

## Oksidacijski nusprodukti bojila C.I. Direct Blue 106 nakon ozonizacije

Mag. Polonca Lesjak, univ.dipl.ing.<sup>1</sup>

Dr. Maja Bauman, univ.dipl.ing.<sup>2</sup>

Dr. Mojca Poberžnik, univ.dipl.ing.<sup>2</sup>

Doc.dr. Mitja Kolar, univ.dipl.ing.<sup>3</sup>

Prof.dr. Aleksandra Lobnik, univ.dipl.ing.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Gorenje d.d.

Velenje, Slovenija

<sup>2</sup>IOS, Inštitut za okoljevarstvo in senzorje d.o.o.

Maribor, Slovenija

<sup>3</sup>Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Center za senzorsko tehniko

Maribor, Slovenija

e-mail: mojca.poberznik@ios.si

Prispjelo 28.3.2014.

UDK 677.016.242.543

Izvorni znanstveni rad

*U radu je istražena oksidacija često upotrebljivanih oksazinskih direktnih bojila C.I. Direct Blue 106 (Direct Dye 106) u vodenim otopinama (600 mg L<sup>-1</sup>) pomoću ozona. VIS spektri su pokazali degradaciju oksazinskih skupina u početnoj strukturi Direct Dye 106. Oksidacijski nusprodukti, poput sulfata, nitrata, nitrita, kloridnih iona i spojeva fenola su identificirani pomoću MS-MS i LC-MS analiza. Provedena ispitivanja toksičnosti na dafnije (vodenbuhe) nakon ozonizacije otpadne vode koja je sadržavala bojilo Direct Dye 106 su potvrdila da nusprodukti nemaju toksične karakteristike.*

**Ključne riječi:** ozon, obojene otpadne vode, bojilo C.I. Direct Blue 106, bojilo oksazin, oksidacijski nusprodukti, MS-MS, LC-MS, toksičnost na dafnije

### 1. Uvod

Tekstilne otpadne vode nakon procesa bojadisanja i oplemenjivanja sadrže velike količine kemikalija, suspendirane tvari, intenzivno obojenje, što uzrokuje njihove visoke BPK vrijednosti [1-3]. Obezbojavanje otpadnih voda iz tvornica bojila i bojadisaonica je jedan od ključnih problema tekstilne industrije [3]. Konvencionalne tehnologije za obradu otpadnih voda, npr. adsorpcija preko aktivnog ugljena, koagulacija, flokulacija koja se temelji na aerobnoj i anaerobnoj razgradnji, proizvode velike količine mulja što nameće dodatne troškove zbrinjavanja [4]. Ograničenja konvencionalnih metoda

za obradu otpadnih voda se mogu rješavati primjenom naprednih oksidacijskih procesa. Ozon (O<sub>3</sub>) se smatra jednim od jačih oksidansa visokog potencijala za obradu otpadnih voda nakon oplemenjivanja i bojadisanja [3, 5].

Kemijska oksidacija primjenom oksidansa poput ozona, hipoklorita ili vodikovog peroksida, može se primijeniti za degradaciju tekstilnih bojila do bezbojnih produkata, odnosno do obezbojenja otopina. Razgradni procesni produkti se mogu uklanjati konvencionalnim biološkim postupcima obrade [3, 4]. Poznato je da je oksidacija pomoću ozona učinkovita za razgradnju organskih tvari s ugljik-ugljik dvostrukim vezama,

olefinskim dvostrukim vezama, acetilenskim trostrukim vezama, aromatskih spojeva, fenola, različitih vrsta bojila policikličke aromatske i kompleksne strukture [3, 5]. Ozon specifično razara konjugirane molekularne lance koji utječu na obojenost molekule bojila [6].

Cijepanjem C=C dvostrukih veza i drugih funkcionalnih skupina apsorpcijski spektri molekula se pomiču izvan vidljivog dijela spektra [3]. Razlozi za manje selektivne reakcije su visoka reaktivnost ozona i hidroksilnog radikala (OH<sup>•</sup>), što za posljedicu ima generiranje malih količina raznovrsnih produkata [7]. Određeni nusprodukti, npr. rezorcinol i salicilna kiselina, se smatraju štetnijim od

polaznih spojeva [8]. Zbog toga je opći ekološki zahtjev koji se postavlja na obezbojene vode prije ispuštanja netoksičnost ili neštetan učinak na okoliš njihovih oksidacijskih nusprodukata [9].

Direktna (supstantivna) bojila sadrže kromoforne skupine, poput oksazinskih, tiazolnih, ftalocijanskih itd. Tijekom ozonizacije bojila, uslijed oksidacije sustava konjugiranih dvostrukih veza, dolazi do obezbojavanja, odnosno gubitka boje, a pritom je potrebno reducirati toksičnost obrađenih otpadnih voda [10].

Poznato je da azo bojila predstavljaju najveću skupinu bojila (60-70 % svih navedenih u Color Indexu), nalaze se u skupinama direktnih, kiselih i reaktivnih bojila [11]. Razgradni produkti azo bojila sadrže amine koji su toksični [12].

Nusproizvodi direktnih bojila su manje ekološki problematični u odnosu na reaktivna bojila radi odsustva metalnih iona u njihovoj strukturi. Neka istraživanja su potvrdila da nusprodukti direktnih bojila imaju manje toksičan učinak na okoliš u usporedbi s reaktivnim bojilima [13].

Za bojila, koja u strukturi imaju oksazinski kromofor predpostavlja se manja mogućnost tvorbe štetnih amina. Dokazano je da u procesu fotokatalitičke razgradnje 1,4-oksazinskog bojila morfolin s  $\text{TiO}_2$ , kao intermedijeri nastaju hidroksi i okso derivati morfolina, koji su u konačnici potpuno mineralizirani. Organski dušik se pretvori u amonijeve soli [14].

Pregledom literature je utvrđeno da se uglavnom ne obrađuje problema-

tika obezbojavanja ili oksidacije bojila *Direct Dye 106* i identifikacije nusprodukata te posrednika u procesu ozonizacije.

Istraživanje oksidacijskih nusprodukata može se provesti pomoću visoko rezolucijskog masenog analizatora metodom masene spektroskopije (MS-MS).

Mjerenje molarnih masa s odstupanjem manjim od  $5 \text{ mg L}^{-1}$  omogućava određivanje empirijske formule, što je posebno učinkovito ukoliko je poznata kemijska struktura originalnog bojila što omogućava definiranje strukture oksidacijskih produkata [9]. Ibanez i suradnici su proučavali oksidaciju triazinskih derivata pomoću UV zračenja i identifikaciju strukture nusprodukata na osnovi točnih masa [15].

Drugi su primijenili tekućinsku kromatografiju-masene spektroskopije (LC-MS) s točnim masama u istraživanju bojila Sudan u ljutim čili produktima [16]. U ovom radu su primjenom MS-MS određene neke ionizirane strukture kao mogući oksidacijski produkti bojila *Direct Dye 106*. Svrha ovog rada je identifikacija oksidacijskih produkata direktnog bojila *Direct Dye 106* s oksazinskim

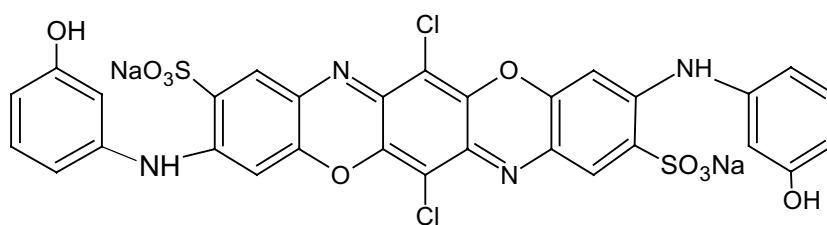
kromoforom nakon ozonizacije budući da u literaturi nema dostupnih podataka o oksidacijskim produktima nakon ozonizacije odabranog bojila i njihovoj toksičnosti.

Relevantni podaci o nastalim nusproduktima bojila i njihovom toksikološkom utjecaju predstavljaju korisne spoznaje pri odabiru postupka za obradu otpadnih voda ukoliko otpadne vode sadrže bojilo slične strukture.

## 2. Eksperimentalni dio

U radu je primijenjeno komercijalno dostupno bojilo *Direct Dye 106*, *C.I. Direct blue 106*, *C.I. 51300*, poznato kao bojilo Tubantin (598 nm) nepoznate čistoće, molekulne strukture prikazane na sl.1.

Preliminarni pokusi obezbojavanja su provedeni pri različitim pH vrijednostima (4, 7 i 12) u svrhu istraživanja optimalnih uvjeta obezbojavanja u najkraćem vremenu. U literaturnim podacima je potvrđen optimalan pH ~12 [3]. Ozonizacija je provedena pomoću modela otpadne vode u kojoj početna koncentracija bojila ( $C_0$ ) iznosi  $600 \text{ mg L}^{-1}$  [17]. Bojilo, nabavljeno od proizvođača, otopljeno je u vrućoj destiliranoj vodi temperature  $90 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ . Modelnoj otopini je



Sl.1 Molekulna struktura bojila *Direct Dye 106*

Tab.1 Karakteristike modela otpadne vode prije i nakon ozonizacije

| Parametar                           | Jedinica                       | MDK*    | Metoda/norma     | Prije/nakon ozonizacije |      |
|-------------------------------------|--------------------------------|---------|------------------|-------------------------|------|
| pH                                  | -                              | 6,5-9,5 | SIST ISO 10523   | 12,0                    | 11,4 |
| Elektrovodljivost                   | $\text{mS cm}^{-1}$            | -       | SIST EN 2788     | 2,1                     | 1,5  |
| Boja na 525 nm (SAK)                | $\text{m}^{-1}$                | 5       | SIST ISO 11083   | 453                     | 3,4  |
| Toksičnost ( <i>Daphnia magna</i> ) | $S_D$                          | 4       | SIST EN ISO 6341 | 1,5                     | 1,3  |
| KPK                                 | $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ | 200     | SIST EN ISO 6060 | 3084**                  | 164  |

\*MDK - Maksimalna dopuštena koncentracija, odn. vrijednost za direktno ispuštanje u vode – (NN, RS, br. 7/2007)

\*\*Podešen pH~12

prije ozonizacije pomoću 0,1 M NaOH podešen pH na 12.

Uzorci otpadne vode skupljani prije i tijekom oksidacijskog procesa nakon 10, 20, 30, 40 i 60 minuta su analizirani normiranim metodama. Karakteristike modela otpadne vode prije i nakon ozonizacije su prikazane u tab.1.

### 2.1. Aparati i metode

Laboratorijski generator ozona, Ozomatic LAB 082 (Wedeco GmbH, Njemačka) je primijenjen u ovom radu. Na početku je modelna otpadna voda volumena 1000 mL prenešena u reaktor volumena 1,5 L. Ozon je proizveden uvođenjem čistog kisika u generator. Produkcija ozona uvedena na dno reaktora, bila je 2 do 2,5 g L<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>. Suvišni ozon je propušten u plinsku apsorpcijsku bocu koja sadrži otopinu 2 % KI [13].

Kontrola pH i elektrovodljivosti je provedena pomoću elektroničkog uređaja za mjerenje temperature, pH i elektrovodljivosti (Mettler Toledo Ltd., UK) [18, 19]. Ukupan organski ugljik (TOC) je određen spektrofotometrijski pomoću kiveta testa LCK 386 (Dr. Lang GmbH, Njemačka). Apsorbancija je mjerena spektrofotometrijski na spektrofotometru Cary 50 (Varian, Inc., USA) [20].

Učinak obezbojavanja je određen kod tri valne duljine u vidljivom spektru prema slovenskoj ekološkoj regulativi [21],  $\lambda = 436, 525$  i  $620$  nm. Valna duljina  $525$  nm odgovara apsorpcijskom maksimumu bojila *Direct Dye 106* ( $\lambda_{\max} = 598$  nm); dopuštena maksimalna vrijednost spektralnog apsorpcijskog koeficijenta (SAK) nakon postupka obezbojavanja je  $5$  m<sup>-1</sup>. Učinkovitost obezbojavanja je vrednovana pri  $\lambda_{\max} = 598$  nm.

Ispitivanje toksičnosti uzoraka prije i nakon obrade ozonom je provedeno normiranom metodom [22]. Slična ispitivanja toksičnosti [23] provedena su mjerenjem 24 satnog djelovanja na novouzgojene dafnije (*Daphnia magna*), odnosno vodenbuhe spitivanih uzoraka vodenih otopina pri različitim omjerima razrje-

đenja (5, 15, 30, 60 i 90 %). Pet dafnija izložene su 24 sata djelovanju 10 mL efektivnog volumena. Za svaki uzorak ispitivanja su provedena po tri mjerenja. Rezultati su ocijenjeni na temelju imobilizacijskih postotaka dobivenih dijeljenjem broja imobiliziranih dafnija s brojem ukupnog broja izloženih dafnija.

Rezultati toksičnosti su prikazani kao 24 h-EC<sub>50</sub> interpolacijom podataka na grafu koji predstavlja imobilizirane dafnije u postocima u odnosu na ispitivanu otopinu pri različitim odnosima razrjeđenja. Faktori razrjeđenja (S<sub>D</sub> vrijednost) su izračunati iz određenih 24 h-EC<sub>50</sub> jednadžbom (1):

$$S_D = 24 \text{ h-EC}_{50} / 100\% \text{ (v/v)} \quad (1)$$

Pri čemu je: 24 h-EC<sub>50</sub> efektivna koncentracija nakon 24 h (%) i S<sub>D</sub> je faktor razrjeđenja prema slovenskom zakonodavstvu [21].

Tekstilne otpadne vode se mogu ispustiti direktno u površinske vode sve do S<sub>D</sub>=4, pri čemu se razumijeva da toksičniji uzorci imaju više S<sub>D</sub> vrijednosti.

Analize masene spektroskopije (MS) su provedene primjenom sustava API 3000 spektroskopije masa. Raspon masa detektora je bio  $m/z$  50-800 na 1 s po snimku za početnu otopinu bojila i varirao je ovisno o analiziranom uzorku. Operativni MS sustav se sastoji od kapilare zagrijane na temperaturu  $400$  °C uz izvor napona  $4,5$  kV. Analitička kolona je C 18, a kao mobilna faza je primijenjen  $10$  mM amonijev acetat. Protok  $5$   $\mu$ L min<sup>-1</sup> acetonitrila:  $20$  mM amonijev acetat u omjeru 5:95 se povećavao do 30:70 kroz 20 minuta.

Model uzoraka otpadne vode ( $10$  mL) za MS-MS analize su prikupljane tijekom ozonizacije u 10 minutnim intervalima. Uzorci su prije analize otpareni do konstantne mase pri sobnoj temperaturi i ponovno otopljeni u  $1$  mL otopine volumne smjese voda:acetonitril (1:1). MS i MS-MS analize u pozitivno i negativno nabijenom ionskom stanju provedene su primjenom MDS Sciex API-3000 s trostrukim kvadropol MS in-

strumentom (Applied Biosystems) putem sustava direktnog ubrizgavanja. Podaci su prikupljeni u rasponu  $m/z$  40 do 400 s 2 s po snimku u negativnom ionskom stanju. Granična temperatura je podešena na  $100$  °C. Brzina protoka uzorka bila je  $0,5$  mL min<sup>-1</sup>.

Anioni su određeni ionskom kromatografijom (IC) primjenom IonPac AS12A kolonom (Dionex,  $250 \times 4$  mm) i detektorom elektrovodljivosti (Dionex CD20) uz ASRS UII/4 supresor (Dionex). Mobilna faza je dnevno priređivana miješanjem  $2,7$  mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i  $0,3$  mM NaHCO<sub>3</sub> u ultra čistoj vodi (tip 1, mili Q voda). Volumen do  $20$   $\mu$ L je ubrizgan pri brzini protoka mobilne faze od  $0,5$  mL min<sup>-1</sup>.

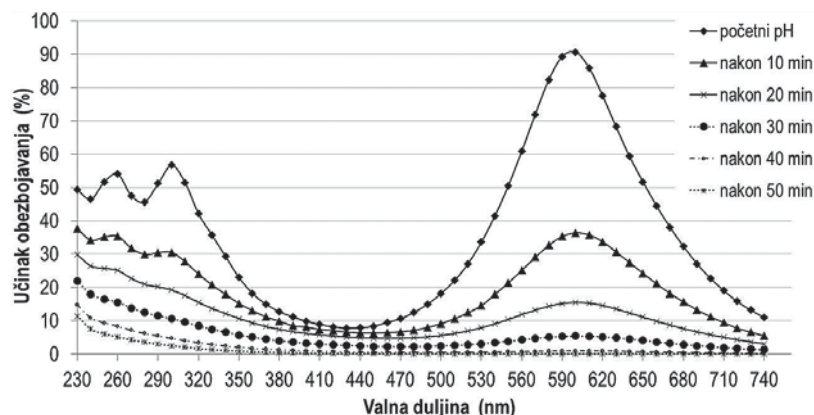
## 3. Rezultati i rasprava

### 3.1. Oksidacija oksazinskih skupina

Učinak obezbojavanja koji se postiže tijekom ozonizacije modelne otpadne vode koja sadrži *Direct Dye 106* je analiziran pomoću VIS spektroskopije. Uzorci izuzimani svakih 10 minuta i dodatno svake 2 minute između 20 i 40 minuta, tijekom 60 minuta trajanja obrade, su analizirani mjerenjem apsorbcije. Brzine obezbojavanja tijekom ozonizacije su prikazane na sl.2.

Apsorpcijski maksimum obrađene otopine je određen kod  $\lambda_{\max} = 598$  nm. Ovo odgovara plavom tonu boje koja potječe od konjugiranih  $\pi$ -veza koje su prisutne u strukturi istraživanog bojila. Spektri pokazuju da se intenzitet obojenja na apsorpcijskom maksimumu između 10. i 24. minute obrade smanjuje ubrzano, što se smatra posljedicom razaranja oksazinskih kromofora. Vrpca u vidljivom području nestaje nakon 50 minuta ozonizacije i apsorpcijska vrijednost je ispod  $0,02$ , što ukazuje na konačno cijepanje oksazinskih kromofornih skupina.

Vrijednosti KPK i TOC su izmjerene tijekom oksidacije u svrhu ocjene toksičnosti i brzine mineralizacije



Sl.2 Brzine obezbojavanja *Direct Dye 106* ( $C_0=600 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} \sim 12$ ) tijekom 60 minuta ozonizacije ( $2 \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ O}_3$ )

organskih tvari u vodi. Smanjivanje KPK u iznosu 60 % je u skladu s brzinama obezbojavanja, od početnih 1310 do  $520 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ , dok je konačni KPK nakon 60 minuta smanjen na manje od 85 % ( $164 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ ) od početne vrijednosti i u skladu je s MDK propisanom za otpadne vode ( $200 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_2$ ). Nakon 60 minuta ozonizacije na  $\text{pH} \sim 12$  s  $2 \text{ g L}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ O}_3$ , početna TOC vrijednost (sl.3) je smanjena za 30 %, od 84,4 do  $59,9 \text{ mg C L}^{-1}$ . Ovaj rezultat pokazuje da je molekula *Direct Dye 106* podijeljena na manje organske fragmente, vjerojatno octenu kiselinu, aldehide, ketone [5,9], iako početna koncentracija iznosi  $200 \text{ mg/L}$  radi sadržaja soli u bojilu ( $-\text{SO}_3\text{Na}$ ). Preostali TOC sastoji se od ostalih neidentificiranih oksidacijskih nusprodukata koji su nastali parcijalnom mineralizacijom. Smatra se [24] da reakcija ne rezultira potpunom mineralizacijom u ugljikov dioksid, čak niti u prisutnosti ozona u suvišku.

### 3.2. Identifikacija struktura nastalih oksidacijskom razgradnjom

Da bi se dobile detaljne informacije o reakcijskim tijekovima i oksidacijskim nusproduktima tijekom ozonizacije modelne otopine *Direct Dye 106*, ozonirane otopine su spektrofotometrijski analizirane na sadržaj specifičnih iona. Sulfatni, nitratni, nitritni, kloridni, amonijevi ioni i fenolni spojevi su identificirani kao

glavni oksidacijski fragmenti bojila *Direct Dye 106* i nakon 60 minuta ozonizacije.

Koncentracije najviše zastupljenih prethodno identificiranih skupina tijekom ozonizacije su prikazani na sl.3. Prema literaturnim navodima [3] moguće objašnjenje snižavanja pH vrijednosti s 12 na 11,4 tijekom ozo-

nizacije, uz nastajanje određenih anorganskih kiselina, je otplinjavanje dušika iz otopine nastajanjem  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$  ili  $\text{NO}_2$ . Nitrati potječu od oksidacije amino skupina, kao rezultat oksidacije kromoforne skupine [3].

Oksidacija sulfonskih skupina iz izvorne strukture bojila dovodi do povećanja sadržaja sulfata tijekom obrade ozonom.

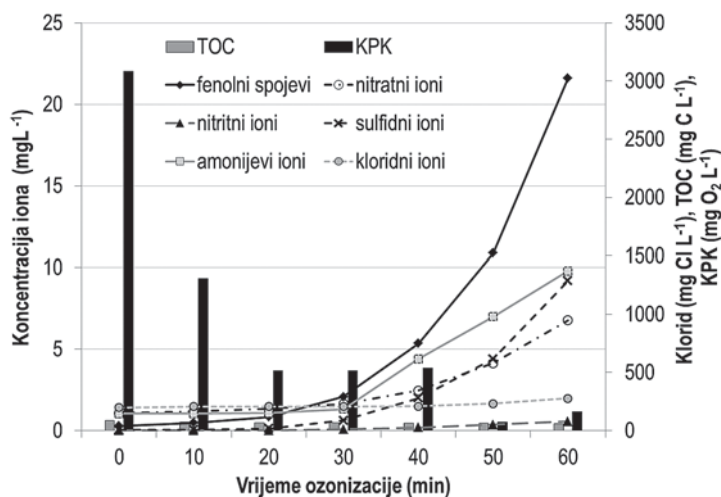
Slični rezultati su dobiveni kroz 150 minuta oksidacije za pročišćeno, hidrolizirano azo bojilo, *C.I. Reactive Red 120*, s  $12,8 \text{ mg L}^{-1}$  ozona [2]. Povećane koncentracije kloridnih i sulfatnih iona određenih IC potvrdile su nastajanje oksidacijskih nusprodukata, manjih struktura i molekularnih masa. Rezultati MS-MS analize pokazuju da ozonizacijom otopine direktnog bojila nastaju produkti koji vjerojatno potječu od najslabijeg dijela strukture razorenog bojila.

Uzimajući u obzir ovu činjenicu i točno izmjerene molarne mase mo-

Tab.2 Ionizirane strukture bojila *Direct Dye 106* s točnim molekulnim masama utvrđenim pomoću MS metode

| Ionizirane strukture<br>Direct Dye 106 | Empirijska formula   | Molekulna masa<br>[ $\text{g mol}^{-1}$ ] |
|--|--|---|
| <b>O</b><br>                           | $\text{C}_{30}\text{Cl}_2\text{H}_{16}\text{N}_4\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ | 773                                       |
| <b>A</b><br>                           | $\text{C}_{32}\text{Cl}_2\text{H}_{19}\text{N}_4\text{NaO}_{11}\text{S}$         | 761                                       |
| <b>B</b><br>                           | $\text{C}_{30}\text{Cl}_2\text{H}_{19}\text{N}_4\text{NaO}_{11}\text{S}$         | 737                                       |
| <b>C</b><br>                           | $\text{C}_{30}\text{Cl}_2\text{H}_{17}\text{N}_4\text{NaO}_7\text{S}$            | 671                                       |
| <b>D</b><br>                           | $\text{C}_{25}\text{Cl}_2\text{H}_{13}\text{N}_4\text{NaO}_{10}\text{S}$         | 655                                       |
| <b>E</b><br>                           | $\text{C}_{30}\text{Cl}_2\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$                      | 569                                       |





Sl.3 TOC i KPK uklonjenog *Direct Dye 106* i koncentracija ostalih obilno zastupljenih iona, pH ~ 12; C<sub>0</sub> = 600 mg L<sup>-1</sup>; O<sub>3</sub> doziranje 2 gL<sup>-1</sup>; sobna temperatura

guće je odrediti ispravnu empirijsku formulu i česte strukture nastalih nusprodukata [9]. Primjenom MS detektora su uspoređene kemijske strukture polaznih modela otopina koje sadrže *Direct Dye 106* i istih otopina nakon obrade ozonom.

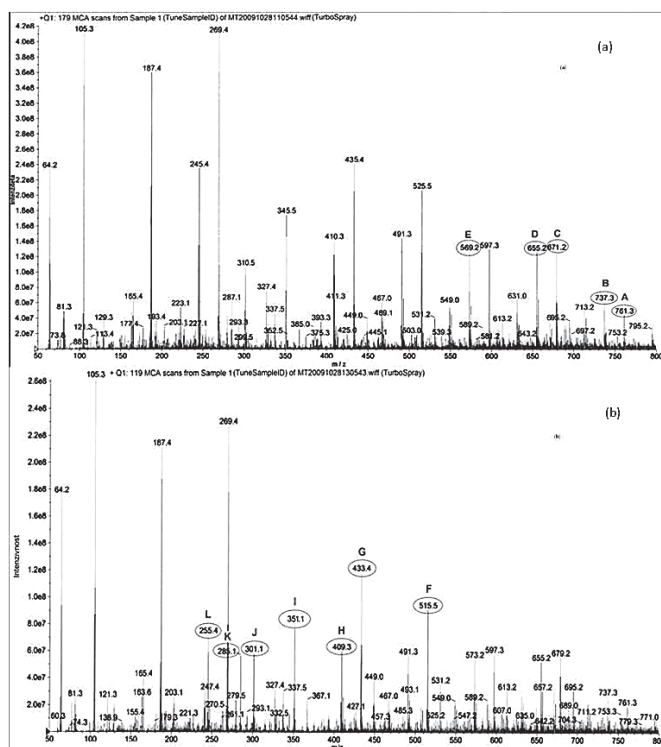
Mase fragmenata, koje potječu od polazne strukture bojila, nastale prije ozonizacije i mineralizacije su detektirane i određene pomoću MS-MS (sl.4a, tab.2). Glavni pikovi, rezultat ionizirane polazne strukture bojila *Direct Dye 106*, pojavljuju se na *m/z* 655 (struktura D), 569 (E) i 671 (C) kao što prikazuje sl.4a. Nakon 10 minuta ozonizacije ove strukture se razdvajaju u fragmente s manjom molekulnom masom i *m/z* vrijednosti 351 (struktura I), 301 (J), 255 (L), 285 (K), 409 (H), 515 (F) i 433 (G) kao što je prikazano u tab.3 i sl.4b. Ionizirane strukture pretpostavljenih oksidacijskih nusprodukata su prikazane u tab.3 bez funkcionalnih skupina. Ozon djeluje na amino skupine koje vežu fenol s ostatkom molekule *Direct Dye 106*. Predpostavlja se da ozon tijekom ozonizacije razara benzenski prsten koji na svakoj strani ima oksazinski kromofor i nakon 40 minuta ozonizacije; kromofor se također razara što dokazuju VIS apsorpcijski spektri.

Na temelju prikazanih rezultata se može utvrditi da su pikovi na *m/z*

351, 368, 255, 385 i 431 (tab.3) glavni oksidacijski produkti bojila *Direct Dye 106*. Oni se dalje razgrađuju na hidrogenirane organske nusprodukte, što rezultira supstituiranim benzenom, različitim ionskim i fenolnim spojevima. Ovi supstituirani produkti mogu, pod optimalnim uvjetima, biti dalje oksidirani i konačno mineralizirani u ugljikov dioksid i vodu [3]. Cijepanje benzenskih prstenova u organske kiseline je potvrđeno smanjivanjem pH vrijednosti i značajnim povećanjem elektrovodljivosti tijekom ozonizacije što je i prethodno potvrđeno [2].

Tab.3 Ionizirane strukture mogućih degradacijskih nusprodukata bojila *Direct Dye 106* s točnim molekulnim masama utvrđenim pomoću MS

| Strukture degradacijskih produkata | Empirijska formula  | Molekulna masa [g mol <sup>-1</sup> ] |
|------------------------------------|---|---------------------------------------|
| <b>F</b><br>                       | C <sub>20</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> | 515                                   |
| <b>G</b><br>                       | C <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>10</sub> | 433                                   |
| <b>H</b><br>                       | C <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> | 409                                   |
| <b>I</b><br>                       | C <sub>30</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> | 351                                   |
| <b>J</b><br>                       | C <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 301                                   |
| <b>K</b><br>                       | C <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 285                                   |
| <b>L</b><br>                       | C <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 255                                   |



Sl.4 MS spektri bojila *Direct Dye 106* ( $C_0 = 600 \text{ mg L}^{-1}$ ) prije ozonizacije i nakon 10 minuta ozonizacije

Tab.4 Rezultati ispitivanja toksičnosti uzoraka nakon ozonizacije

| Uzorak       | 24 h- $EC_{50}$ (%) |      |      | $S_D$ vrijednost |      |      |
|--------------|---------------------|------|------|------------------|------|------|
|              | I                   | II   | III  | I                | II   | III  |
| Početni      | 69,9                | 68,9 | 65,7 | 1,43             | 1,45 | 1,52 |
| nakon 10 min | 90,0                | 87,3 | 95,2 | 1,11             | 1,14 | 1,05 |
| nakon 20 min | 98,2                | 92,4 | 96,8 | 1,01             | 1,08 | 1,03 |
| nakon 40 min | 83,4                | 72,6 | 69,8 | 1,19             | 1,37 | 1,43 |
| nakon 60 min | 78,7                | 75,1 | 73,2 | 1,27             | 1,33 | 1,36 |

Radi ograničenja IC separacije i osjetljivosti MS-MS detektora neki oksidacijski produkti nisu identificirani. Detaljnije analize potpunog oksidacijskog slijeda mogu se odrediti kombinacijom tehnike plinske kromatografije spektroskopije masa (GC-MS) i CZE-MS tehnike, kao što se sugerira u literaturi [9].

### 3.3. Test toksičnosti

Utjecaj na okolinu modela obrađivane otpadne vode prije i nakon procesa ozonizacije je određen pomoću testa toksičnosti na dafnije. Rezultati ispitivanja toksičnosti prikazani u tab. 4, pokazali su da se postotak inhibicije (24 h- $EC_{50}$ ) ispitivane otopine povećao prosječno od 68,1 do 75,6 %.

Prosječni izračunati faktor razrjeđenja ( $S_D$ ) je varirao od 1,46 za početni uzorak do 1,32 nakon 60 minuta ozonizacije. Prema slovenskom zakonodavstvu [18] rezultati ukazuju netoksičan potencijal obrađene otpadne vode za direktno ispuštanje u okoliš jer MDK vrijednost iznosi  $S_D = 4$  ili ispuštanje u kanalizaciju (MDK vrijednost nije definirana).

## 4. Zaključak

Jako obojene otpadne vode i procesi obrade otpadne vode iz tekstilne industrije, poglavito nakon bojadisanja i oplemenjivanja, zahtijevaju dobro razmatranje i dobro optimirane procese obrade, unutar kojih se strogo

preporuča procijeniti svojstva toksičnosti prije ispuštanja direktno u okolinu ili površinske vode, kao i u zajedničke kolektore komunalnih sustava za pročišćavanje.

Provedeno istraživanje je usmjereno na identifikaciju oksidacijskih nusprodukata komercijalno dostupnog oksazinskog bojila *C.I. Direct Blue 106*, koje se često primjenjuje u tekstilnoj industriji. Cilj provedenih pokusa je ocijeniti učinkovitost postupka ozonizacije za obezbojavanje otpadne vode koja sadrži odabrano bojilo i slijedom odrediti njegove oksidacijske strukture/nusprodukte u svrhu predviđanja oksidacijskog slijeda.

Identifikacija oksidacijskih struktura i intermedijera je od ključnog značaja za prijedlog nekih općih ideja o tijeku reakcije oksidacije [3, 9]. Rezultati su pokazali da se nakon 20 minuta oksidacije ton boje na maksimalnoj apsorpcijskoj vrijednosti pri valnoj duljini 598 nm reducira na manje od 50 % početne vrijednosti, pri čemu dolazi do razaranja većih molekula na manje strukture. Nakon snažne oksidacije ozonizacijom nastali identificirani nusprodukti, među kojima su većinom sulfatni, nitratni, nitritni, kloridni, amonijevi ioni i fenolni spojevi, nemaju toksična svojstva.

Može se zaključiti da je ozonizacija primijenjena u ovom radu pogodna metoda za brzo i učinkovito obezbojavanje otpadnih voda sa sadržajem direktnog oksazinskog bojila *Direct Dye 106* bez nastajanja štetnih nusprodukata.

Detaljno određivanje tijeka reakcije oksidacije kao i odgovarajućih nusprodukata zahtijeva daljnja istraživanja pomoću složenog analitičkog pristupa, primjenom tehnika GC-MS i CZE-MS. Međutim rezultati dobiveni ovim istraživanjem pokazuju intermedijere i nastale niže strukture oksidacije bojila *Direct Dye 106* tijekom ozonizacije te su se procesi pokazali učinkovitim za obradu otpadne vode, koja sadrži izabrano bojilo za tekstil, pri čemu ne nastaju štetni spojevi za okoliš.

**Literatura:**

- [1] Fanchiang, J.-M.D., H. Tseng: Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation, *Chemosphere* 77 (2007) 214-221
- [2] Zhang F., A. Yediler, X. Liang: Decomposition pathways and reaction intermediate formation of the purified, hydrolysed azo reactive dye C.I. Reactive Red 120 during ozonation, *Chemosphere* 67 (2007) 712-717
- [3] Turhan K., Z. Turgut: Decoloration of direct dye in textile wastewater by ozonation in a semi-batch bubble column reactor, *Desalination* 242 (2009) 256-263
- [4] Kušić H., A. Lončarić Božić, N. Koprivanac: Fenton type process for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization, *Dyes Pigments* 74 (2007) 380-387
- [5] Wang C., A. Yediler, D. Lienert, Z. Wang, A. Kettrup: Ozonation of an azo dye C.I. Remazol Black 5 and toxicological assessment of its oxidation products, *Chemosphere* 52 (2003) 1225-1232
- [6] Bauman M., A. Lobnik, A. Hribernik: Decolourization and modelling of synthetic wastewater using  $O_3$  and  $H_2O_2/O_3$  processes, *Ozone Sci. Eng.* 33 (2011) 1, 23-30
- [7] He Z., L. Lin, S. Song, M. Xia, L. Xu, H. Ying, J. Chen: Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 376-381
- [8] Alvares A.B.C., C. Diaper, S.A. Parsons: Partial oxidation of hydrolysed and unhydrolysed textile azo dyes by ozone and effect of biodegradability, *Process Saf. Environ.* 79 (2001) 103-108
- [9] Constapel M., M. Schellenträger, J.M. Marzinkowski, S. Gäb: Degradation of reactive dyes in wastewater from the textile industry by ozone: Analysis of the products by accurate masses, *Water Res.* 43 (2009) 733-743
- [10] Poberžnik M., M. Bauman, M. Roš, A. Lobnik: Reduction of biocide-polluted wastewater using  $O_3$  and  $H_2O_2/O_3$  oxidation processes, *Ozone Sci. Eng.* 33 (2011) 1, 31-36
- [11] Van der Zee F.: „Anaerobic azo dye reduction, 2002; dostupno online <http://edepot.wur.nl/121282>; nov.2014
- [12] Yagub M. et al.: Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science* 209 (2014) 172-184
- [13] Bauman M., M. Poberžnik, A. Lobnik: Textile wastewater cleaning with  $O_3$  and  $H_2O_2/O_3$  process, *Tekstilec* 52 (2009) 284-305
- [14] Doherty S. et al.: „Kinetics and products of the photocatalytic degradation of morpholine (tetrahydro-2H-1,4-oxazine) in  $TiO_2$  aqueous suspensions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 91 (1995) 1853-1859
- [15] Ibanez M., J.V. Sancho, O.J. Pozo, W. Niessen, F. Hernandez: Use of quadrupole time-of-flight mass spectrometry in the elucidation of unknown compounds present in environmental water, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 19 (2005) 169-178
- [16] Calbiani F., M. Careri, L. Eviri, A. Mangia, I. Cagnoni: Accurate mass measurements for the confirmation of Sudan azo-dyes in hot chilli products by capillary liquid chromatography-electrospray tandem quadrupole orthogonal-acceleration time of flight mass spectrometry, *J. Chromatogr. A*, 1058 (2004) 127-135
- [17] Cooper P.: *Colour in Dyehouse Effluent*, (New York: Society of Dyers and Colourists, 1995), p.13-14
- [18] ISO 10523:1994; SIST ISO 10523:1996: Water quality - Determination of pH
- [19] ISO 7888:1985; SIST EN 27888:1998: Water quality - Determination of electrical conductivity
- [20] SIST EN ISO 7887:1995: Water quality - Examination and determination of colour
- [21] OG, RS, No. 7/2007; Decree on the emission of substances in the discharge of waste water from plants and facilities for the production, processing and working of textile fibres
- [22] SIST EN ISO 6341: 1996/AC: 1998/AC: 2004: Water quality – Determination of the inhibition of mobility of *Daphnia magna* Straus (*Cladocera, Crustacea*) – Acute toxicity test
- [23] Eremektar G., H. Selcuk, S. Meric: Investigation of the relation between COD fractions and the toxicity in a textile finishing industry wastewater: Effect of preozonation, *Desalination* 211 (2007) 314-320
- [24] Singer P.C.: Assessing ozonation research needs in water treatment, *J. Am. Wat. Works Assoc.* 82 (1990) 10, 78-88

## SUMMARY

### Oxidation by-products of the *C.I. Direct Blue 106* dye after ozonation

*P. Lesjak*<sup>1</sup>, *M. Bauman*<sup>2</sup>, *M. Poberžnik*<sup>2</sup>, *M. Kolar*<sup>3</sup>, *A. Lobnik*<sup>3</sup>

The oxidation of the often used oxazine direct dye *C.I. Direct Blue 106* (Direct Dye 106) in an aqueous solution (600 mg L<sup>-1</sup>) by ozonation was investigated. VIS spectra showed degradation of the oxazine groups in the initial Direct Dye 106 structure. The oxidation by-products, such as sulphate, nitrate, nitrite, chloride ions and phenolic compounds, were identified by MS-MS and the LC-MS analyses. After ozonation the wastewater containing the Direct Dye 106 showed no toxic characteristics, according to *Daphnia magna* test (24 h- EC50 > 75%).

**Key words:** ozone, coloured wastewater, *C.I. Direct Blue 106*, oxazine, oxidation by-products, MS-MS, LC-MS, *Daphnia magna* toxicity test

<sup>1</sup>*Gorenje d.d.*

*Velenje, Slovenia*

<sup>2</sup>*IOS, Institute for Environmental Protection and Sensors Ltd.*

*Maribor, Slovenia*

<sup>3</sup>*University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Centre of Sensor Technology*

*Maribor, Slovenia*

*e-mail: mojca.poberznik@ios.si*

*Received March 28, 2014*

### Oxidationsnebenprodukte des *C.I. Direct Blue 106* Farbstoffs nach der Ozonung

Die Oxidation der häufig verwendeten Oxazin-Farbstoffe *C.I. Direct Blue 106* (Direct Dye 106) in wässrigen Lösungen (600 mg L<sup>-1</sup>) mittels Ozon wird untersucht. VIS-Spektren zeigten Abbau der Oxazingruppen in der Ausgangsstruktur des Direktfarbstoffs 106. Oxidationsnebenprodukte, wie Sulfat, Nitrat, Nitrit, Chlorid-Ionen und Phenol-Verbindungen wurden durch MS-MS und LC-MS-Analyse identifiziert. Die Toxizitätsprüfung auf *Daphnia* nach Ozonung des Abwassers, das Direktfarbstoff 106 enthielt, hat bestätigt, dass Nebenprodukte keine toxischen Eigenschaften aufweisen