí být barvivem, protože nemá dostatečnou intenzitu a afinitu k substrátu. Toto zajistí až přítomnost tzv. auxochromů, což jsou skupiny jako např. hydroxyskupiny $-OH$, aminoskupiny $-N<$, alkylaminoskupiny, acetylaminoskupiny, sulfoskupiny $-SO_3H$ a další. Chromogeny tedy mají vliv na barevnost látek, auxochromy ovlivňují jejich rozpustnost a intenzitu barvy [11, 13].

Dalším charakteristickým znakem barviv je přítomnost tzv. koordinačně nenasycených atomů. To znamená, že atom je v molekule vázán s menším počtem sousedních atomů, než odpovídá jeho maximálnímu koordinačnímu číslu (např. trojvazný uhlík). Barevnost látek určuje rovněž přítomnost chinoidního jádra, které vzniká přechodem jádra benzenového a

v neposlední řadě přítomnost dostatečně dlouhého řetězce konjugovaných dvojných vazeb a na něm připojených elektrondonorových a elektronakceptorových substituentů. Významnou roli mezi organickými barvivy hrají substituované aromatické a heterocyklické sloučeniny [14].

Z chemického hlediska můžeme organická barviva dělit na nitrobarviva, nitrosobarviva, azobarviva, barviva antrachinonová, indigoidní, ftalocyaninová, sirá, difenyl- a trifenylmetanová, chinoniminová, oxazinová, thiaminová a azinová [11].

Organická barviva mají široké spektrum užití. Azobarviva se používají k barvení textilních ale i netextilních materiálů. Fluorescenční barviva jsou součástí barevných laserů a slouží též jako opticky zjasňující prostředky. Dichroickými barvivy se barví kapalné krystaly (součást displejů). Fotosenzibilizující barviva nacházejí uplatnění při fotopolymeraci. Speciální skupinu tvoří barviva pro chemoterapeutické účely, barviva pro barevnou fotografii, barviva vhodná pro biologické aplikace, barviva pro televizní obrazovky a mnohá další [15].

Právě azobarviva tvoří zřejmě nejpočetnější a nejdůležitější skupinu organických barviv disponujících širokou barevnou škálou od žluté až po černou a nad ostatními typy barviv vynikajících zejména v jednoduchosti aplikace a různorodosti vlastností [14]. Pro tuto práci byla vybrána dvě barviva ze skupiny přímých (substantivních) azobarviv – Saturnová modř LB (C.I. Direct Blue 106) a Saturnová červeň L4B (C.I. Direct Red 79).

2.2.2 Barviva a životní prostředí

Přestože problémy vyvolané aplikací barviv a jejich výrobou jsou podstatně menší než v případě jiných chemických výrobních odvětví, rozhodně nejsou zanedbatelné. Jelikož se organická barviva objevují téměř ve všech oblastech lidské existence, potravinami a kosmetikou počínaje a textilními, papírenskými a dalšími výrobky konče, je na místě studium jejich účinného odbourávání. Toto se týká nejen barviv samotných, ale i meziproductů vznikajících při jejich výrobě, u nichž byly v mnoha případech prokázány toxické účinky (zejména teratogenní a kancerogenní). Pokud se jedná o barviva, nejsledovanější je jejich obsah v odpadních vodách, jak přímo z výroby, tak produkovaných běžnou lidskou činností. Cílem je dosažení takových koncentrací toxických složek ve vodě, které již nepředstavují pro lidský organismus a životní prostředí žádné riziko [11]. Dalším problémem je obrovská barvivost organických barviv, kdy jsou i velmi malé koncentrace v odpadních vodách viditelné [12].

Vodu lze upravovat způsoby mechanickými, chemickými, fyzikálně-chemickými a biologickými. Při odbarvování vody jsou neúčinnější metody fyzikálně-chemické, kam patří mimo jiné oxidace vzdušným kyslíkem (cílem je oxidace iontů železa, zlepšení chuti vody, redukce počtu mikroorganismů a prevence koroze) a různé typy dezinfekce (UV zářením, anodickou oxidací, ionizujícím zářením), kterou se likvidují zejména patogenní organismy [1].

2.3 UV-VIS spektrometrie

2.3.1 Princip UV-VIS spektrometrie

Podstatou molekulové absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti je měření a interpretace elektronových spekter molekul látek, které absorbují elektromagnetické záření

v rozsahu vlnových délek 200 nm až 800 nm. Jelikož způsob interakce záření se zkoumanou látkou přímo závisí na struktuře hmoty, lze na základě hodnot frekvence ν (nebo vlnové délky λ) studovat strukturu látek (kvalitativní analýza) nebo dle velikosti absorbance stanovit jejich koncentraci (kvantitativní analýza) [16].

Každému stavu částice (atomu, molekuly), který je popsán vlnovou funkcí, odpovídá určitá hodnota energie. Za normálních podmínek se molekula látky nachází v základním elektronovém stavu E_0 a její energie je rovna součtu základní elektronové E_e , vibrační E_v a rotační E_r energie:

$$E_0 = E_e + E_v + E_r \quad (21)$$

Pohlčením fotonů záření z UV-VIS oblasti elektromagnetického spektra přechází molekula do energeticky bohatšího excitovaného stavu, ve kterém setrvává řádově 10^{-9} s a ihned se vrací deexcitačními přechody za současného vyzáření energie zpět do stavu základního. Absorbovaná energie ΔE , která je rovna rozdílu energie stavu excitovaného E_1 a energie stavu základního E_0 , musí být rovna přijatému kvantu záření v souladu s rovnicí

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \Delta E_e + \Delta E_v + \Delta E_r \quad (22)$$

kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence elektromagnetických vln ve vakuu, λ je vlnová délka záření a c je rychlost světla ve vakuu [16].

Velikost absorpce lze v absorpční spektrometrii vyjádřit pomocí transmitance T (propustnost), která je definována jako poměr toku monochromatického záření látkou propuštěného Φ k toku záření do látky vstupujícího Φ_0 :

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (23)$$

Absorbance A je pro uvedené toky monochromatického záření definována následovně:

$$A = \log \frac{\Phi_0}{\Phi} = -\log T \quad (24)$$

Pro posouzení absorpce záření vzorkem je sestavováno tzv. absorpční spektrum, které lze získat vynesemím závislosti některé z uvedených veličin (nejčastěji A) na vlnových délkách λ (nebo frekvenci f či vlnočtu $1/\lambda$). Absorpční spektrum je tak tvořeno souborem pásů, které odpovídají jednotlivým energetickým přechodům. Leží tedy v takové oblasti vlnových délek, které jsou pro danou látku typické a jejich poloha se využívá pro kvalitativní (strukturní) analýzu [16].

2.3.2 Kvantitativní analýza

Jak již bylo uvedeno, kvantitativní analýza se zabývá stanovením koncentrace látek, což lze poměrně jednoduše uskutečnit dvěma způsoby. Často je doporučován přímý výpočet koncentrace analytu z naměřené absorbance za použití Bouguer – Lambert – Beerova zákona, který lze interpretovat například takto:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (25)$$

kde A je absorbance, c je koncentrace studované látky nejčastěji udávaná v $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, l je tloušťka vrstvy měřeného roztoku (resp. kyvety) a ε je molární extinkční (absorpční) koeficient, který vyjadřuje míru intenzity absorpce látky při dané vlnové délce a jeho rozměr v jednotkách SI je $\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Hodnoty ε jsou podmíněné konstanty charakteristické pro analyzovanou látku, které závisejí na experimentálních (především přístrojových) podmínkách, proto je nutné je předem určit za stejných experimentálních podmínek a na stejném přístroji, jaký byl použit pro měření vzorku. Další podmínkou je čistota a nízká koncentrace zkoumaných roztoků (méně než 10^{-2} M) z důvodu eliminace fluorescence a rozptylu záření na koloidních částicích a zachování konstantního indexu lomu [16, 4].

Nejvhodnějším způsobem určení koncentrace analytu je metoda kalibračního grafu (kalibrační křivky), která zahrnuje měření dostatečného počtu standardů o různé koncentraci a vysoké čistotě za definovaných optimálních podmínek a následné zpracování naměřených dat. Výsledky měření signálů standardů jsou zpracovány buď graficky jako závislost $A = f(c)$ při $l = \text{konst.}$ a zvolené konstantní vlnové délce (zpravidla λ_{max} , kterou lze zjistit vyhodnocením proměřeného spektra látky), nebo lineární regresí s použitím metody nejmenších čtverců, která umožňuje určení parametrů rovnice:

$$y = a \cdot c + b \quad (26)$$

kde y vyjadřuje absorbanci, a je (molární) absorpční koeficient, c je koncentrace zkoumané látky a konstanta b představuje signál slepého pokusu (blanku) [16].

Použití metody kalibračního grafu je omežováno odchylkami, kdy již závislost $A = f(c)$ přestává být lineární. Tzv. pravé odchylky jsou důsledkem uplatňující se nové chemické rovnováhy nebo interakce v roztoku (disociace, asociace, polymerace, hydrolyza aj.), kdy se současně mění i hodnoty ε . Zdánlivé odchylky jsou fyzikálního charakteru a plynou především z nedostatečné monochromatickosti použitého záření (zejména při použití filtrů). Mírou odchylek je regresní koeficient R , jehož ideální hodnota se rovná 1. Naměřená hodnota absorbance tedy vždy leží v oblasti linearit, čehož lze docílit měřením za vždy stejných experimentálních podmínek [16].

2.3.3 Instrumentace

Měření absorpce v ultrafialové a viditelné oblasti spektra se provádí pomocí různých typů přístrojů. Jejich základními částmi jsou zdroje záření, zařízení pro umístění vzorku, disperzní soustava, pomocná optika a detektory záření.

Zdrojem záření rozumíme část přístrojového zařízení, která emituje primární záření, které je vzorkem absorbováno. Podmínkou je, aby záření bylo časově stálé, spojitě a dostatečně intenzivní. Toto zajišťují v případě ultrafialové oblasti vodíkové či deuteriové výbojky, v případě viditelné a blízké infračervené oblasti wolframové či halogenové žárovky.

Absorbující prostředí je tvořeno dvěma kyvetami. Do jedné kyvety je umístěn měřený roztok sledované látky, ve druhé je pak roztok srovnávací (blank). Kyvety mají konstantní známou vnitřní tloušťku absorbující vrstvy od 0,1 cm do 10 cm, přičemž nejčastěji se užívá 1 cm kyvet. Podmínkou je, aby materiál, ze kterého jsou kyvety zhotoveny, neabsorboval záření ve sledovaném vlnovém rozsahu. Pro ultrafialovou oblast se proto používají kyvety křemenné, pro viditelnou oblast kyvety skleněné či plastové.

Disperzní soustava je zařízení pro rozdělení polychromatického záření vysílaného zdrojem na jednotlivé vlnové délky. Skládá se z monochromátorů a filtrů. Monochromátor je tvořen vstupní štěrbinou, disperzním prvkem (hranolem či odrazovou mřížkou), zaostřovacím systémem a výstupní štěrbinou. Vzniklé spektrální pásmo lze považovat za monochromatické.

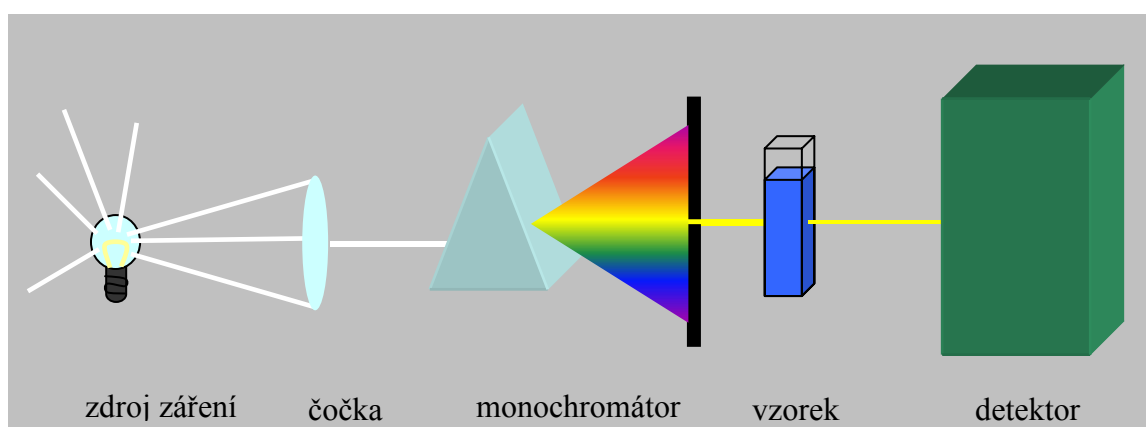
Pro vedení či případné zaostřování svazku paprsku přístrojem slouží pomocná optika, kterou tvoří různé typy čoček, zrcadel, odrazové hranoly aj.

Detektor záření představuje zařízení pro měření intenzity absorbovaného záření převodem energie záření na jinou formu energie (nejčastěji elektrickou), kterou lze jednoduše změřit. Detekci zajišťují fotočlánky, naměřené hodnoty pak zobrazují různé druhy výstupních zařízení (displej, monitor, tiskárna) [16].

Popsané základní části mohou být ve spektrometrických přístrojích řazeny buď v uspořádání jednopaprskovém (schéma viz obr. 2) či dvoupaprskovém.

U jednopaprskových spektrofotometrů prochází záření ze zdroje po nastavení vlnové délky v monochromátoru nejprve kyvetou obsahující srovnávací vzorek, kde je zeslabeno (odrazem nebo absorpcí) a dopadá na detektor. Vzniklý fotoelektrický proud je změřen a je mu přiřazena nulová hodnota absorbance. Po nahrazení kyvety se srovnávacím roztokem kyvetou se vzorkem je pak změřena jeho absorbance. Pro získání absorpčního spektra je nutno postup opakovat pro jednotlivé vlnové délky, proto je použití těchto přístrojů vhodné zejména pro určování koncentrace vzorků při konstantní vlnové délce.

U dvoupaprskových spektrofotometrů je paprsek po výstupu z monochromátoru rozdělen na paprsek procházející měrnou a paprsek procházející srovnávací kyvetou. Novější variantu představují tzv. „ratio-recording“ spektrofotometry, kdy je paprsek po výstupu z monochromátoru směřován rotujícím polokruhovým zrcadlem střídavě do měrné a do srovnávací kyvety. Po výstupu z kyvet jsou oba paprsky pomocí zrcadel spojeny do paprsku společného, který dopadá na detektor. Vzniká střídavý proud, odpovídající poměru toků Φ/Φ_0 [16].



Obr. 2: Zjednodušené schéma jednopaprskového UV-VIS spektrofotometru

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Instrumentace

3.1.1 Reaktor a zdroj napětí

V experimentu tvořila jednokomorový elektrolyzátor menší skleněná vana tvaru kvádrů o rozměrech 16 cm x 10 cm x 10 cm (šířka x výška x hloubka), vhodná pro objem 1 litru elektrolytu. Do vany byly rovnoběžně s jejími svislými stěnami paralelně umístěny pomocí dvou polykarbonátových stojánek dvě elektrody o rozměrech 5 x 12 cm, jejichž vzdálenost od sebe byla 1,4 cm. Pro většinu měření byly použity elektrody z nerezové oceli, pro srovnání pak elektrody platinové.

Pro získání konstantního proudu v rámci každé série měření byly elektrody napojeny na zdroj stejnosměrného napětí (DIAMETRAL S124R50E). Hodnoty proudu byly voleny v rozsahu od 100 mA do 1 000 mA a napětí se pohybovalo v rozmezí 7 V až 22 V.

Aby došlo k rovnoměrnému rozptýlení částic do celého objemu roztoku, bylo využito elektromagnetického míchadla.

Fotografie kompletní aparatury je znázorněna na obr. 3.



Obr. 3: Fotografie aparatury se zdrojem napětí, elektromagnetickým míchadlem a platinovými elektrodami

3.1.2 Ostatní příslušenství

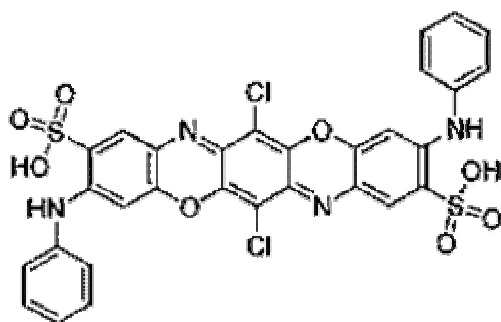
Veškeré chemikálie byly váženy na digitálních analytických vahách s přesností 0,001 g. K měření času byly použity stopky. Hodnoty vodivosti byly v průběhu měření zaznamenávány pomocí konduktometru (GRYF 107L). Jednotlivé vzorky byly odebírány malou injekční stříkačkou o objemu 5 ml a umísťovány do zkumavek. Absorbance dílčích vzorků byla stanovena za použití plastových kyvet o standardních rozměrech 1 cm x 1 cm x 4,5 cm pomocí dvoupraskového spektrofotometru Helios Alfa.

3.2 Použité chemikálie

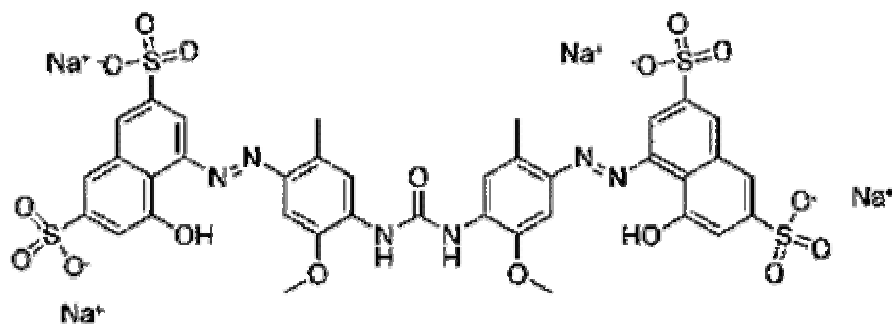
3.2.1 Barviva

Pro elektrolytický rozklad byla vybrána dvě přímá azobarviva odlišné velikosti a struktury molekul - Saturnová modř LB (C.I. Direct Blue 106) a Saturnová červeň L4B (C.I. Direct Red 79). Obě barviva jsou dobře rozpustná ve vodě a pro všechny série měření byla zvolena jednotná navážka 0,015 g na 1 litr destilované vody, což odpovídá hmotnostní koncentraci $0,015 \text{ g.dm}^{-3}$. Chemická struktura použitých barviv je vyobrazena na obr. 4 a jejich chemické vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 2 [17, 18]. Absorpční spektra obou barviv jsou znázorněna na obr. 5, a jsou převzata z bakalářské práce zaměřené na rozklad stejných organických barviv [3].

Veškeré absorbance jednotlivých vzorků roztoků barviv byly měřeny při fixní vlnové délce (λ_{max} jednotlivých barviv). Látkové koncentrace dílčích vzorků pak byly vypočítány z naměřené absorbance na základě metody kalibrační křivky podle rovnice (26). Kalibrační rovnice pro konkrétní barviva jsou uvedeny v tabulce 2.



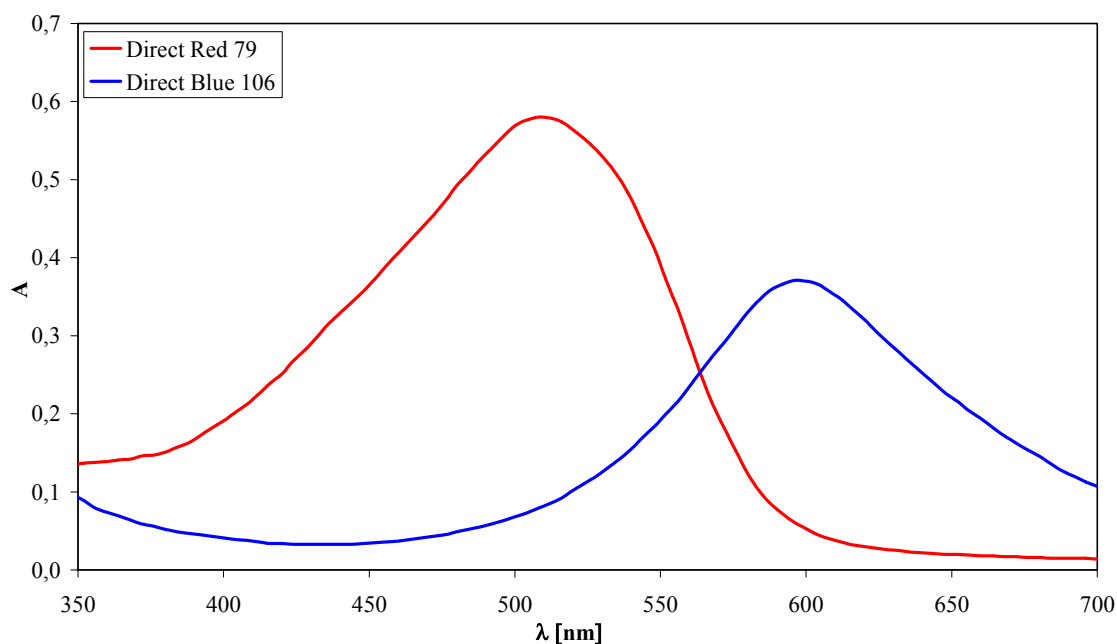
Direct Blue 106



Direct Red 79

Obr. 4: Struktura molekul barviv Direct Blue 106 a Direct Red 79

Absorpční spektra saturnových barviv



Obr. 5: Absorpční spektra použitých Saturnových barviv

Tabulka 2: Chemické vlastnosti barviv Direct Blue 106 a Direct Red 79

Název barviva	Molekulový vzorec	Molekulová hmotnost [g.mol ⁻¹]	Charakteristická vlnová délka [nm]	Rovnice kalibrační křivky
Direct Blue 106	C ₃₀ H ₁₈ Cl ₂ N ₄ O ₈ S ₂	697,52	608	y = 22,00x
Direct Red 79	C ₃₇ H ₂₈ N ₆ Na ₄ O ₁₇ S ₄	1 048,87	506	y = 25,55x

3.2.2 Elektrolyty

Jako elektrolyty byly pro měření zvoleny tři různé sodné soli – chlorid sodný, dusičnan sodný a síran sodný. Většina sérii byla naměřena za použití NaCl, zbylé dvě soli sloužily jakou srovnávací. Koncentrace elektrolytů byla volena na základě požadované vodivosti elektrolytu (různá koncentrace elektrolytu má za následek různou vodivost roztoku). V případě NaCl byla počáteční vodivost nastavována různě, v rozmezí 200 μS·cm⁻¹ až 1 000 μS·cm⁻¹. V případě Na₂SO₄ a NaNO₃ byla zvolena jedna hodnota vodivosti, a to 500 μS·cm⁻¹. Jejich účinnost pak byla porovnána s NaCl. Vlastnosti všech použitých elektrolytů jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3: Vlastnosti použitých elektrolytů

Elektrolyt	Molekulová hmotnost [g.mol ⁻¹]	Vodivost [μS.cm ⁻¹]	Hmotnostní koncentrace [g.dm ⁻³]
NaCl	58,44	200	0,088
		300	0,100
		500	0,234
		700	0,351
		1 000	0,500
NaNO ₃	84,99	500	0,324
Na ₂ SO ₄	142,04	500	0,285

3.3 Metodika experimentu

Pro každou sérii měření byl připraven 1 litr vodného roztoku příslušného barviva o koncentraci 0,015 g.dm⁻³, ve kterém byl následně rozpuštěn příslušný elektrolyt. Jeho navážka byla stanovována na základě požadované počáteční vodivosti, jejíž hodnoty jsou uvedeny v tabulce 3.

Ve vaničce s roztokem byly do stojánků paralelně umístěny příslušné elektrody, které byly poté za pomoci vodičů napojeny na zdroj stejnosměrného napětí. Měření probíhala vždy při konstantním proudu, který byl nastavován v rozmezí 100 mA až 1 000 mA a elektrické napětí v systému se pohybovalo v rozmezí od 7 V do 22 V. Hodnoty napětí byly průběžně odečítány, a to každou 1 minutu. Roztok byl po celou dobu měření důkladně promícháván pomocí elektromagnetického míchadla.

Čas měření byl nastaven na 20 minut, přičemž každé dvě minuty (včetně nulté) byl malou injekční stříkačkou odebrán vzorek do připravené zkumavky. Množství vzorku bylo vždy takové, aby naplnilo kyvetu, tzn. cca 4 ml. Každé 4 minuty byla navíc konduktometrem změřena hodnota vodivosti. Měření bylo prováděno při konstantní laboratorní teplotě 24,5 °C.

Každá série tedy dohromady čítala vždy jedenáct odebraných vzorků, které byly na konci měření umístěny do připravených kyvet a pomocí dvoupaprskového UV-VIS spektrometru byla změřena jejich absorbance při fixní vlnové délce. Hodnoty λ_{\max} pro použitá barviva jsou uvedeny v tabulce 2. Koncentrace barviv obsažených v dílčích vzorcích pak byly vypočítány z příslušných kalibračních rovnic.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Během elektrolýzy dochází v systému k různým fyzikálním a chemickým dějům, které mohou vyústit v nevratné změny ve struktuře molekul. Předmětem této práce je studium elektrolytického rozkladu vodných roztoků organických barviv. Na tuto degradaci mají vliv různé faktory – chemická struktura barviv, typ a množství elektrolytu a s tím spojená vodivost, druh elektrod, hodnota procházejícího proudu aj. Cílem experimentu bylo prostudování, do jaké míry tyto různě nastavené vnější podmínky ovlivňují rozklad, včetně jejich vzájemného srovnání.

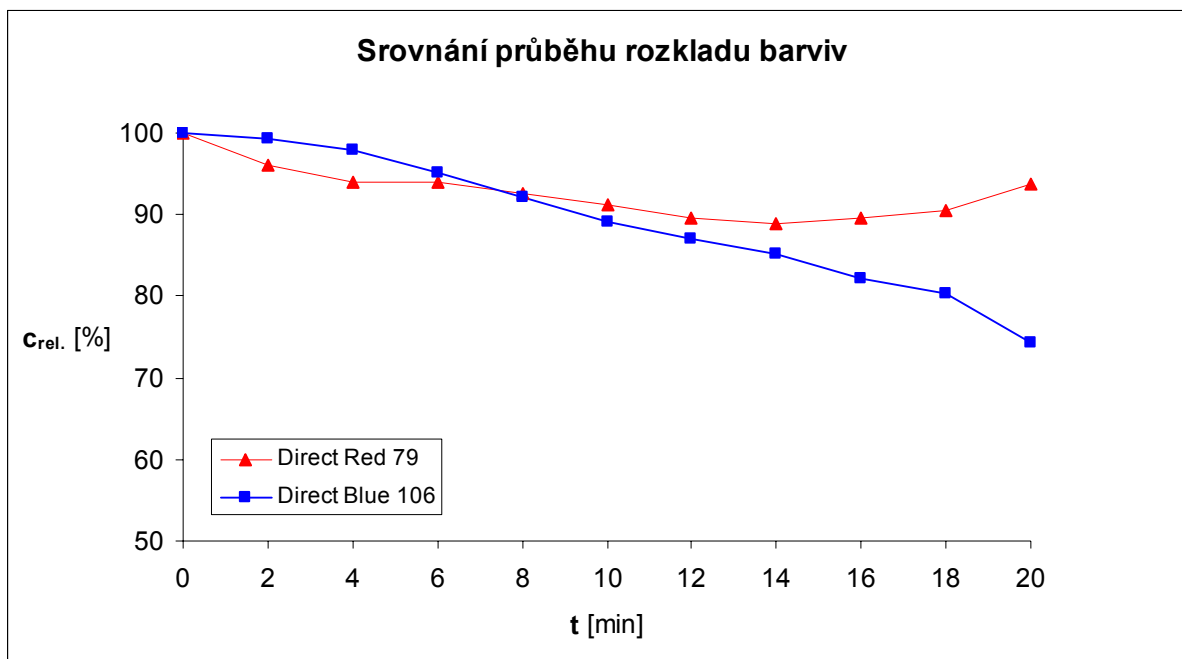
Jako rozkládaná organická barviva byla zvolena dvě azobarviva – Direct Blue 106 a Direct Red 79 – u kterých byla porovnána rychlost rozkladu. Dále byly z hlediska účinnosti mezi sebou porovnány ocelové a platinové elektrody. Stejně tak byly spolu srovnány různé elektrolyty (chlorid, dusičnan a síran sodný) a v případě NaCl též vyhodnocen vliv jeho koncentrace a z toho plynoucí vodivosti na míru rozkladu. Rovněž byla vyhodnocena rychlost rozkladu na základě různě zvoleného proudu.

4.1 Vliv chemické struktury molekul na rozklad barviv

Pro rozklad byly použity roztoky barviv o koncentraci $0,015 \text{ g.dm}^{-3}$, s vodivostí $500 \mu\text{S.cm}^{-1}$ nastavenou za pomoci NaCl. Hodnota proudu byla nastavena na 200 mA a elektrické napětí bylo v obou případech přibližně 11 V. Elektrody byly zvoleny z nerezové oceli. Vyhodnocovala se závislost relativní koncentrace obou barviv na čase, kterou znázorňuje obrázek 6.

Během experimentu se viditelně lépe odbarvoval roztok modrého barviva, u červeného změna barvy nebyla okem téměř zaznamenána. Z grafu je zřejmé, že k podstatně většímu odbourání došlo v případě modrého barviva, a to o téměř 26 %. U červeného barviva došlo po čtrnácté minutě k nárůstu hodnot absorbance, což lze vysvětlit vznikem meziproductů, které negativně ovlivnily spektrometrická měření. Můžeme pouze odhadovat, že k odbourání červeného barviva došlo minimálně z 11 %.

Rozdílná míra rozkladu porovnávaných barviv je způsobena zejména jejich rozdílnou strukturou. Molekula červeného barviva obsahuje mnohem více charakteristických skupin způsobujících barevnost organických látek, než je tomu v případě modrého barviva. Molekula modrého barviva je také menší a méně rozvětvená. Z toho vyplývá, že čím více charakteristických funkčních skupin molekula barviva obsahuje, tím delší doba, větší energie nebo množství částic, je nutná k destrukci příslušných vazeb.



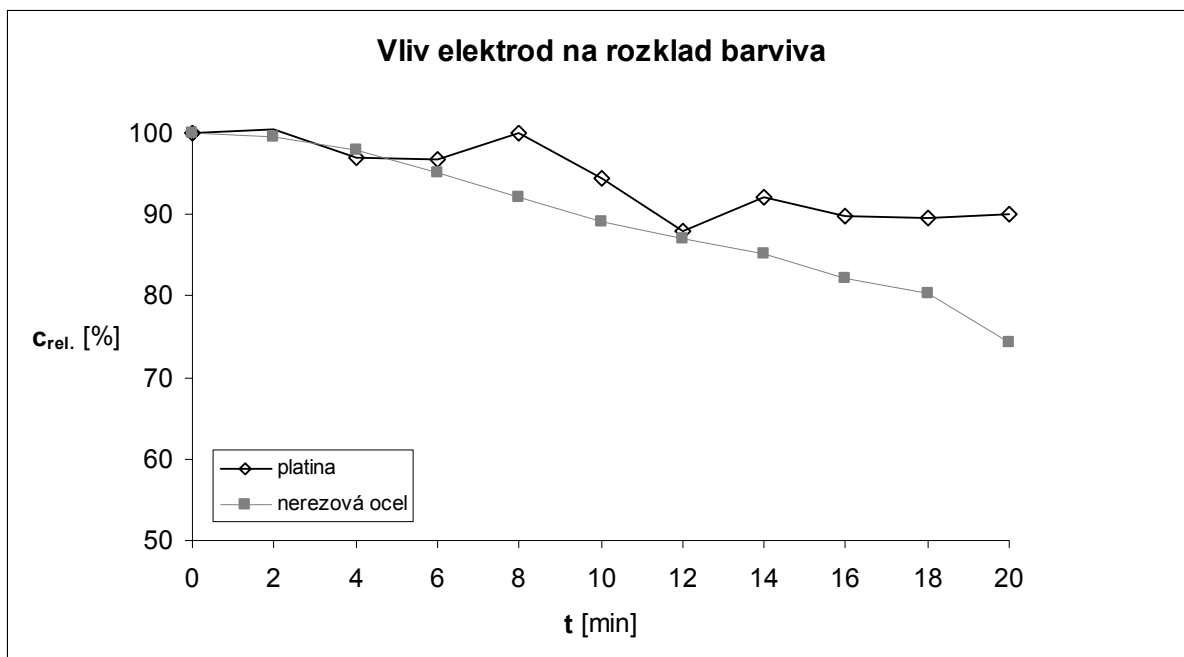
Obr. 6: Srovnání průběhů rozkladu barviv Direct Blue 106 a Direct Red 79, elektrolyt NaCl, $G = 500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $I = 200 \text{ mA}$, $U = 11 \text{ V}$, nerezové elektrody

4.2 Vliv materiálu elektrod na rozklad barviva

Většina experimentálních měření probíhala za použití elektrod z nerezové oceli. Pro srovnání pak byly zvoleny elektrody platinové, přičemž oba druhy elektrod měly stejné rozměry. Vstupní podmínky byly nastaveny pro obě měření stejně, vodivost byla nastavena za pomoci elektrolytu NaCl na $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, proud na 200 mA, napětí bylo v obou případech přibližně 11 V, jako rozkládané barvivo bylo zvoleno Direct Blue 106 o koncentraci $0,015 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Graficky byl vyhodnocen úbytek koncentrace v čase za přítomnosti různých druhů elektrod (viz obr. 7).

Z obrázku je patrné, že za použití elektrod z nerezové oceli došlo k efektivnějšímu odbourání barviva (téměř o 26 %), než v případě elektrod platinových (o 10 %). Důvodem může být inertnost platinových elektrod, jejichž ionty se do roztoku neuvolňují a neúčastní se tak chemických reakcí uvnitř systému. Z aktivních nerezových elektrod se naopak uvolňují ionty železa a chromu, které v roztoku dále reagují.

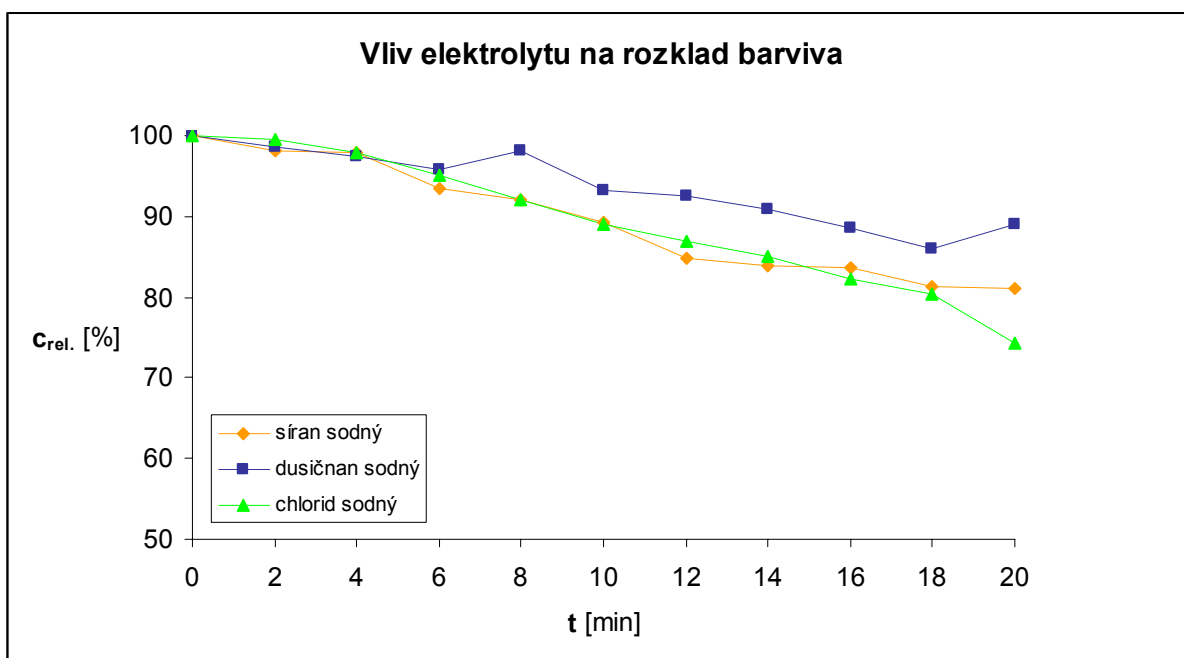
U platinových elektrod byla rovněž zjištěna značná nelinearita průběhu degradace barviva, což mohlo být zapříčiněno způsobem odebrání vzorků, jejichž složení částečně závisí na místě odběru (v blízkosti elektrod bývá složení roztoku zpravidla odlišné od zbytku objemu). Navíc, jak již bylo uvedeno v teoretické části, na rozkladu barviv ze podílí zejména elektrochemické děje v okolí anody. Mezi vzorky odebranými z okolí anody a z okolí katody tedy může být rozdíl, ačkoliv je roztok promícháván. Toto vysvětluje většinu odchylek od linearity grafických závislostí, které při vyhodnocení dat vznikly.



Obr. 7: Srovnání průběhů rozkladu barviva Direct Blue 106 za použití Pt a Fe elektrod, elektrolyt NaCl, $G = 500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $I = 200 \text{ mA}$, $U = 11 \text{ V}$

4.3 Vliv druhu elektrolytu na rozklad barviva

Jako hlavní elektrolyt pro rozklad barviv byl zvolen chlorid sodný. Abychom mohli posoudit jeho účinnost, byly jako srovnávací použity další dvě sodné soli – dusičnan a síran sodný. Byla sledován vliv různých elektrolytů na rozklad barviva Direct Blue 106, přičemž počáteční vodivost byla ve všech případech nastavena na $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, proud na 200 mA, napětí se pohybovalo mezi 11 V a 12 V, koncentrace barviva byla opět $0,015 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Pokles koncentrace při použití různých elektrolytů je znázorněn na obrázku 8.



Obr. 8: Porovnání vlivu NaCl, NaNO₃ a Na₂SO₄ na rozklad barviva Direct Blue 106, $G = 500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $I = 200 \text{ mA}$, $U = 11 - 12 \text{ V}$, nerezové elektrody

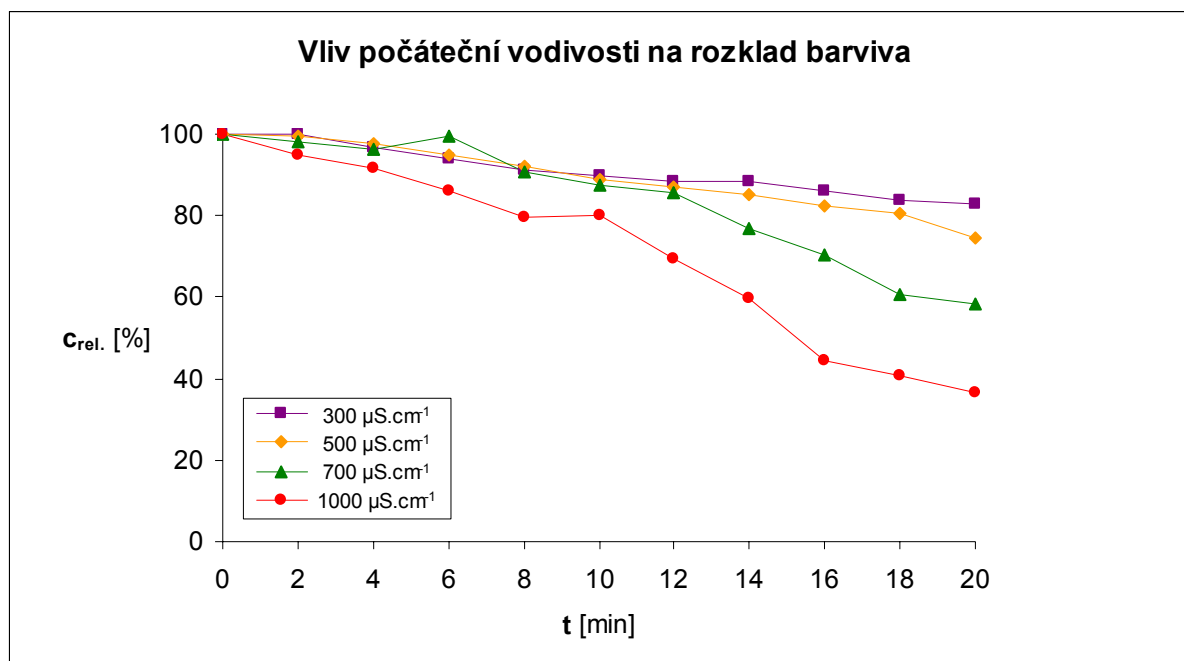
Z grafického zpracování je zřejmé, že jako nejvhodnější elektrolyt pro rozklad příslušného barviva se jeví chlorid sodný, při jehož použití došlo k poklesu koncentrace barviva o téměř 26 %. Relativně dobrým elektrolytem byl pro rozklad také síran sodný, jehož účinkem klesla koncentrace barviva o téměř 19 %. Nejméně účinný byl elektrolyt dusičnan sodný, kdy koncentrace barviva snížila svou hodnotu o necelých 11 %.

Jelikož u všech elektrolytů byla volena taková koncentrace, aby bylo dosaženo vždy stejné vodivosti ($500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), důvodem rozdílného stupně degradace barviva mohla být různá míra disociace iontů použitého elektrolytu, eventuálně jejich další chování v systému (reakce s ostatními ionty).

4.4 Vliv počáteční vodivosti na rozklad barviva

Vliv počáteční vodivosti na míru degradace byl sledován u barviva Direct Blue 106 za použití NaCl jako elektrolytu. Bylo zvoleno čtyři různé hodnoty vodivosti, přičemž jejich hodnoty byly dány různými koncentracemi chloridu sodného, které jsou uvedeny v tabulce 3. Nastavovaná vodivost se pohybovala v rozmezí $300 - 1\,000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, koncentrace barviva byla $0,015 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$, elektrody byly použity ocelové, hodnota proudu byla nastavena na 200 mA a napětí se pohybovalo v rozmezí 7 V až 20 V, kdy nejnižší hodnota napětí odpovídala nejvyšší hodnotě počáteční vodivosti a naopak. Na obrázku 9 je vypracována závislost relativní koncentrace modrého barviva na čase pro různě zvolené hodnoty vodivosti.

Je zřejmé, že čím větší počáteční vodivost byla zvolena, k tím většímu rozkladu barviva došlo. V případě vodivosti $300 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ došlo k poklesu koncentrace barviva o 17 %, při $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ skoro o 26 %, při $700 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ o necelých 42 % a při $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dokonce o téměř 64 %. Z toho lze usoudit, že rozklad azobarviv ve vodném roztoku je značně závislý na hodnotě počáteční vodivosti, resp. na koncentraci použitého elektrolytu.

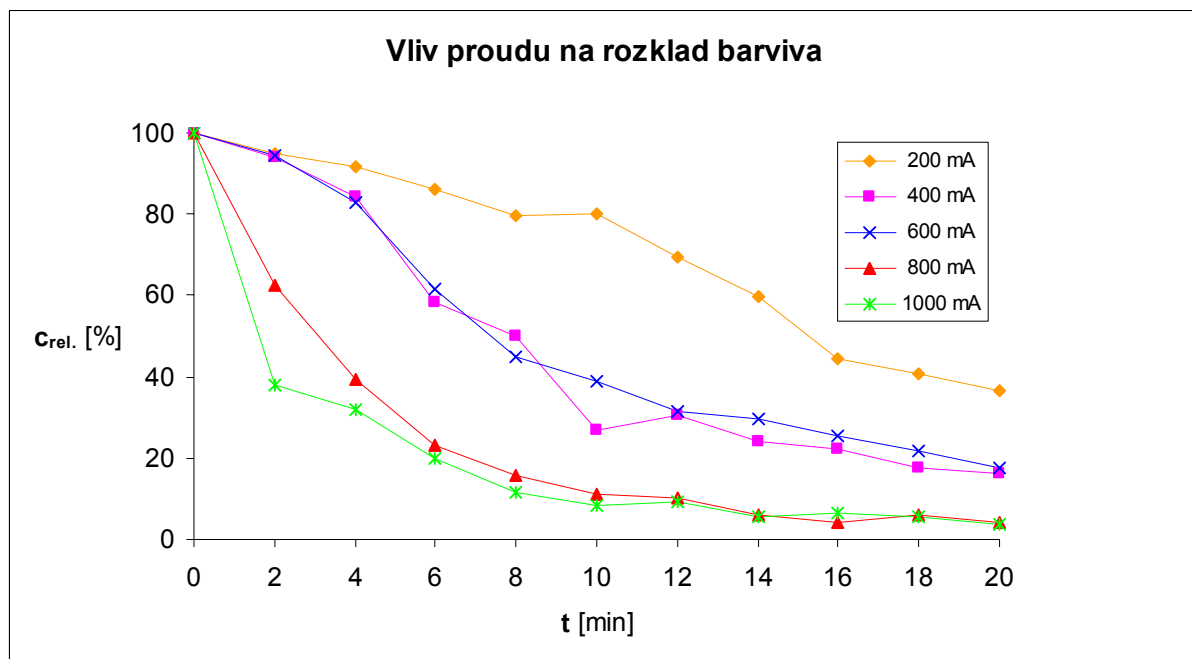


Obr. 9: Porovnání vlivu počáteční vodivosti na rozklad barviva Direct Blue 106, elektrolyt NaCl, $I = 200 \text{ mA}$, $U = 7-20 \text{ V}$, $G = 300 - 1\,000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, nerezové elektrody

4.5 Vliv procházejícího proudu na rozklad barviva

Během experimentu byl rovněž sledován vliv zvolené hodnoty konstantního proudu na rozklad barviva Direct Blue 106. Postupně bylo nastaveno pět různých hodnot proudu v rozmezí 200 mA až 1 000 mA a napětí se pohybovalo mezi 7 V a 22 V, přičemž jeho nejnižší hodnota odpovídala nejnižší zvolené hodnotě proudu a naopak. Vodivost byla ve všech případech $1\,000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, elektrolyt tvořil chlorid sodný o koncentraci $0,5\ \text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, koncentrace barviva byla $0,015\ \text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, elektrody byly zvoleny ocelové. Závislosti relativní koncentrace barviva na čase při různých hodnotách proudu jsou znázorněny na obrázku 10.

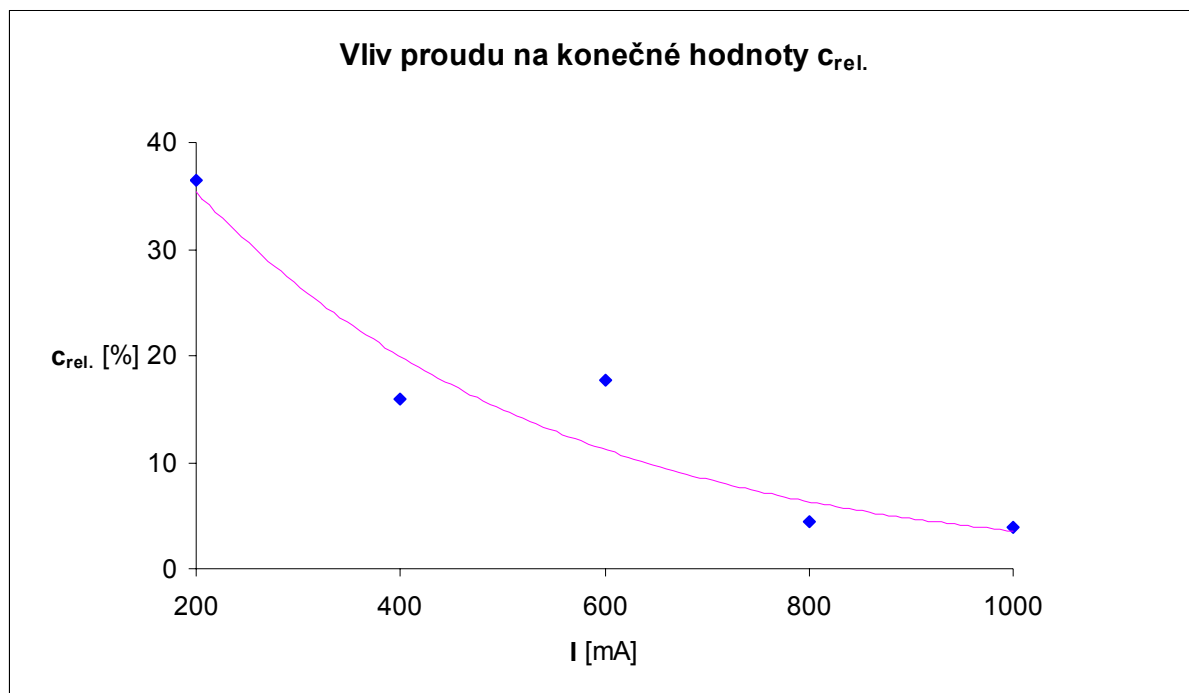
Z grafu vyplývá, že míra degradace barviva je přímoúměrná hodnotě zvoleného proudu, tzn., čím větší proud prochází soustavou, k tím většímu rozkladu barviva dochází. Během pokusu došlo k výraznému poklesu koncentrace barviva, ve dvou případech o více než 90 %. Při elektrolytickém rozkladu tedy za použití velmi nízkých hodnot proudu (nebo napětí) dochází k velmi efektivnímu odbourávání barviv. K největšímu poklesu koncentrace barviva došlo za použití konstantního proudu 1 000 mA (o více než 96 %) a k podobnému poklesu došlo i v případě konstantního proudu 800 mA (o téměř 95 %). Srovnatelný úbytek koncentrace barviva byl zaznamenán i v případě konstantních proudů 600 mA a 400 mA (o více než 82 % a 84 %), při konstantním proudu 200 mA byl úbytek téměř o 64 % původní koncentrace. Značný vliv na degradaci barviva měla též vyšší koncentrace elektrolytu.



Obr. 10: Srovnání průběhů rozkladu barviva Direct Blue 106 při různých hodnotách proudu, elektrolyt NaCl, $G = 1\,000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $U = 7 - 22\ \text{V}$, $I = 200 - 1\,000\ \text{mA}$, nerezové elektrody

Závislost konečných hodnot koncentrace barviva Direct Blue 106 na zvolených hodnotách konstantního proudu znázorňuje obrázek 11. Zde je opět patrné, že při zvyšující se hodnotě konstantního proudu se snižuje relativní koncentrace barviva v roztoku, tzn. čím větší proud prochází soustavou, k tím většímu rozkladu barviva dochází. Proložíme-li datovou řadu znázorňující relativní koncentrace vhodnou křivkou, zjistíme, že pokles relativní koncentrace barviva je exponenciální. Lze tedy předpokládat, že při dalším zvyšování procházejícího proudu již nebude docházet k tak velkému úbytku koncentrace barviva, jak tomu bylo při

nižších hodnotách proudu. Elektrolytický rozklad daného barviva je v tomto případě nejefektivnější při hodnotě proudu 800 mA a z toho vyplývá, že při zvýšení proudu již nebude efektivita rozkladu úměrná vynaložené energii.



Obr. 11: Závislost konečné relativní koncentrace barviva Direct Blue 106 na hodnotách procházejícího proudu

5 ZÁVĚR

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo studium vnějších vlivů na elektrolytický rozklad dvou různých azobarviv (Direct Blue 106 a Direct Red 79) ve vodném roztoku. Průběh elektrolýzy probíhající v soustavě barvivo - rozpouštědlo (voda) - elektrolyt ovlivňují různé faktory, jako například hodnota procházejícího proudu (resp. napětí), druh a koncentrace elektrolytu a s tím spojená hodnota počáteční vodivosti, materiál elektrod, struktura molekuly rozkládaného organického barviva či kvalita promíchávání roztoku. Všechny tyto vnější podmínky byly v experimentální části různě nastavovány a byl sledován a následně graficky vyhodnocen jejich větší či menší vliv na odbourání výše uvedených azobarviv. Mimo vyšetřování vlivu struktury molekul na míru rozkladu byly všechny faktory sledovány u barviva Direct Blue 106.

K výrazně efektivnějšímu odbourání došlo v případě modrého barviva, což lze vysvětlit jeho odlišnou strukturou od molekuly červeného barviva. Chemická struktura Direct Blue 106 obsahuje zdatně menší počet pro barevnost charakteristických skupin a rovněž jeho molekula je menší než molekula barviva Direct Red 79. To znamená, že pro destrukci konjugovaného systému dvojných vazeb a vazeb náležejících charakteristickým substituentům je zapotřebí menší energie, protože je jich v souhrnu méně, než ve struktuře červeného barviva. Roli zde hraje i stérické uspořádání molekul barviv, kdy substituenty červeného barviva jsou mnohem náchylnější k atakům reaktivních částic.

Dále byl sledován tvar křivky znázorňující pokles koncentrace barviva v roztoku, která měla v případě modrého barviva lineární průběh, kdežto u červeného barviva došlo ke konci experimentu k teoretickému nárůstu koncentrace, což ovšem prakticky možné není. Tento nárůst můžeme vysvětlit vznikem meziproductů s charakteristickými „barevnými“ substituenty nebo konjugovanými dvojnými vazbami, jejichž spektrum absorbovaných vlnových délek negativně ovlivnilo spektrometrické měření, kterým byla určována koncentrace barviv v dílčích vzorcích při fixních charakteristických vlnových délkách.

Největší vliv na elektrolytický rozklad modrého barviva vykazovala různě volená hodnota procházejícího stejnosměrného proudu, kdy i při nejmenší zvolené hodnotě 200 mA došlo k degradaci barviva o více než polovinu. Za průchodu proudu 1 000 mA již byl pokles koncentrace téměř stoprocentní. Z toho vyplývá, že pro degradaci modrého barviva stačí minimum energie (kolem 20 V). U červeného barviva by bylo vhodnější použít jiné metody odbourávání, které pracují s vysoce reaktivními částicemi generovanými vysokým napětím, např. pokročilé oxidační procesy zahrnující elektrické výboje v kapalinách.

Značnou roli při degradaci modrého barviva hrála též hodnota počáteční vodivosti, která byla nastavována různými koncentracemi elektrolytu. Pro tento experiment byl jako elektrolyt zvolen chlorid sodný. Při hodnotě vodivosti $1\,000\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ bylo dosaženo již velkého úbytku koncentrace barviva, a to o více než polovinu. K takovým výsledkům stačila koncentrace $0,5\ \text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ elektrolytu, tudíž lze předpokládat, že při jeho vyšší koncentraci by bylo dosaženo úplného rozkladu barviva.

Co se elektrolytu týče, bylo též provedeno srovnání příspěvku různých elektrolytů v probíhající elektrolýze, a to již zmíněného NaCl, dále NaNO₃ a Na₂SO₄. Takto byla potvrzena vhodná volba chloridu sodného jako elektrolytu pro rozklad azobarviv. Po porovnání konečných hodnot relativních koncentrací modrého barviva lze tvrdit, že síran

sodný je z hlediska efektivity průměrným elektrolytem a dusičnan sodný elektrolytem zcela nevhodným.

Nezanedbatelný vliv na průběh degradace modrého barviva měl také zvolený materiál elektrod, kdy byly mezi sebou posuzovány elektrody z nerezové oceli a z platiny. Jako vhodnější materiál se jevila nerezová ocel, kdy byl dosažený pokles koncentrace barviva o 16 % vyšší než při použití platinových elektrod. Zřejmě zde hrály roli ionty železa, aktivně se účastnící reakčního mechanismu. Je tedy pravděpodobné, že úplná inertnost Pt elektrod je při degradaci barviv nežádoucí.

Výsledky experimentu jsou zatíženy menší chybou měření, která byla způsobena místem odběru dílčích vzorků, jež nebylo předem určeno. Vzorky tedy byly odebírány náhodně a vzhledem k tomu, že k výrazně větší degradaci barviv docházelo v okolí anody, měly tyto vzorky jiné složení, než vzorky odebrané z okolí katody. Chyba měření spojená s odběrem vzorku a přesností stanovení absorbance (resp. koncentrace) byla odhadnuta na 5 %.

Na základě výsledků provedeného experimentu byly vytvořeny tři příspěvky na mezinárodní konference. Jedná se o konferenci „7th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics“ která se konala v roce 2007 v Beverly (Velká Británie), „18th International Symposium on Plasma Chemistry“, která se konala v roce 2007 v Kyotu (Japonsko) a „4th International Congress on Cold Atmospheric Pressure Plasmas: Sources and Applications“, která proběhne v červnu 2009 v Gentu (Belgie). Příspěvky pro jednotlivé konference jsou přiloženy v příloze.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Slavičková K., Slaviček M.: *Vodní hospodářství obcí I – Úprava a čištění vody*, 1. vydání, České vysoké učení technické v Praze, Fakulta stavební, Praha 2006
- [2] Pajurková J.: *Studium vlivu struktury organických barviv na jejich rozklad v diafragmovém výboji*, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2008
- [3] Davidová J.: *Studium vlivu elektrolýzy na rozklad organického barviva v diafragmovém výboji v kapalinách*, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Brno 2008
- [4] Böhm S., Voltrová S.: *Strukturní analýza organických sloučenin*, 1. vydání, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemické technologie, Praha 1995
- [5] Seidlerová J., Plachá D., Kratošová G.: *Analytická chemie odpadních materiálů*, 1. vydání, Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Fakulta metalurgie a materiálového inženýrství, Ostrava 2006
- [6] Malijevský A. a kol.: *Breviář z fyzikální chemie II*, 1. vydání, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Fakulta chemicko-inženýrská, Praha 1997
- [7] Samec Z.: *Elektrochemie*, 1. vydání, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Praha 1999
- [8] Doležel I.: *Elektrochemie*, 1. vydání, Západočeská univerzita Plzeň, Fakulta elektrotechnická, Plzeň 1998
- [9] Tichá H.: *Obecná chemie II.*, 1. vydání, Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Pardubice 2003
- [10] Lipták J., Matuchová M.: *Fyzikální chemie*, 1. vydání, České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická, Praha 1997
- [11] Zahradník M.: *Barviva používaná v technické praxi*, 1. vydání, SNTL, Praha 1986
- [12] Zollinger H.: *Color Chemistry: syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987
- [13] Pichler J.: *Technologie základních organických látek, tenzidy, barviva a pigmenty*, 1. vydání, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně Brno, Fakulta přírodovědecká, Brno 1988
- [14] Borodkin V.F.: *Chemie organických barviv*, 1. vydání, SNTL, Praha 1987
- [15] *Colorchem '86: Chemie, technologie a aplikace organických barviv a pigmentů*, Sborník přednášek z I. celostátní konference, Dům techniky ČSVTS, Pardubice 1986
- [16] Němcová I., Čermáková L., Rychnovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*, 2. vydání, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Praha 2004
- [17] DIRECT BLUE 106 CAS#:., dostupné 14. 5. 2009 z:
<http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB7235506_EN.htm>

[18]DIRECT RED 79 CAS#., dostupné 14. 5. 2009 z:

<http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2274258_EN.htm>

SEZNAM PŘÍLOH

1. Příspěvek na konferenci „7th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics“ v Beverly (Velká Británie)
2. Příspěvek na konferenci „18th International Symposium on Plasma Chemistry“ v Kyotu (Japonsko)
3. Příspěvek na konferenci „4th International Congress on Cold Atmospheric Pressure Plasmas: Sources and Applications“ v Gentu (Belgie)

Příloha 1

Příspěvek na konferenci

7th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics

Beverly, Velká Británie, 2007

Decomposition of dye Direct Blue 106 in diaphragm discharge: influence of electrolysis

Z. Stara, F. Krcma, B. Olexova

*Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkynova 118, 612 00 Brno, Czech Republic
E-mail: stara@fch.vutbr.cz*

Influence of electrolytic decomposition of organic dye Direct Blue 106 during the DC diaphragm discharge was confirmed by the study in water solutions of various electrolytes. Influence of electrolyte kind, its concentration (providing different solution conductivity) as well as influence of input current magnitude on the dye removal was investigated. Dye concentration was determined by the absorption spectroscopy. Dye removal dependence on input current was directly proportional with an almost linear tendency. Also increasing solution conductivity enhanced dye decoloration. On the other hand, electrolyte kind did not show any significant effect on the dye decomposition.

1. Introduction

As requires on the purification of all kinds of environment have significantly increased during the last years, use of electrical discharge in the field of water treatment have been an object of many researchers, for example [1-3]. Also our previous work was focused on this region of research, namely on the DC diaphragm discharge in water solutions [4, 5]. During our studies, degradation of selected organic compounds had been confirmed, as well as the might mechanism of the diaphragm discharge creation and propagation. When DC high voltage is used for the discharge generation, two kinds of plasma streamers propagate towards the oppositely charged electrodes on each side of the dielectric diaphragm. Degradation mechanism of organic molecule in such discharge is caused by highly reactive species (H and OH radicals, H₂O₂, etc.) produced by the discharge and by the UV radiation. Also electrochemical reactions due to the electrolysis take place in the system by the application of DC voltage, too.

This contribution compares results obtained from the investigation of the dye Direct Blue 106 degradation by DC diaphragm discharge and by pure electrolysis carried out at the similar conditions as the discharge experiments. Influence of solution conductivity as well as the magnitude of input current on the dye decomposition was studied in selected electrolyte solutions. Subsequently, the contribution of electrolytic reactions appearing also during the discharge degradation of the dye was estimated.

2. Experimental

Batch discharge reactor with total volume of approximately 3 liters of electrolyte solution was used for the degradation of organic dye Direct Blue

106 by the discharge [4]. DC high voltage source giving the non-pulsed voltage of about 2 kV was used to create the discharge in a pin-hole of the dielectric diaphragm installed between two stainless steel electrodes. Electric current flowing through the solution reached values between 90 and 200 mA. A glass vessel (volume of 1 liter) containing two planar electrodes made of stainless steel was used as a simple reactor in experiments modeling pure electrolysis effect. Electrical source giving the DC voltage up to 24 V was connected to circuit, appropriate electric current could have been adjusted up to 1 A, according to the electrolyte concentration. Maximal current flow was limited by the solution conductivity.

Water solutions containing organic dye Direct Blue 106 (DB 106, concentration of about 15 mg·l⁻¹) and selected electrolytes of various concentrations were treated either by the diaphragm discharge or by pure electrolysis. Samples were taken continuously and analyzed by the absorption spectrophotometer Helios α . Dye concentration was determined from the maximal absorption intensity at the appropriate wavelength (608 nm), however, the overall absorption spectra were recorded, too. Selected inorganic electrolytes (NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄) were dissolved in deionised water at different concentration to adjust the solution conductivity in the range of 100-1000 μ S.

3. Results

3.1. Comparison of discharge and electrolytic effect on the dye decomposition

Simultaneous contribution of electrolysis during the discharge generated using DC non-pulsed voltage had been already determined [5]. Presented

results should quantify the effect of electrolytic contribution in the discharge.

Fig. 1 demonstrates the comparison of the dye decomposition by the discharge and by the electrolysis at the same current (200 mA). It is obvious that the relative decrease of the dye concentration was more intense in the discharge. However, dye decomposition determined after 15 minutes of pure electrolysis represented more than a half part of total dye removal in the discharge at the same conditions. This fact confirmed an inconsiderable influence of electrolytic effects during the diaphragm discharge created using DC non-pulsed voltage.

Another interesting result coming from the comparison of the dye degradation was the profile of the process kinetics. While in the discharge dye decomposition ran more or less exponentially, in the electrolysis it went almost linearly. This fact probably originated in reaction mechanisms of these degradation processes.

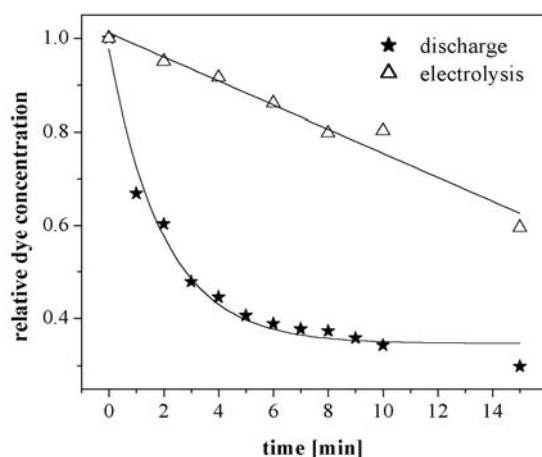


Fig. 1: Comparison of DB 106 concentration decrease in 1 liter of the NaCl solution caused by the diaphragm discharge and by the electrolysis (200 mA).

3.2. Influence of electric current

The main parameter influencing electrolytic effects on the dye decomposition was the magnitude of current supplied into the system. Results obtained from the attempts with the dye decoloration at various current magnitudes are presented in Fig. 2. Relative concentration decrease of the dye Direct Blue 106 was determined after 20 minutes of the electrolysis. It is obvious that the dye decomposition was enhanced by the increasing current. However, this dependence was not strictly linear. The increase of the dye decomposition became lower with the further current increase.

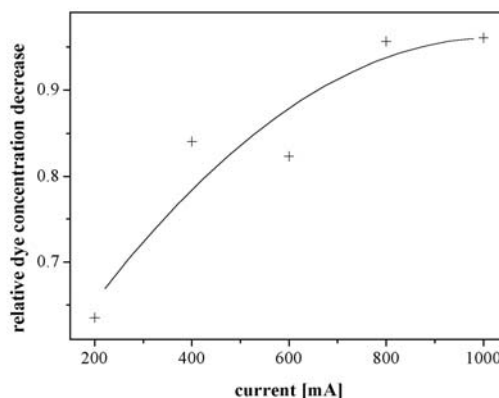


Fig. 2: Dependence of the dye DB 106 decomposition by electrolysis on the input current in the NaCl solution (conductivity of 200 μ S).

3.3. Influence of solution conductivity

Further investigation showed a significant influence of electrolyte concentration in the solution on the dye destruction by electrolysis – increasing electrolyte concentration (solution conductivity) remarkably enhanced the dye destruction. The appropriate results are given in Fig. 3. This figure shows time evaluations of the dye Direct Blue 106 concentration during the electrolysis as a function of solution conductivity. The dye concentration decreased almost linearly in time in all studied conditions and the degradation was positively stimulated by the enhanced amount of electrolyte in the solution. Which means that the dye decoloration strongly increased with the increasing solution conductivity.

The positive effect of solution conductivity on the dye decomposition by electrolysis came from the enhanced amount of charged particles (ions) in the solution. Therefore the oxidation reactions taking place on the anode together with the charge transfer were more intensive and the reactions were accelerated.

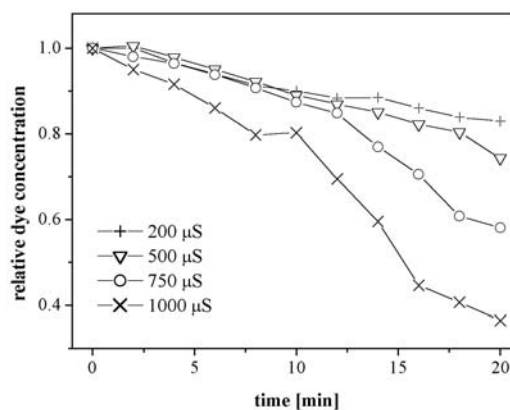


Fig. 3: Time evaluations of the dye DB 106 relative concentration during electrolysis (200 mA) in the NaCl solution as a function of conductivity.

3.4. Influence of electrolyte

As the amount of charged particles (ions) in the solution played an important role in the dye decomposition by the electrolysis we also studied the possible influence of kind of these particles on this process. Thus several electrolytes containing various anion groups were used in our experiments. Obtained results for three selected electrolytes NaCl, NaNO₃ and Na₂SO₄ are presented in Fig. 4. Time evaluations of the dye Direct Blue 106 concentration did not show any significant difference during the electrolysis at the same solution conductivity. Final dye concentration after 20 minutes of the process varied until approximately 10 % which was within the experimental uncertainty. Therefore we have assumed that different inorganic anions did not remarkably influence the electrolytic decomposition of organic molecule. However, this topic will be a subject of our further study as well as the investigation of the influence of various dye structure on the dye decomposition.

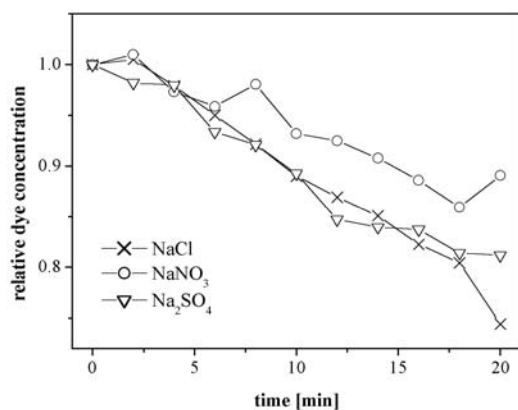


Fig. 4: Time evaluations of the dye DB 106 relative concentration during electrolysis (200 mA) in selected electrolyte solutions of the same conductivity (200 μ S).

4. Conclusions

Decomposition of organic dye Direct Blue 106 by the DC diaphragm discharge was compared to the electrolytic destruction and the contribution of electrolysis during the discharge had been estimated. Mechanisms of dye degradation in discharge that were confirmed by our work were both the attack of reactive species (radicals) produced by the discharge in water and the electrochemical oxidation on the positive electrode due to the electrolysis (with the almost half effect like the discharge). Positive influence of input current magnitude as well as solution conductivity on the dye electrolytic decomposition was determined. On the other hand, dependence of the electrolysis on the electrolyte kind (chemical structure) had only a slight effect and it would be an object of our further investigation.

Acknowledgements. This work was supported by the Czech Science Foundation, contract No. 202/07/P371.

5. References

- [1] P. Sunka P., V. Babicky, M. Clupek, P. Lukes, M. Simek, J. Schmidt, M. Cernak, Plasma Sources Sci. Technol., **8** (2) (1999) 258.
- [2] M. Monte, F. De Baerdemaeker, C. Leys, A. I. Maximov, Czech. J. Phys., **52** (2002) D724.
- [3] A. T. Sugiarto, S. Ito, T. Ohshima, M. Sato, J. D. Skalný, J. Electrostatics, **58** (2003) 135.
- [4] Z. Stara, F. Krcma, Czech. J. Phys., **54** (2004) C1050.
- [5] Z. Stara, F. Krcma, Acta Physica Slovaca, **55** (2005) 515.

Příloha 2

Příspěvek na konferenci

18th International Symposium on Plasma Chemistry

Kyoto, Japonsko, 2007

Comparison of organic dyes decomposition by DC diaphragm discharge, electrolysis and UV radiation effects

Z. Stara, F. Krcma, B. Olexova

*Institute of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Brno, Czech Republic,
e-mail: stara@fch.vutbr.cz*

Abstract: Influence of electrolytic effects on the degradation of organic dyes Direct Red 79 and Direct Blue 106 in the DC diaphragm discharge was studied in water solutions containing various electrolytes. Dye decoloration was enhanced by the increasing current magnitude as well as by the initial solution conductivity (concentration of electrolyte). On the other hand, electrolyte kind did not show any significant effect on the dye decomposition. Decrease of dye concentration was determined by the absorption spectroscopy.

Keywords: diaphragm discharge, discharges in liquids, electrolysis, decomposition of organic dyes.

1. Introduction

Electrical discharges generated in liquids have been widely used for the removal of organic compounds especially from water during last years. Many experiments have been carried out in water solutions of organic dyes using various energy supplies and electrode configurations [1, 2]. Reactive species such as radicals (hydroxyl, hydrogen, oxygen), ions and some molecules produced by the discharge are responsible for degradation processes in these systems, as well as UV radiation [3]. In the case of DC non-pulsed high voltage used for the discharge creation, a significant contribution of electrolysis must be also taken into account [4].

Our previous work was focused on this region of research, namely on the DC diaphragm discharge in water solutions [4, 5]. During our studies, degradation of selected organic compounds had been confirmed, as well as the might mechanism of the diaphragm discharge creation and propagation.

This contribution compares results obtained from the investigation of selected organic dyes degradation by DC diaphragm discharge and by pure electrolysis carried out at the similar conditions as the discharge experiments. Influence of solution conductivity as well as the magnitude of input current on the dye decomposition was studied in selected electrolyte solutions. Subsequently, the contribution of electrolytic reactions appearing also during the discharge degradation of the dye was estimated.

2. Experimental

Batch discharge reactor with volume of approximately 3 liters was used for the degradation of selected organic dyes (Fig. 1 left) [4]. DC high voltage source giving the non-pulsed voltage of about 2 kV was used to create the discharge in a pin-hole of the dielectric diaphragm installed between two stainless steel electrodes. When DC high voltage is used for the discharge generation, two kinds of plasma streamers propagate towards the oppositely charged electrodes on each side of the dielectric diaphragm

(Fig. 2). Electric current flowing through the solution reached values between 90 and 200 mA. A glass vessel (volume of 1 liter) containing two planar electrodes made of stainless steel was used as a simple reactor in experiments modeling pure electrolysis effect (Fig. 1 right). Electrical source giving the DC voltage up to 24 V was connected to circuit, appropriate electric current could have been adjusted up to 1 A, according to the electrolyte concentration. Maximal current flow was limited by the solution conductivity.

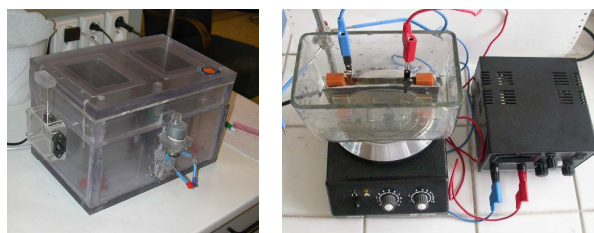


Fig. 1: Photographs of experimental devices – discharge reactor (left) and electrolytic cell with DC voltage source (right).

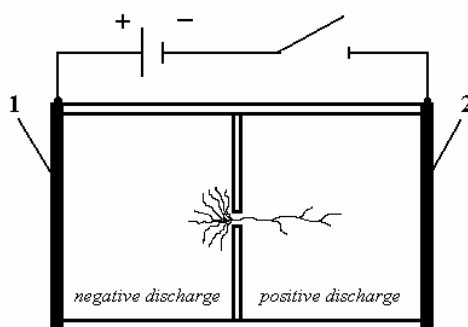


Fig. 2: Simplified scheme of plasma streamers created in the diaphragm discharge (1 – anode, 2 – cathode).

Properties of plasma formed in the reactor were observed by the optical emission spectroscopy and fast digital

camera, determination of the dye concentration in the solution was carried out by UV-VIS spectroscopy.

Water solutions containing organic dyes Direct Red 79 and Direct Blue 106 (DR 79, DB 106, concentration of about $15 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) and selected electrolytes of various concentrations were treated either by the diaphragm discharge or by pure electrolysis. Samples were taken continuously and analyzed by the absorption spectrophotometer Helios α . Dye concentration was determined from the maximal absorption intensity at the appropriate wavelength (506 nm, respectively 608 nm). Selected inorganic electrolytes (NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4) were dissolved in deionised water at different concentration to adjust the solution conductivity in the range of $100\text{-}1000 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

3. Results

3.1 Comparison of discharge and electrolytic effect on the dye decomposition

Simultaneous contribution of electrolysis during the discharge generated using DC non-pulsed voltage had been already determined [4]. Presented results should quantify the effect of electrolytic contribution in the discharge.

Experiments showed that the dye was decomposed by the discharge almost exponentially and its concentration decrease was more intensive on the side of the diaphragm where negative discharge was created (part with the anode). The final dye concentration reached approximately 30 % of the initial value in the negative discharge (after 15 minutes), while in the opposite polarity the concentration drop was more or less half-sized after the same time (not less than 60 % of the initial concentration). When only electrolysis was maintained in the reactor, the dye decomposition went almost linearly and the final dye concentration after 15 minutes of the experiment became similar as in the case of the positive discharge (see Fig. 3).

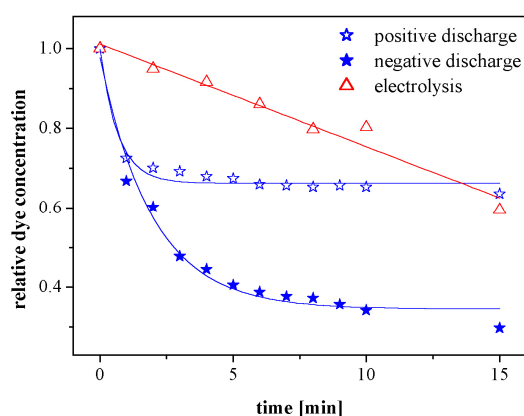


Fig. 3: Comparison of DB 106 concentration decrease caused by both polarities of the diaphragm discharge and by the electrolysis (current of 200 mA, solution conduc-

tivity of $200 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

3.2 Influence of decomposed dye

Effects of pure electrolysis were observed in water solutions of both selected organic dyes, DR 79 and DB 106. However, the results obtained in the red dye solution (DR 79) did not reach the same values as in the case of the blue dye DB 106. The comparison of electrolytic decomposition by pure electrolysis in the NaCl solution is given in Fig. 4. When the decoloration of DB 106 went almost linearly, the decrease of DR 79 concentration stopped very soon. The slightly increasing tendency showed probably on some problem with the determination of the dye concentration and it will be on focus of our further research. Thus next presented results are focused on the decomposition of the dye Direct Blue 106 as a function of various experimental conditions.

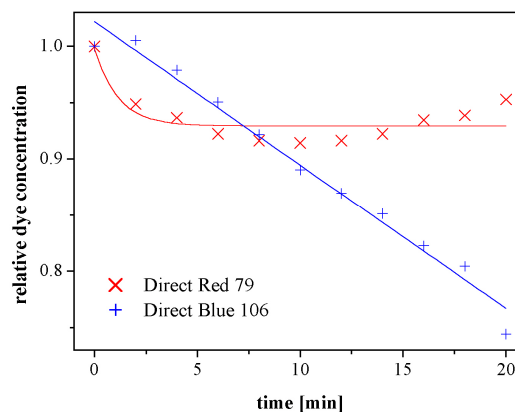


Fig. 4: Comparison of time evaluations of relative concentration during electrolysis (200 mA) of two dyes, DR 79 and DB 106, in NaCl electrolyte solution (conductivity of $200 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

3.3 Influence of electric current

The main parameter influencing electrolytic effects on the dye decomposition was the magnitude of current supplied into the system. Results obtained from the attempts with the dye decoloration at various current magnitudes are presented in Fig. 5. Relative concentration decrease of the dye Direct Blue 106 was determined after 20 minutes of the electrolysis. It is obvious that the dye decomposition was enhanced by the increasing current. However, this dependence was not strictly linear. The increase of the dye decomposition became lower with the further current increase. Based on these experiments we have assumed that there was some limited current value for the dye decomposition by the electrolysis and further enhancement of current did not have any significant effect on the process.

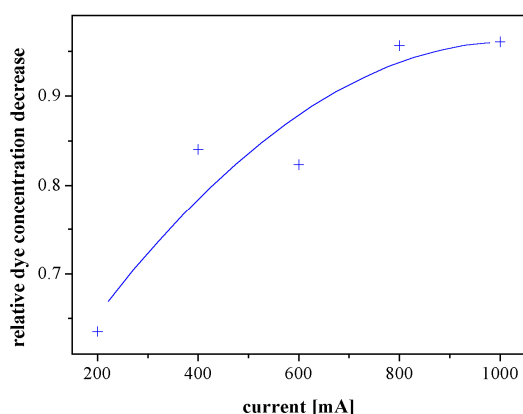


Fig. 5: Dependence of the dye DB 106 decomposition by electrolysis on the input current in the NaCl solution (conductivity of $200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

3.4 Influence of solution conductivity

Further investigation showed a significant influence of electrolyte concentration in the solution on the dye destruction by electrolysis – increasing electrolyte concentration (providing particular solution conductivity) remarkably enhanced the dye destruction. The appropriate results are given in Fig. 6. This figure shows the relative concentration decrease of the dye Direct Blue 106 after 20 minutes of the electrolysis kept at 200 mA in the NaCl solution of conductivity varied from 200 to $1000 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. It is obvious that the degradation was positively stimulated by the enhanced amount of electrolyte in the solution, it means the dye concentration decrease was enhanced by the increasing conductivity.

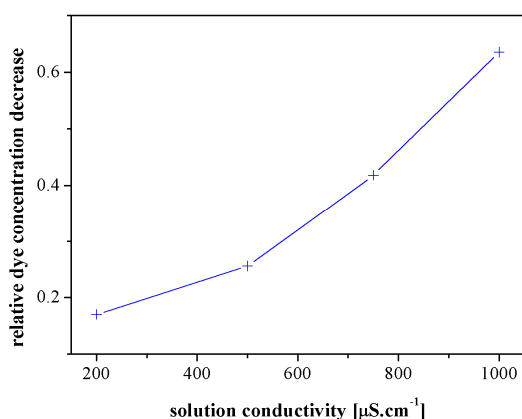


Fig. 6: Dependence of the dye DB 106 concentration decrease after 20 minutes of electrolysis (200 mA) on conductivity of the NaCl solution.

The positive effect of solution conductivity on the dye decomposition by electrolysis came from the enhanced amount of charged particles (ions) in the solution. Therefore the oxidation reactions taking place on the anode together with the charge transfer were more intensive and

the reactions were accelerated.

An interesting effect resulted from the comparison of the conductivity influence on the dye decoloration caused by electrolysis and by the diaphragm discharge. The conductivity effect in the discharge generated in the NaCl solution of the dye Direct Red 79 is given in Fig. 7 for both discharge polarities. These results showed that the relative decrease of the dye concentration was enhanced by the increasing conductivity (in the region of $100\text{-}500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) in the negative discharge, however, when the conductivity value increased above approximately $600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, the effect of further conductivity enhancement became reverse and the relative dye concentration decrease decreased. In the case of the positive discharge, the dye decoloration went generally much slower than in the negative polarity and the effect of solution conductivity had more or less directly proportional tendency in the whole region of studied conductivities ($100\text{-}800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Based on these results we assumed that there was an optimal solution conductivity suitable for the dye decomposition in the negative diaphragm discharge [6].

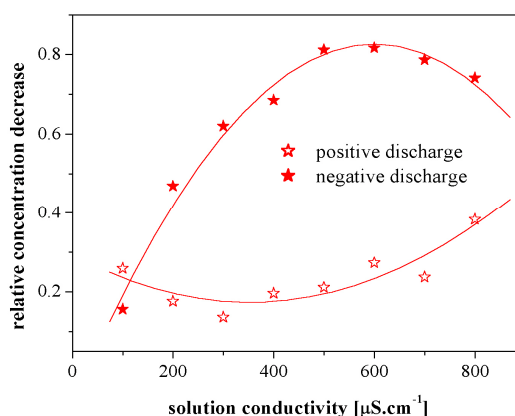


Fig. 7: Dye concentration decrease after 30 minutes of the discharge treatment for various initial conductivities of the NaCl + DR 79 solution (input power of 160 W).

3.5 Influence of electrolyte

As the amount of charged particles (ions) in the solution played an important role in the dye decomposition by the electrolysis we also studied the possible influence of kind of these particles on this process. Thus several electrolytes containing various anion groups were used in our experiments. Obtained results for three selected electrolytes NaCl, NaNO_3 and Na_2SO_4 are presented in Fig. 8. Time evaluations of the dye Direct Blue 106 concentration did not show any significant difference during the electrolysis at the same solution conductivity. All experiments revealed the linear concentration decrease in time. In the case of the NaNO_3 electrolyte, the concentration drop was slightly lower than in other two electrolytes. However, final dye concentration after 20 minutes of the process varied until

approximately 10 % which was within the experimental uncertainty. Therefore we have assumed that different inorganic anions did not remarkably influence the electrolytic decomposition of organic molecule. However, this topic will be a subject of our further study as well as the proper investigation of the influence of various dye structure on the dye decomposition.

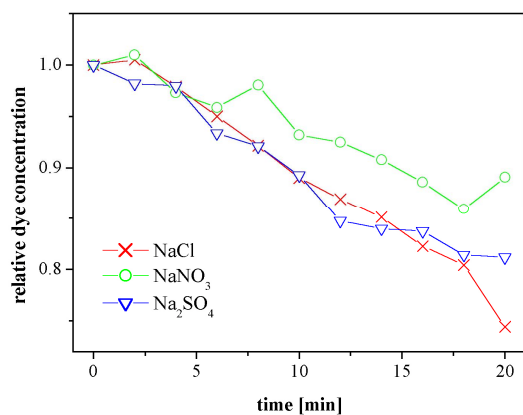


Fig. 8: Time evaluations of the dye DB 106 relative concentration during electrolysis (200 mA) in selected electrolyte solutions of the same conductivity ($200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

When we compared the results of electrolyte influence on the dye decomposition caused by electrolysis and by the diaphragm discharge, there was a difference between these effects in both processes. In the diaphragm discharge, the influence of the electrolyte kind was already confirmed in the process of the dye decomposition [7] as well as in the discharge ignition itself [8]. In these processes, their operation was strongly influenced by mainly ion size and thus by the mobility of the charged particles providing the discharge current. Generally, smaller ions (anions such as chlorides, etc.) were much mobile and thus faster to ensure proper ion flow (current) in the system. Subsequently they stimulated the processes which were strongly dependent on the discharge current, for example also the dye decoloration.

4. Conclusions

Decomposition of organic dyes Direct Red 79 and Direct Blue 106 by the DC diaphragm discharge was compared to the electrolytic destruction and the contribution of electrolysis during the discharge had been estimated. Mechanisms of dye degradation in discharge that were confirmed by our work were both the attack of reactive species (radicals) produced by the discharge in water and the electrochemical oxidation on the positive electrode due to the electrolysis (with the almost half effect like the discharge). The final dye concentration decreased by 20 minutes of the pure electrolysis reached approximately 60 % of the initial dye concentration. Positive influence of input current magnitude as well as solution conductivity on the dye electrolytic decomposition was determined.

Compared to the results obtained from the dye decomposition in the DC diaphragm discharge, we had obtained little bit different tendency. In the negative discharge, the process of the dye decoloration required an optimal conductivity value ($500\text{--}600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) of the NaCl electrolyte solution for the highest degradation efficiency. On the other hand, dependence of the electrolysis on the electrolyte kind (chemical structure) had only a slight effect and it would be an object of our further investigation.

Acknowledgements

This work has been supported by the Czech Science Foundation, projects No. 202/03/H162 and 202/07/P371.

References

- [1] J. Pawlat, K. Hensel, Czechoslovak J. Phys. **54**, C964 (2004).
- [2] E. Njatawidjaja, A.T. Sugiarto, T. Ohshima, M. Sato, J. Electrostat. **63**, 353 (2005).
- [3] B. Sun, S. Kunitomo, C. Igarashi, J. Phys. D.: Appl. Phys. **39**, 3814 (2006).
- [4] Z. Stará, F. Krčma, Acta Physica Slovaca **55**, 515 (2005).
- [5] Z. Stara, F. Krcma, Czech. J. Phys. **54**, C1050 (2004).
- [6] Z. Stara, F. Krcma, Proc. XVIth Symp. Phys. Switch. Arc, Nové Město na Moravě, 178 (2005).
- [7] Z. Stara, F. Krcma, M. Nejezchleb, Proc. 23rd Summer School and Int. Symp. Phys. Ion. Gases, Beograd, 463 (2006)
- [8] J. Prochazkova, Z. Stara, F. Krcma, Proc. ISPC18, Kyoto (2007), submitted.

Příloha 3

Příspěvek na konferenci

**4th International Congress on Cold Atmospheric Pressure Plasmas:
Sources and Applications**

Gent, Belgie, červen 2009

APPLICATION OF DIAPHRAGM DISCHARGE ON DECONTAMINATION OF AQUEOUS SOLUTIONS

I. HALAMOVÁ, J. PAJURKOVÁ, J. DAVIDOVÁ, B. OLEXOVÁ AND Z. KOZÁKOVÁ

Department of Physical and Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkynova 118, 612 00 Brno, Czech Republic, e-mail: xchalamova@fch.vutbr.cz

Received XXX

Diaphragm discharge studied in this work was generated in a batch reactor using constant high voltage from the DC source that gave the input power up to 250 W. Two planar electrodes made of stainless steel were separated by the dielectric barrier with a small pin-hole (initial diameter of 0.25 mm) in this diaphragm. Discharge breakdown appeared just in this orifice and plasma channels propagated from this spot towards electrodes. Organic dyes Direct Blue 106 and Direct Red 79 dissolved in water solution were treated by the DC diaphragm discharge and electrolysis. The changes of quality were observed by the absorption spectroscopy.

Key words: Diaphragm discharge, organic dye, humic acid, reactive species, discharge in liquid

1 Introduction

Important research of electrical discharges leads to their applications in chemical branches. Especially an interest in the application of electrical discharges for the degradation of organic pollutants (e.g. phenol [1] or organic dyes [2]) in aqueous solution has grown enormously.

Electrical processes in liquids have an influence on chemical structure of molecules dissolved in treated solutions. After connection to DC power supply it proceeds either electrolysis (electrical output at low tens watts) or a discharge in solution (electrical output at hundreds watts). Solution exposed to electrolysis gives dissociation of dissolved molecules and migration of their ions towards appropriate electrode. In contrast to electrolysis, during the discharge various reactive species such as radicals (hydroxyl, atomic hydrogen and oxygen, etc.), ions and reactive molecules (hydrogen peroxide, ozone, etc.) rise by dissociation and ionization. These species have a high oxidation potential and thus they can rapidly attack other molecules.

Our experiments in liquids have been carried out with diaphragm discharge [3]. Presented work investigates the degree of influence of electrolysis and discharge on decomposition of organic dyes (Direct blue 106 and Direct Red 79).

2 Experimental

The experimental apparatus consisted of a DC high-voltage power supply that gave the output power up to 250 W and a batch reactor (Fig. 1. left) [4]. It depends on input power if the initiated reaction will be proceed by electrolysis or discharge. Lower values of input power up to 30 W support electrolysis, whereas higher values of input power above 100 W initiate discharge. Two planar electrodes made of stainless steel were separated by the dielectric barrier. Both electrode spaces were connected by only a small pin-hole (initial diameter of 0.25 mm) in this diaphragm. Discharge breakdown appeared just in this orifice and plasma channels propagated from this spot towards electrodes. Due to the application of DC voltage, two different kinds of plasma streamers appeared on the opposite sides of the diaphragm (Fig. 1. right) [5]. On the side with the positive electrode, shorter plasma

channels fill a spherical volume around the orifice. In the other reactor part containing the cathode, longer plasma channels propagated from the pin-hole towards the negative electrode.

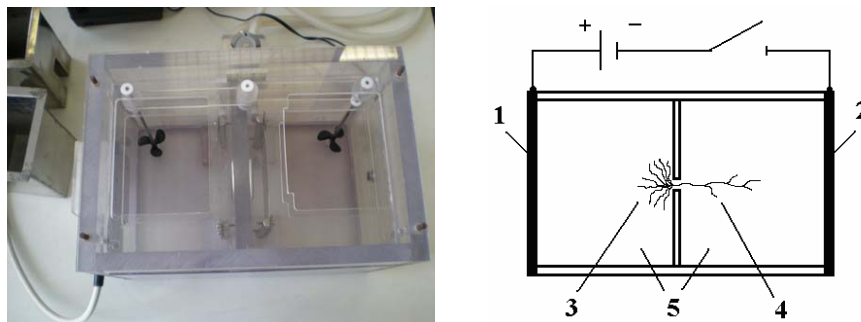


Fig. 1. Photo of discharge reactor (on the left) and simplified model of plasma streamer propagation on both sides of the diaphragm when the DC discharge is generated (on the right; 1,2 – electrodes, 3 – streamers of negative discharge, 4 – streamers of positive discharge, 5 – conductive liquid).

Each part of the reactor contained 2 litres of treated solution. Water solutions contained organic dye, Direct Blue 106 or Direct Red 79, concentration of $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ and a definite amount of supported electrolyte NaCl providing particular solution conductivity (initially of $500 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Solution pH was primary adjusted by the electrolyte kind. As pH significantly changed during all experiments, its value was either modified by acid/base adding or it was let without any correction. Analyses of quality changes in dye solutions were carried out by UV-VIS spectroscopic method.

3 Results

Electrolysis and discharge are distinguished by applied electric energy. For electrolysis values of input power 3 and 30 watts has been used. These values make it possible to proceed electrolysis through diaphragm pinhole but don't induce ignition of the discharge. For dyes decomposition in discharge values of input power 100 and 170 watts has been used. Comparison of the influence of input electric energy alias influence of electrolysis or discharge on degradation of dye Direct Blue 106 is shown in Fig. 2. Decomposition of dye by discharge provided the biggest dye concentration decrease after 40 minutes. Indeed, if we converted obtained values of concentration decrease to values of energy efficiency η by the next equation, we detect that the most effective decomposition by electrolysis at the lowest input energy (Fig. 2. and 3.).

$$\eta = \frac{RDR \cdot V}{60 \cdot P} \cdot 3600000 \quad [\text{mg} \cdot \text{kWh}^{-1}]$$

(RDR is rate of dye removal [$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$], V is solution volume [dm^3] and P is input power [W])

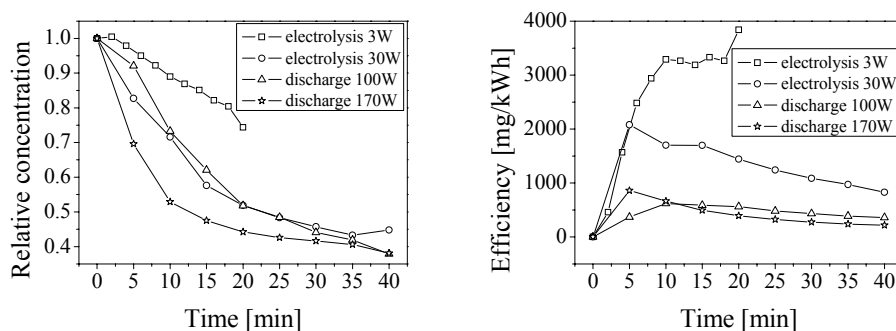


Fig. 2. Comparison of dye decomposition by diaphragm discharge and pure electrolysis in the 4 mM NaCl solution. Dependence of concentration decrease on the left and energy efficiency on the right (organic dye Direct Blue 106, initial concentration of $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, conductivity of $500 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

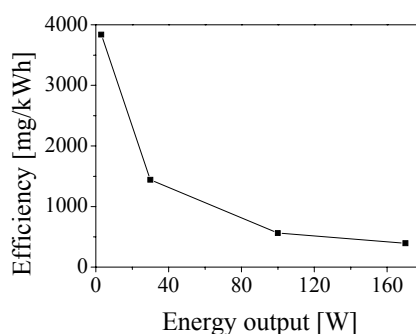


Fig. 3. Efficiency of decomposition of organic dye Direct Blue 106 after 20 min of discharge treatment for four used values of DC power (initial concentration of $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, conductivity of $500 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

The degradation effect of electrolysis or discharge depends on chemical structure dyes Direct Blue 106 and Direct Red 79 (Fig. 4.). An interesting fact is that better decomposition of dye Direct Blue 106 is obtained during electrolysis whereas better decomposition of dye Direct Red 79 during discharge.

Electrolysis and discharge are running by different mechanisms. There isn't generation of reactive species in process of electrolysis which would react with the molecule of organic dye. Therefore dissociation of molecules of dye to ions and removal of functional groups is responsible for dye decoloration. During the discharge various reactive species are generated which react with double bonds in molecule of dye and fragment it. Organic dye Direct Red 79 is azo-dye that contains azo groups ($\text{N}=\text{N}$). Decomposition of double bonds between nitrogen atoms indicates faster decoloration.

Reactions in discharge are influenced by decrease of pH value in the anode space. Therefore our next investigation was focused on the pH influence on organic dye treatment.

Results obtained during the discharge treatment of Direct Blue 106 and Direct Red 79 solutions with NaCl as a supported electrolyte are presented in Fig. 7. Both pH-corrected and pH-uncorrected data determined in anode space of the reactor are compared in this figure. As we had expected, observed degradation efficiency of organic dyes was worse at the pH-corrected conditions. Based on these results, it could be assumed that the maintenance of neutral pH value during discharge treatment was inconvenient because it generally led to lower degradation. On the other hand, it was possible to assume that the low pH value stimulated the degradation process.

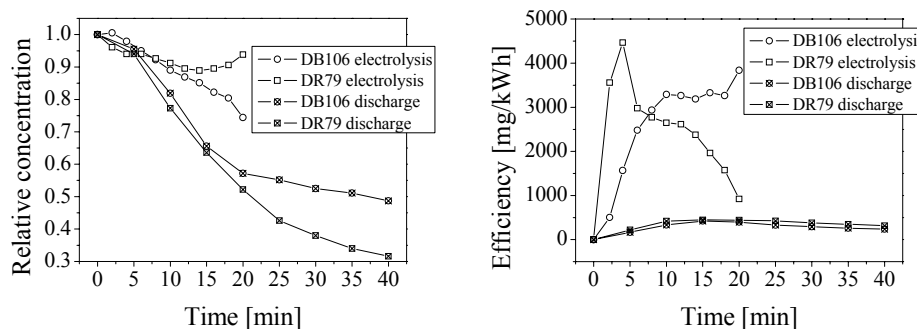


Fig. 4. Comparison of dyes decomposition by diaphragm discharge and pure electrolysis in the 4 mM NaCl solution. (organic dyes Direct Blue 106 and Direct Red 79, initial concentration of $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, input power: electrolysis 30 W and discharge 130 W, conductivity of $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

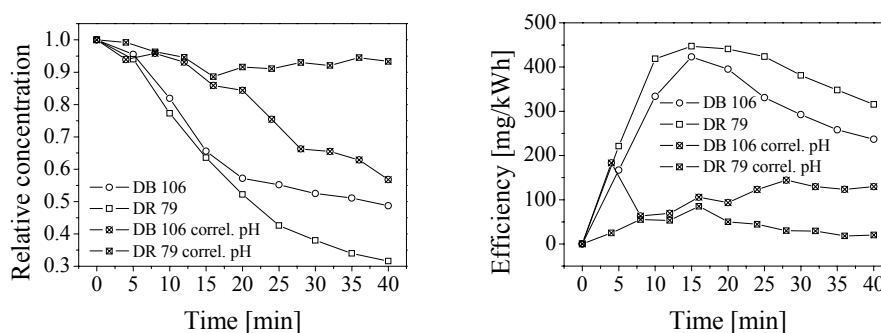


Fig. 5. Comparison of dyes decomposition by diaphragm discharge without and with correlation value of pH during the treatment in 4 mM NaCl solution. (organic dyes Direct Blue 106 and Direct Red 79, initial concentration of $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, conductivity of $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

4 Conclusion

Organic dyes Direct Blue 106 and Direct Red 79 dissolved in water solution were treated by the DC diaphragm discharge and electrolysis. The changes of quality were observed by the absorption spectroscopy. Decomposition of dye by discharge provided the highest dye concentration decrease after 40 minutes, but the most effective was decomposition by electrolysis on the lowest input energy, because its energy efficiency reached higher value. The highest decoloration of Direct Blue 106 dye was observed by electrolysis whereas for Direct Red 79 dye it was by the discharge. It is caused by different chemical molecule structure of these organic dyes. It was observed that pH value of treatment solution is important for degradation processes in the discharge. It was possible to assume that the low pH value stimulated the degradation process. Detail analyses of this proposition will be an object of our further study.

References

- [1] Lukes P., Clupek M., Sunka P.: *Res. Chem. Intermed.* 31, 285 (2005).
- [2] Sugiarto A.T., Ito S., Ohshima T., Sato M., Skalny J.D.: *J. Electrostatics* 58, 135 (2003).
- [3] Sunka P., Babicky V., Clupek M., Lukes P., Simek M., Schmidt J., Cernak M.: *Plasma sources Sci. Technol.* 8, 258 (1999).
- [4] Stara Z., Krcma F.: *Czech. J. Phys.* 56, B1351 (2006).
- [5] Kuzhekin I.P.: *Proc. 9th Int. Symp. High Voltage Eng., Graz, 28 August - 1 September 1995*, 8073-1.