

Elektrohemijska degradacija boje metilensko plavo

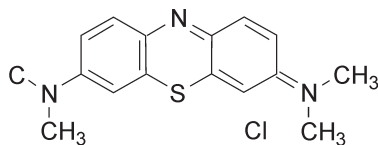
U ovom radu ispitani su optimalni uslovi za elektrohemijsku degradaciju boje metilensko plavo, što podrazumeva optimalan elektroodni materijal, optimalnu pH sredinu u kojoj se degradacija vrši i optimalnu jačinu upotrebene struje. Kao anoda korišćena je platinska elektroda, dok su za katodu ispitane gvozdene, cinkova, paladijumska i grafitna elektroda. Ispitivanje je obavljeno na nativnom pH, u kiseljoj i baznoj sredini, sa jačinama struje od 50 mA, 100 mA i 150 mA. Rezultati su pokazali da se gvozdene i cinkova elektroda ne mogu koristiti za elektrohemijsku degradaciju boje metilensko plavo, jer dolazi do rastvaranja velike količine ovih elektroda. Najbolje rezultate grafitna elektroda pokazala je u baznoj sredini uz jačinu struje 150 mA, gde je degradirano 87.4% boje, dok je paladijumska elektroda najbolje rezultate pokazala u kiseljoj sredini, gde je uz jačinu struje od 150 mA degradirano 92.6% boje. U oba slučaja povećanjem jačine struje stepen degradacije boje se povećava.

Uvod

Boja metilensko plavo je tiazinska boja, heterociklično aromatično jedinjenje molekulske formule $C_{16}H_{18}N_3S\text{Cl}$. Boja ovog jedinjenja potiče od njene strukture, u kojoj se nalazi azo grupa ($R_1-N=N-R_2$) i aromatični prstenovi (slika 1). Koristi se u hemiji kao redoks indikator za dokazivanje sulfida, u biologiji kao marker za razna bojenja tkiva (Steffen *et al.* 2014), a u medicini za terapiju kancera (Devis *et al.* 2013),

malariaje (Meissner *et al.* 2006), methemglobinemije (Skold *et al.* 2011), kod trovanja cijanidima i ugljenik(II)-oksidom (Brooks 1933). Pretpostavlja se da primenom ovakvih boja u prirodne vodene tokove odlazi 1-10% ove supstance, što u kombinaciji sa ostalim supstancama može da izazove značajno zagađenje.

Male količine ove boje mogu da preboje znatnu količinu vode i time smanje transparentnost vode u rekama i jezerima, čime su ugroženi mnogi živi organizmi, zbog toga što Sunčeva svetlost ne dopire do njih, tj. sprečen je proces fotosinteze. Dodatni problem je što ni mikroorganizmi ne mogu da razlože ovu boju jer deluje bakteriocidno (Tabbara *et al.* 2012).



Slika 1. Struktura azo boje metilensko plavo

Figure 1. Azo colour methylene blue's chemical structure

Za uklanjanje sintetičkih boja iz otpadnih voda razvijene su različite fizičko-hemijske metode: elektroliza, fotodegradacija, jonska izmena, reverzna osmoza.

Boja se može oksidovati direktnom oksidacijom na anodi ili hemijskom reakcijom sa adsorbovanim kiseonikom iz vode na anodi (OH^*). Na osnovu reakcije sa OH^* radikalom supstance se mogu razgraditi na dva načina: prvi je elektrohemijska konverzija, gde se organske boje hemi-

Biljana Anđelković (1997), Beograd Milana Rakića 12, učenica 3. razreda Farmaceutsko-fizioterapeutske škole

MENTOR: dr Dalibor Stanković, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu

sorbovanim „aktivnim kiseonikom” selektivno oksiduju u neka biorazgradiva jedinjenja, najčešće u karboksilne kiseline, a drugi – elektrohemijско sagorevanje, gde se boja fizisorbovanim *OH oksiduje do ugljenik(IV)- oksida i neorganskih jona (Guivarch *et al.* 2003). Optimalna pH vrednost varira u zavisnosti od toga koji elektrodni materijal se koristi, jer u zavisnosti od pH mogu se formirati jedinjenja koja onemogućavaju dalju elektrolizu boje (Deneshvar *et al.* 2007).

Cilj ovog rada je pronalaženje optimalnih uslova za degradaciju boje metilensko plavo, što podrazumeva optimalnu pH vrednost, jačinu struje i optimalni elektrodni materijal.

Materijal i metode

Za degradaciju boje metilensko plavo kao anoda korišćena je platinska elektroda, a kao katode ispitivane su elektrode od gvožđa, cinka, ugljenika, paladijuma. Korišćen je izvor jednosmerne struje Peaktech DC Power Supply 6080. Za svaku elektrodu je ispitana optimalna pH vrednost i jačina struje. Izabrane su tri pH vrednosti koje su ispitivane: nativni pH, tj. pH koji se dobija rastvaranjem boje metilensko plavo (pH 6.2), kisela sredina (pH 3.0) i bazna sredina (pH 9.0). Na pH vrednosti koja se pokazala kao najoptimalnija ispitana je jačina struje (50 mA, 100 mA i 150 mA) (Spadaro *et al.* 1994). Elektrohemijaska degradacija je trajala 2 h, a alikvoti su uzimani na svakih 5 minuta prvih sat vremena, a kasnije na svakih 15 minuta radi praćenja stepena degradacije odnosno smanjenja koncentracije boje. Stepenn degradacije praćen je spektrofotometrijski. Apsorbancija je merena na spektrofotometru Thermo scientific 60S UV-Visible. Snimanjem celog spektra određeno je da je maksimum apsorpcije na talasnoj dužini od 665 nm.

Početna koncentracija boje je bila 5 mg/L, u 0.1 M rastvoru Na₂SO₄, jer se natrijum-sulfat nalazi i u otpadnim vodama raznih industrija koje koriste ovu boju (Chatzisyneon *et al.* 2006). U toku elektrolize uzimani su alikvoti zapremine 3 mL i njihova apsorbcija je merena na 665 nm (maksimum apsorpcije boje metilensko plavo). Stepenn degradacije računat je po formuli:

$$\text{Efikasnost obezbojavanja} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%$$

gde je A_0 apsorbancija početnog uzorka boje, a A apsorbancija uzorka nakon elektrolize. Pre i posle elektrolize merene su mase elektrode da bi se utvrdilo da li dolazi do njihovog rastvaranja.

Rezultati i diskusija

Praćenjem promene apsorbcije na 665 nm bilo je moguće pratiti samo obezbojavanje, a ne i potpunu oksidaciju boje u ugljenik(IV)-oksid.

Ispitane su četiri katode: gvozdена, cinkova, grafitna, paladijumska.

Tokom elektrolize gvozdenom katodom, na sve tri pH je dolazilo do zamućenja, koje nije dozvolilo da se degradacija prati spektrofotometrijski. Zamućenje potiče od rastvaranja gvozdene katode, što znači da bi se njenim korišćenjem ispuštalo gvožđe u vodene tokove.

Korišćenjem katode od cinka takođe se stvara zamućenje, koje verovatno potiče od cink-hidroksida. Kao ni gvožđe, ni cink se ne sme nalaziti u velikoj količini u otpadnim vodama. Za razliku od gvožđa, kod cinka je bilo moguće izmeriti apsorbciju, jer talog nakon nekog vremena padne na dno epruvete, pa se može koristiti supernatant. Rezultati degradacije sa cinkom kao katodom su prikazani u tabeli 1.

Tabela 1. Stepenn degradacije boje nakon 2 h u zavisnosti od pH vrednosti za cinkovu elektrodu pri jačini struje od 50 mA

pH	Stepenn degradacije (%)
pH 3.0	13.7
nativni pH (6.2)	10.6
pH 9.0	23.4

Iako je primećeno da dolazi do degradacije boje, ova katoda ne bi mogla da se koristi, jer se cinkova elektroda zbog potencijala elektroda rastvara, a time ne bi došlo do zagađenja vode teškim metalima, u koje spada cink, umesto bojom metilensko plavo. Iz ovog razloga nije rađena optimizacija jačine struje, jer bi se prilikom povećanja jačine struje povećavala količina cinka u rastvoru.

Veći stepen degradacije u odnosu na gvozdeni i cinkovu elektrodu postignut je korišćenjem grafitne katode na istim pH vrednostima sa jačinom struje od 50 mA. Rezultati su predstavljeni u tabeli 2. Inače, korišćenjem grafitne elektrode ne dolazi do ekološkog zagađenja vodenih tokova iako se nakon dužeg korišćenja elektroda troši i mrvi.

Tabela 2. Stepen degradacije boje nakon 2 h u zavisnosti od pH vrednosti za grafitnu elektrodu pri jačini struje od 50 mA

pH	Stepen degradacije (%)
pH 3.0	29.5
nativni pH (6.2)	30.4
pH 9.0	35.2

Najveći stepen degradacije, 35.2%, u poslednjem alikvotu postignut je u baznoj sredini (pH 9), zatim na nativnom pH (6.2), 30.4%, a najmanje u kiselj sredini (pH 3), 29.5%, što potvrđuje da pH ima uticaja na elektrohemijisku degradaciju boje i što se može videti u ranije objavljenim radovima na ovu temu (npr. Awad *et al.* 2005).

Sa povećanjem jačine struje raste i stepen degradacije (tabela 3): to se dešava usled povećanog stvaranja kiseoničnih radikala, a veća količina kiseoničnih radikala dovodi do brže i potpunije degradacije (Kariyajjanavar *et al.* 2010). Pošto je u baznoj sredini najveći stepen degradacije nakon 2 h, prilikom korišćenja grafitne elektrode, na ovoj pH vrednosti je optimizovana jačina struje. Ispitivane jačine struje su bile 100 mA i 150 mA.

Tabela 3. Stepen degradacije nakon 2 h u zavisnosti od jačine struje za grafitnu elektrodu u baznoj sredini pH = 9

Jačina struje (mA)	Stepen degradacije (%)
50	35.2
100	76.1
150	87.4

Sa paladijumom kao katodom, najveći stepen degradacije je u kiselj sredini, 42.8% (tabela 4),

za razliku od stepena degradacije sa ugljenikom i cinkom kao katodama, koji su najveći u baznoj sredini.

Zbog toga što se boja najviše degradirala u kiselj sredini (pH = 3), na toj pH vrednosti je ispitivana jačina struje. Kao i u prethodnim slučajevima, potvrđeno je da porastom jačine struje raste i stepen degradacije (tabela 5).

Tabela 4. Stepen degradacije nakon 2 h u zavisnosti od pH vrednosti za paladijumsku elektrodu na jačini struje od 50 mA

pH	Stepen degradacije (%)
pH 3.0	42.8
nativni pH (6.2)	20.4
pH 9.0	36.1

Tabela 5. Stepen degradacije nakon 2 h u zavisnosti od jačine struje za paladijumsku elektrodu u kiselj sredini pH = 3

Jačina struje (mA)	Stepen degradacije (%)
50	42.8
100	87.2
150	92.6

Iz table 5 se vidi da je pri jačini struje od 150 mA degradiralo preko 90% boje nakon 2 sata. Paladijumaska elektroda se u toku elektrolize najmanje rastvarala, odnosno njenim korišćenjem bi najmanja količina metala bila ispuštena u prirodne vodene tokove.

Zaključak

Rezultati istraživanja pokazuju da se elektroliza može koristiti za uklanjanje metilenskog plavog iz otpadnih voda. Povećanjem jačine struje u opsegu od 50 mA do 150 mA raste stepen degradacije boje. Korišćenjem gvozdene i cinkane elektrode kao katode stvara se talog koji onemogućava primenu ovih katoda u prečišćavanju otpadnih voda od sintetičke boje metilensko plavo. Primenom paladijuma i ugljenika kao katode razgradi se značajan procenat boje. Korišćenjem

paladijuma kao katode i platine kao anode u kiseloj sredini za 2 h postiže se 93% degradacije pri jačini struje od 150 mA. Sličan procenat degradacije dobija se primenom ugljenika kao katode (87%), ali u baznoj sredini pri jačini struje od 150 mA. Elektrohemijska degradacija pokazala se efikasnom za uklanjanje sintetičkih boja iz otpadnih voda za kratko vreme.

Zahvalnost. Zahvaljujem se svom mentoru Daliboru Stankoviću na ideji za projekat, svim savetima, sugestijama i predlozima, kao i saradnicima Iliji Bobincu i Stefanu Simiću na pomoći oko eksperimentalnog dela projekta i velikoj pomoći oko pisanja rada.

Literatura

Awad H. S., Abo Galwa N. 2005. Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors. *Chemosphere*, **61**: 1327.

Brooks M. M. 1933. Methylene blue as antidote for cyanide and carbon monoxide poisoning. *Journal of the American Medical Association*, **100**: 59.

Davis A. L., Cabello C. M., Qiao S., Wondrak A., Wondrak G. T. 2013. Phenotypic Identification of the redox dye methylene blue as an antagonist of heat shock response gene expression in metastatic melanoma cells. *International Journal of Molecular Sciences*, **14**: 185.

Daneshvar N., Khataee A. R., Amani Ghadim A. R., Rasoulifard M. H. 2007. Decolorization of C. I. Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC). *Journal of Hazardous Materials*, **148**: 566.

Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M. A. 2003. Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*, **1**: 38.

Chatzisyneon E., Xekoukoulotakis N. P., Kalogerakis A., Coz N., Mantzavinos D. 2006. Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluents. *Journal of Hazardous Materials*, **137**: 998.

Meissner E. P., Mandi G., Coulibaly B., Witte S., Tapsoba T., Mansmamm U., et al. 2006. Methylene blue for malaria in Africa: results from a dose-finding study in combination with chloroquine. *Malaria Journal*, **5**: 84.

Spadaro J. T., Lome I., Renganathan V. 1994. Hydroxyl Radical Mediated Degradation of Azo Dyes: *Environmental Science Technology*, **28**: 1389.

Kariyajanavar P., Narayana J., Nayaka Y. A., Umanai M. 2010. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method. *Portugaliae Electrochimica Acta*, **190**: 952.

Steffen J., Rice J., Lecuona K., Carrara H. 2014. Identification of ocular surface squamous neoplasia by *in vivo* staining with methylene blue. *British Journal of Ophthalmology*, **98**: 13.

Skold A., Cosco D., Klein R. 2011. Methemoglobinemia: pathogenesis, diagnosis, and management. *Southern medical journal*, **104**: 757.

Tabbara M. A., Jamal E. M. M. 2012. A kinetic study of the discoloration of methylene blue by Na₂SO₃, comparison with NaOH. *Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy*, **43**: 275.

Biljana Anđelković

Electrochemical Degradation of Methylene Blue Color

This study investigated the optimal conditions for the electrochemical degradation of methylene blue dye, that include optimal electrochemical material, pH of medium and current. A platinum electrode was used as the anode, and

carbon, palladium, zinc and iron electrodes were investigated as the cathode. Native, acid and basic pH values were investigated. Three values were chosen for the current: 50, 100 and 150 mA. Degradation lasted for 2 hours and Na_2SO_4 was used as the supporting electrolyte.

Results show that iron and zinc could not be used for degradation of methylene blue, because these electrodes dissolve during electrolysis. Palladium and carbon electrodes could be used. The carbon electrode shows the best results in the basic medium and the palladium electrode shows the best results in the acidic medium. With higher current intensity, in both cases the degradation rate is greater. 