

DOI: 10.25558/VOSTNII.2025.43.47.004

УДК 628.349.08

© Т. Г. Любушкин, Е. Н. Кузин, Н. А. Иванцова, 2025

Т. Г. ЛЮБУШКИН

аспирант 2-го года обучения
РХТУ им. Д. И. Менделеева,
г. Москва
e-mail: timlub2000@gmail.com



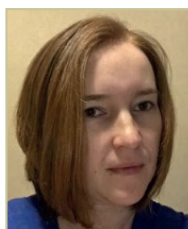
Е. Н. КУЗИН

д-р. техн. наук, доцент,
заведующий кафедрой
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва
e-mail: kuzin.e.n@muctr.ru



Н. А. ИВАНЦОВА

канд. хим. наук, доцент,
РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва
e-mail: ivantsova.n.a@muctr.ru



ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ФОТОДЕСТРУКЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРСУЛЬФАТА АММОНИЯ

В работе проведена оценка глубины минерализации синтетических красителей фуксина, бромкрезолового зеленого и метилового красного в процессе фотолитической деструкции в присутствии персульфата аммония. Методом спектрального анализа определено, что в ходе фотодеструкции бромкрезолового зеленого и метилового красного происходит полное разрушение ароматических и хромофорных структур. В случае фуксина наблюдается образование ароматических полупродуктов окисления. Доказано, что добавка $S_2O_8^{2-}$ значительно увеличивает эффективность фотодеструкции синтетических красителей, максимальные степени деструкции превышают 97 %.

Ключевые слова: ПЕРСУЛЬФАТ-АНИОН, ФОТОЛИЗ, СИНТЕТИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ, СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ, МИНЕРАЛИЗАЦИЯ

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение природных водоемов синтетическими красителями является серьезной экологической проблемой. Эти вещества оказывают на окружающую среду комплексное негативное воздействие, которое выражается в ухудшении светопропускания, угнетении

фотосинтеза, образовании токсичных метаболитов и прямом токсичном воздействии на гидробионтов и человека [1, 2]. Загрязнение водоемов синтетическими красителями главным образом происходит в результате сброса недостаточно очищенных или неочищенных сточных вод текстильными, лакокрасочными,

кожевенными, целлюлозно-бумажными и другими предприятиями.

Среди методов очистки сточных вод от синтетических красителей можно выделить химические, физико-химические и биологические методы [3]. Каждая группа методов характеризуется индивидуальными, а в отдельных случаях критическими, недостатками и ограничениями. Биологическая очистка в случае деструкции устойчивых органических соединений неэффективна или требует использования специфических микробиологических культур [4]. Использование сорбционных методов сопряжено со значительными расходами поглотителей и разработкой технологии по их регенерации [5]. Методы коагуляции и флокуляции обладают невысокой эффективностью при очистке сточных вод от растворенных соединений [6, 7].

Широкое распространение в практике очистки сточных вод от устойчивых к биологическому окислению соединений получили методы химического окисления. Наиболее критичными недостатками этих методов является недостаточная степень минерализации органических поллютантов и вторичное загрязнение сточных вод токсичными продуктами окисления [8, 9]. Такое вторичное

загрязнение наиболее характерно для традиционных окислителей: гипохлорит натрия, хлор, озон и т.д.

В последние годы активно изучаются методы высокоинтенсивного окисления (Advanced Oxidation Processes, AOPs) [10, 11]. Их основное отличие от методов традиционного окисления заключается в использовании свободных радикалов (гидроксил-, супероксид- и сульфат-радикалов) для деструкции загрязняющих веществ. Согласно литературным данным, применение методов АОР приводит к образованию менее токсичных продуктов распада, чем при традиционном окислении, или даже к полной минерализации загрязняющих веществ [12, 13].

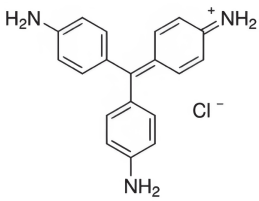
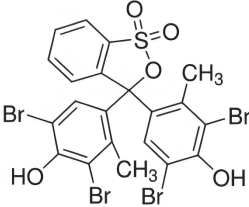
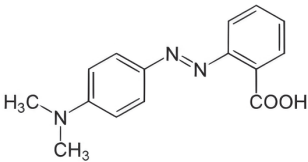
Целью данной работы является оценка полноты минерализации синтетических красителей под действием сульфат-радикалов, образующихся при фотолизе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследования были использованы модельные загрязняющие вещества, в качестве которых были выбраны синтетические красители с исходной концентрацией

Таблица 1

Модельные загрязняющие вещества

Наименование	Брутто-формула	Структурная формула
Фуксин	$C_{20}H_{20}N_3Cl$	
Бромкрезоловый зеленый	$C_{21}H_{14}Br_4O_5S$	
Метиловый красный	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	

3 мг/л, применяемые для крашения тканей и других материалов и в аналитических целях. Информация о модельных загрязняющих веществах приведена в табл. 1 [14–16].

Для каждого из выбранных веществ был проведен спектральный анализ (ОДК Спектр, СФ-2000). Этот метод позволяет регистрировать поглощение света в ультрафиолетовом и видимом диапазоне, что помогает определить концентрацию красителя и его молекулярные особенности.

Спектрометрический анализ в ультрафиолетовой и видимой областях представляет собой важный инструмент для оценки использования окислительных методов, способствуя детальному пониманию процессов и оптимизации реакций в разных сферах. Он позволяет анализировать устойчивость различных экотоксикантов, механизмы их разложения и эффективность очистных процессов.

На рис. 1 представлены результаты спектрального анализа выбранных синтетических красителей.

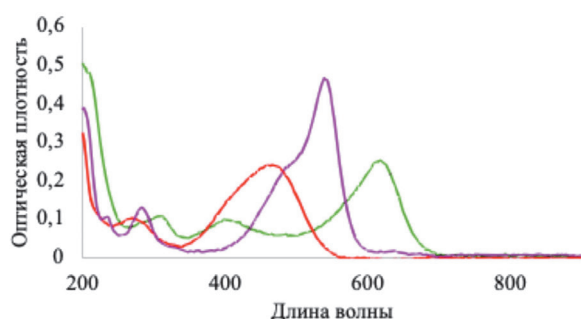


Рис. 1. Спектральный анализ модельных загрязняющих веществ: красный — метиловый красный, фиолетовый — фуксин, зеленый — бромкрезоловый зеленый

Спектры выбранных красителей обладают ярко выраженными пиками. Пики в области 200–290 нм характеризуют наличие бензольных колец вследствие разрешенных (180–230 нм) и запрещенных (250–290 нм) π - π переходов. Пики в видимой области спектра обусловлены хромоформными группами выбранных красителей, придающих им свойственное окрашивание, и соответствуют максимуму их поглощения: 470 нм для метилового красного, 540 нм для фуксина и 620 нм для бромкрезолового зеленого.

Согласно литературным данным, среди используемых свободных радикалов наибольшей окислительной способностью обладают сульфат-радикалы [17]. В качестве источника сульфат-радикалов был выбран персульфат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$. Доза окислителя составила 10 мг/мг загрязняющего вещества.

Распад персульфатов с образованием сульфат-радикалов может быть инициирован различными физико-химическими воздействиями: перенос электронов, электролиз, нагревание и т. д. [18]. В ходе предварительных исследований было установлено, что персульфат аммония поглощает свет в УФ спектре. Результат спектрального анализа $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ представлен на рис. 2.

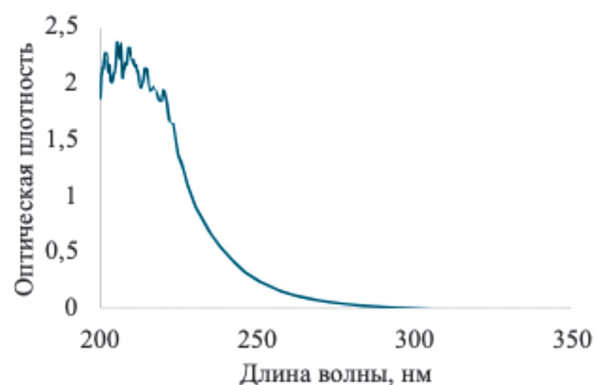
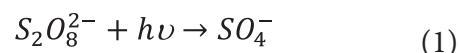


Рис. 2. Спектральный анализ персульфата аммония

Представленные на рис. 2 данные позволяют предположить, что для активации распада персульфата аммония с образованием сульфат-радикалов перспективно использование ультрафиолетового излучения. Генерация сульфат-радикалов при фотолизе персульфатов описывается уравнением 1 [19].



В качестве источника УФ-излучения была использована импульсная ксеноновая лампа ФП-05/120 (ООО «НПП Мелитта»). Подробное описание экспериментальной установки изложено в работе [20].

Фотолиз растворов модельных загрязняющих веществ проводили на протяжении 30 минут, после завершения процесса определяли конечную концентрацию красителя и проводили спектральный анализ.

Таблица 2.

Эффективность фотодеструкции синтетических красителей, %

Краситель	Индивидуальный раствор	В присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
Фуксин	64,2	98,5
Бромкрезоловый зеленый	88,0	97,4
Метиловый красный	9,2	99,9

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования была проведена фотодеструкция индивидуальных растворов синтетических красителей и фотодеструкция в присутствии персульфата аммония. Результаты представлены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что наименьшая эффективность при фотолизе индивидуальных растворов загрязняющих веществ наблюдается для метилового красного (9,2%), что, вероятнее всего, объясняется крайне высокой устойчивостью его хромофора (азо-группа $\text{N}=\text{N}$). В присутствии персульфата аммония эффективность фотодеструкции синтетических красителей значительно повышается: в 1,5 раза для фуксина, в 1,1 раза для бромкрезолового зеленого и в 10,9 раза для метилового красного.

На следующем этапе был проведен спектральный анализ растворов после завершения фотодеструкции в присутствии персульфата аммония. Результаты представлены на рис. 3.

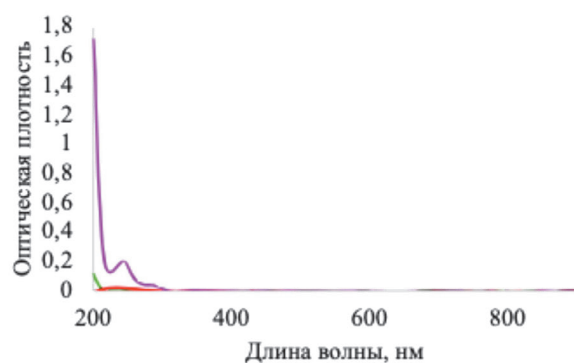


Рис. 3. Спектральный анализ растворов синтетических красителей после фотодеструкции в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$: красный — метиловый красный, фиолетовый — фуксин, зеленый — бромкрезоловый зеленый

Для всех синтетических красителей не наблюдается поглощения света в характерных их хромофорных областях, данное явление свидетельствует о полном разрушении этих структур.

На спектрограмме фуксина выделяются два пика: 200 и 250 нм. Так как пики в этих областях характерны для разрешенных и запрещенных переходов, можно сделать вывод, что деструкция красителя протекала с образованием ароматических полупродуктов. Светопоглощение при 200 нм превышает светопоглощение исходного раствора фуксина, вероятнее всего, это явление обуславливается неполным разложением персульфата аммония и изменением ароматической структуры. В случаях бромкрезолового зеленого и метилового красного наблюдается крайне незначительное поглощение, что свидетельствует о полном разрушении составляющих эти красители ароматических структур. Отсутствие поглощения в области 200–250 нм также говорит о полном распаде персульфата аммония.

ВЫВОДЫ

Добавление персульфата аммония позволяет увеличить эффективность фотодеструкции синтетических красителей в 1,5 раза для фуксина, в 1,1 раза для бромкрезолового зеленого и в 10,9 раза для метилового красного, что связано с распадом $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ с образованием сульфат-радикалов.

Результаты спектрального анализа растворов после фотодеструкции в присутствии персульфата аммония позволяют сделать вывод, что ароматические и хромофорные структуры бромкрезолового зеленого и метилового красного полностью разрушаются. В случае фуксина на спектрограмме наблюдаются пики, характерные для ароматических соединений, что говорит о неполной минерализации.

Установление точной структуры продуктов распада требует более точных методов анализа, что будет являться продолжением тематики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ardila-Leal L. D., Poutou-Piñales R. A., Pedroza-Rodríguez A. M., Quevedo-Hidalgo B. E. A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases // *Molecules*. 2021. Vol. 26. No. 13. P. 3813.
2. Yusuf M. Synthetic dyes: a threat to the environment and water ecosystem // *Textiles and clothing*. 2019. P. 11–26.
3. Bożęcka A., Orlof-Naturalna M., Kopeć M. Methods of dyes removal from aqueous environment // *Journal of Ecological Engineering*. 2021. Vol. 22. No. 9.
4. Jamee R., Siddique R. Biodegradation of synthetic dyes of textile effluent by microorganisms: an environmentally and economically sustainable approach // *European journal of microbiology and immunology*. 2019. Vol. 9. No. 4. P. 114–118.
5. El Messaoudi N., El Khormi M., El Mouden A., Bouich A., Jada A., Lacherai A., Iqbal M. N. H., Mulla I. S., Kumar V., Pinê Américo-Pinheiro J. H. Regeneration and reusability of non-conventional low-cost adsorbents to remove dyes from wastewaters in multiple consecutive adsorption–desorption cycles: a review // *Biomass conversion and biorefinery*. 2024. Vol. 14. No. 11. P. 11739–11756.
6. Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Titanium-containing coagulants for foundry waste water treatment // *CIS Iron Steel Rev*. 2020. Vol. 20. P. 66–69.
7. Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е. Получение комплексных коагулянтов на основе крупнотоннажных отходов и продуктов крупнотоннажных отходов промышленных производств // *Цветные металлы*. 2021. № 1. С. 13–18.
8. Crini G., Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment // *Environmental chemistry letters*. 2019. Vol. 17. P. 145–155.
9. Bhuvaneshwari M., Eltzov E., Veltman B., Shapiro O., Sadhasivam G., Borisover M. Toxicity of chlorinated and ozonated wastewater effluents probed by genetically modified bioluminescent bacteria and cyanobacteria *Spirulina* sp // *Water research*. 2019. Vol. 164. P. 114910.
10. Sarantseva A. A., Ivantsova N. A., Kuzin E. N. Investigation of the Process of Oxidative Degradation of Phenol by Sodium Ferrate Solutions // *Russian Journal of General Chemistry*. 2023. Vol. 93. No. 13. P. 3454–3459.
11. Kuznetsov V. V. et al. Study of the Process of Electrochemical Oxidation of Active Pharmaceutical Substances on the Example of Nitrofurazone ((2 E)-2-[(5-Nitro-2-furyl) methylene] hydrazine Carboxamide) // *Water*. 2023. Vol. 15. No. 19. P. 3370.
12. Ike I. A., Lee Y., Hur J. Impacts of advanced oxidation processes on disinfection byproducts from dissolved organic matter upon post-chlor (am) ination: A critical review // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 375. P. 121929.
13. Pandis P. K. et al. Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: A mini review // *ChemEngineering*. 2022. Vol. 6. No. 1. P. 8.
14. Garcia Moreira V. et al. Overestimation of albumin measured by bromocresol green vs bromocresol purple method: influence of acute-phase globulins // *Laboratory medicine*. 2018. Vol. 49. No. 4. P. 355–361.
15. Muthuraman G., Teng T. T. Extraction of methyl red from industrial wastewater using xylene as an extractant // *Progress in Natural Science*. 2009. Vol. 19. No. 10. P. 1215–1220.
16. Liu J. et al. Adsorption of acid fuchsine dye from wastewater by Mg-ferrite particles // *Journal of Environmental Management*. 2022. Vol. 317. P. 115427.
17. Scaria J., Nidheesh P. V. Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2022. Vol. 36. P. 100830.
18. Любушкин Т. Г., Кузин Е. Н., Иванцова Н. А., Конькова Т. В. Оценка возможности использования пероксодисерной кислоты в процессах очистки сточных вод, содержащих

синтетические красители // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. 2025. Т. 68. Вып. 1. С. 120–126.

19. Yang Q., Ma Y., Chen F., Yao F., Sun J., Wang S., Yi K., Hou L., Li X., Wang D. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water // Chemical Engineering Journal. 2019. Vol. 378. P. 122149.

20. Шлыкова А. Ю., Дубровина В. Н., Кулебякина А. И., Иванцова Н. А. Кинетика деструкции метиленового синего под воздействием импульсной ксеноновой лампы // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. 2024. No. 3. С. 136–145.

DOI: 10.25558/VOSTNII.2025.43.47.004

UDC 628.349.08

© T. G. Liubushkin, E. N. Kuzin, N. A. Ivantsova, 2025

T. G. LIUBUSHKIN

2-nd year Ph. D. student,

D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow

e-mail: timlub2000@gmail.com

E. N. KUZIN

Doctor of Technical Sciences,

Associate Professor

D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow

e-mail: kuzin.e.n@muctr.ru

N.A. IVANTSOVA

Candidate of Chemical Sciences,

Associate Professor

D. I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow

e-mail: ivantsova.n.a@muctr.ru

ASSESSMENT OF THE COMPLETENESS OF MINERALIZATION OF SYNTHETIC DYES BY ADVANCED OXIDATION PROCESSES

The work evaluates the completeness of mineralization of synthetic dyes fuchsin, bromocresol green and methyl red because of photolytic degradation in the presence of ammonium persulfate. The spectral analysis determined that during the photolytic destruction of bromocresol green and methyl red, the complete destruction of aromatic and chromophore structures occurs. In the case of fuchsin, the formation of aromatic oxidation by-products is observed. It is proved that the additive S2O8²⁻ significantly increases the efficiency of photolytic destruction of synthetic dyes, the maximum degree of destruction exceeds 97 %.

Key words: PERSULFATE ANION, PHOTOLYSIS, SYNTHETIC DYES, SPECTRAL ANALYSIS, MINERALIZATION

REFERENCES

1. Ardila-Leal L. D., Poutou-Piñales R. A., Pedroza-Rodríguez A. M., Quevedo-Hidalgo B. E. A brief history of colour, the environmental impact of synthetic dyes and removal by using laccases // Molecules. 2021. Vol. 26. No. 13. P. 3813.

2. Yusuf M. Synthetic dyes: a threat to the environment and water ecosystem // Textiles and clothing. 2019. P. 11–26.

3. Bożęcka A., Orlof-Naturalna M., Kopeć M. Methods of dyes removal from aqueous environment // Journal of Ecological Engineering. 2021. Vol. 22. No. 9.

4. Jamee R., Siddique R. Biodegradation of synthetic dyes of textile effluent by microorganisms: an environmentally and economically sustainable approach // *European journal of microbiology and immunology*. 2019. Vol. 9. No. 4. P. 114–118.
5. El Messaoudi N., El Khormi M., El Mouden A., Bouich A., Jada A., Lacherai A., Iqbal M. N. H., Mulla I. S., Kumar V., Pinê Américo-Pinheiro J. H. Regeneration and reusability of non-conventional low-cost adsorbents to remove dyes from wastewaters in multiple consecutive adsorption–desorption cycles: a review // *Biomass conversion and biorefinery*. 2024. Vol. 14. No. 11. P. 11739–11756.
6. Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Titanium-containing coagulants for foundry waste water treatment // *CIS Iron Steel Rev.* 2020. Vol. 20. P. 66–69.
7. Kuzin E. N., Kruchinina N. E. Obtaining complex coagulants based on large-tonnage waste and products of large-tonnage industrial waste // *Non-ferrous metals [Tsvetnyye metally]*. 2021. No. 1. P. 13–18. [In Russ.].
8. Crini G., Lichtfouse E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment // *Environmental chemistry letters*. 2019. Vol. 17. P. 145–155.
9. Bhuvaneshwari M., Eltzov E., Veltman B., Shapiro O., Sadhasivam G., Borisover M. Toxicity of chlorinated and ozonated wastewater effluents probed by genetically modified bioluminescent bacteria and cyanobacteria *Spirulina* sp // *Water research*. 2019. Vol. 164. P. 114910.
10. Sarantseva A. A., Ivantsova N. A., Kuzin E. N. Investigation of the Process of Oxidative Degradation of Phenol by Sodium Ferrate Solutions // *Russian Journal of General Chemistry*. 2023. Vol. 93. No. 13. P. 3454–3459.
11. Kuznetsov V. V. et al. Study of the Process of Electrochemical Oxidation of Active Pharmaceutical Substances on the Example of Nitrofurazone ((2 E)-2-[(5-Nitro-2-furyl) methylene] hydrazine Carboxamide) // *Water*. 2023. Vol. 15. No. 19. P. 3370.
12. Ike I. A., Lee Y., Hur J. Impacts of advanced oxidation processes on disinfection byproducts from dissolved organic matter upon post-chlor (am) ination: A critical review // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 375. P. 121929.
13. Pandis P. K. et al. Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: A mini review // *ChemEngineering*. 2022. Vol. 6. No. 1. P. 8.
14. Garcia Moreira V. et al. Overestimation of albumin measured by bromocresol green vs bromocresol purple method: influence of acute-phase globulins // *Laboratory medicine*. 2018. Vol. 49. No. 4. P. 355–361.
15. Muthuraman G., Teng T. T. Extraction of methyl red from industrial wastewater using xylene as an extractant // *Progress in Natural Science*. 2009. Vol. 19. No. 10. P. 1215–1220.
16. Liu J. et al. Adsorption of acid fuchsine dye from wastewater by Mg-ferrite particles // *Journal of Environmental Management*. 2022. Vol. 317. P. 115427.
17. Scaria J., Nidheesh P. V. Comparison of hydroxyl-radical-based advanced oxidation processes with sulfate radical-based advanced oxidation processes // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2022. Vol. 36. P. 100830.
18. Lyubushkin T. G., Kuzin E. N., Ivantsova N. A., Konkova T. V. Evaluation of the possibility of using peroxydisulfuric acid in wastewater treatment processes containing synthetic dyes // *News of Higher Education Institutions. Chemistry and Chemical Technology [Izvestiya VUZov. Khimiya i khim. tekhnologiya]*. 2025. Vol. 68. Iss. 1. P. 120–126. [In Russ.].
19. Yang Q., Ma Y., Chen F., Yao F., Sun J., Wang S., Yi K., Hou L., Li X., Wang D. Recent advances in photo-activated sulfate radical-advanced oxidation process (SR-AOP) for refractory organic pollutants removal in water // *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 378. P. 122149.
20. Shlykova A. Yu., Dubrovina V. N., Kulebyakina A. I., Ivantsova N. A. Kinetics of methylene blue destruction under the influence of a pulsed xenon lamp // *Bulletin of Tula State University. Natural sciences [Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennyye nauki]*. 2024. No. 3. P. 136–145.