

УДК 54-163:544.4:543.42:543.427.34

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2025.78.044>

Антон ГОЛОВАТЮК, Лідія БОЙЧИШИН

КІНЕТИКА ДЕГРАДАЦІЇ АЗОБАРВНИКА BRILLIANT BLACK E151 У ЛУЖНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ЗА УЧАСТІ АМОРФНОГО СПЛАВУ $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: anton.holovatiuk@lnu.edu.ua*

Досліджено ефективність деколоризації азобарвника Brilliant Black E151 у водних розчинах за допомогою аморфних металевих сплавів (АМС) різного складу. На першому етапі з'ясовано, що лужне середовище ($\text{pH} \sim 13$) значно прискорює руйнування хромофорної системи барвника: інтенсивність поглинання при 560 нм спадає з 0,43 до 0,22 (у.о.), тоді як у нейтральних і кислих умовах падіння інтенсивності значно менше. Серед протестованих АМС найперспективнішими виявилися сплави на основі Алюмінію: АМС $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ забезпечив 95,5% деколоризації. Кінетичний аналіз продемонстрував, що реакція підпорядковується псевдопершому порядку з періодом напіврозпаду ($t_{1/2} = 27,6$ год.) SEM та EDX аналіз підтвердив наслідки проходження процесу та спектри елементного розподілу. Дослідження демонструє високий потенціал сплаву $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ як каталізатора для очищення стічних вод.

Keywords: Brilliant Black E151; деградація азобарвника; аморфний сплав на основі алюмінію; $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$; кінетичний аналіз; аналіз поверхні за допомогою SEM/EDX; очищення стічних вод.

Вступ

Вирішення екологічних проблем стає основою багатьох сучасних і давніх досліджень. Проблема забруднення навколишнього середовища стала актуальною, зокрема у сфері очищення водних ресурсів від промислових відходів. Синтетичні барвники активно застосовують у багатьох сферах виробництва: текстильне, харчове та паперове, потрапляння яких може мати токсичний вплив на гідробіотів, змінювати прозорість води, перешкоджати фотосинтезу [1–3]. Тому питання розробки ефективних та екологічно безпечних методів деколоризації барвників не втрачає своєї актуальності. Загалом пропонують чимало методів для знезараження та деколоризації стічних вод, зокрема увага приділяється металевим матеріалам, здатним генерувати активні радикали чи забезпечувати відновлення молекул барвника [3–7]. Серед них можна виділити нуль-валентне залізо, яке порівняно просте у застосуванні. Проте у класичній реакції Фентона застосування Fe^0 передбачає додавання перексиду водню (H_2O_2) та може супроводжуватися корозійним пошкодженням залізного порошку [8–18]. Для подолання цих недоліків активно вивчаються аморфні металеві сплави (АМС), що демонструють відмінні механічні,

магнітні, корозійні та каталітичні характеристики, причиною чого є хаотична атомна структура [19–24].

Загалом властивості певних аморфних металічних сплавів залежать від складу легуючих елементів, які входять у сплав [25–28]. Можна виділити кілька категорій цих сполук:

- 1) найбільш розповсюджені АМС на основі Fe, які для досягнення аморфної структури потребує додавання інших елементів, наприклад Fe–Si–B, Fe–Si–B–P. Ця категорія вирізняється досить низькою собівартістю та практично не чинить вплив на зовнішнє середовище, що є перевагою для застосування їх в очищенні води [8, 9, 25,];
- 2) сплави на основі Al демонструють вищу реакційну активність ніж попередня категорія. Це зумовлено різницею їхніх стандартних редокс-потенціалів, що є явною перевагою в процесі очищення стічних вод, зокрема в процесах деградації барвників [29].

Варто окремо зазначити про важливість легуючих елементів, завдяки яким досягається формування та стабілізація аморфної структури. Вони сприяють зменшенню дифузійної рухливості атомів та ускладнюють кристалізацію, завдяки чому досягається стан, який легко переходить у аморфну структуру під час охолодження. Крім того, залежно від обраних легуючих додатків регулюються різні властивості як каталітична активність, корозійна стійкість, магнітні властивості та електропровідність матеріалу. Наприклад, додавання рідкісноземельного елемента (Gd) до сплаву Al–Ni–Co сприяє утворенню аморфної фази, завдяки його великому атомному радіусу. Крім того, Gd позитивно впливає на термічну стабільність і каталітичні властивості [26].

Матеріали та обладнання

Під час експерименту використовували АМС, які отримали з інституту металофізики НАН України (м. Київ) серед них: $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_4$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{FeMo}_{2,5}\text{Co}_{2,5}\text{SbB}_{14}$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{82}\text{S}_2\text{B}_{16}$, $\text{FeMn}_{2,5}\text{Mo}_{2,5}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Tb}_2$. АМС отримано методом спінінгування розплаву в атмосфері гелію на мідному барабані, який обертався зі швидкістю ~ 30 м/с.

Модельним забруднювачем є барвник Brilliant Black (E151), формула якого – $\text{C}_{28}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{Na}_4\text{O}_{14}\text{S}_4$. Отримали від кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка.

Рис. 1 ілюструє хімічну структуру азобарвника. Сполука містить кілька ароматичних кілець, сульфогрупи ($-\text{SO}_3\text{Na}$), а також азогрупи ($-\text{N}=\text{N}-$), які й забезпечують кольорові властивості розчину. Саме ці хромофорні фрагменти зазнають руйнування під час деградації. Спектрофотометричний аналіз розчинів проводили під час експерименту за допомогою спектрофотометра марки Cadac-100 в межах 300–800 нм.

На підставі результатів визначення інтенсивності поглинання залежно від концентрації барвника Brilliant Black (E151) (рис. 2) побудовано градувальний графік, зображений на рис. 3.

Рис. 3 демонструє лінійну залежність оптичної густини за 560 нм від концентрації барвника. Цей максимум світлопоглинання за 560 нм характерний для головного хромофору Brilliant Black (E151). Лінійність підтверджує застосовність

закону Бугера-Ламберта-Бера та дає змогу визначати концентрацію за поглинанням.

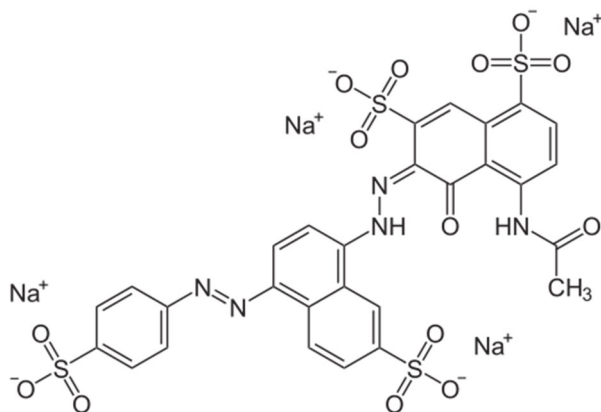


Рис. 1. Структурна формула азобарвника Brilliant Black (E151).

Fig. 1. Structural formula of Brilliant Black (E151) azo dye.

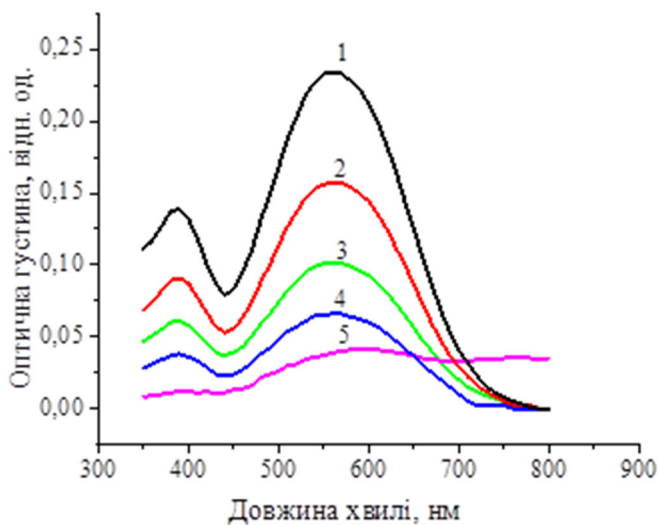


Рис. 2. Електронний спектр поглинання барвника Brilliant Black (E151) різної концентрації (моль/л): 1 – $9,09 \times 10^{-6}$; 2 – $6,36 \times 10^{-6}$; 3 – $4,55 \times 10^{-6}$; 4 – $2,73 \times 10^{-6}$; 5 – $9,1 \times 10^{-7}$.

Fig. 2. Electronic absorption spectrum of Brilliant Black (E151) dye at different concentrations (mol/L): 1 – $9,09 \times 10^{-6}$; 2 – $6,36 \times 10^{-6}$; 3 – $4,55 \times 10^{-6}$; 4 – $2,73 \times 10^{-6}$; 5 – $9,1 \times 10^{-7}$.

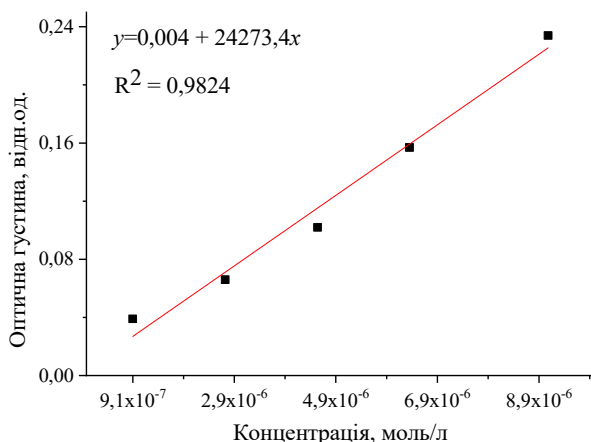


Рис. 3. Залежність світлопоглинання від концентрації азобарвника Brilliant Black (E151).

Fig. 3. Dependence of light absorption on the concentration of Brilliant Black (E151) azo dye.

Рівноважні концентрації барвника Brilliant Black (E151) в часовому інтервалі від 10 до 4320 хв у досліджуваних розчинах в присутності АМС визначали за градувальним графіком.

Якісний і кількісний склад зразків контролювали методами скануючої електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (EDX). Експериментальні роботи проводили у Центрі колективного користування науковим обладнанням «Лабораторія матеріалознавства інтерметалічних сполук», Львівського національного університету імені Івана Франка. Обладнання, яке використовували: скануючий електронний мікроскоп Tescan Vega 3 LMU, енергодисперсійний X-променевий мікроаналізатор Oxford Instruments Aztec ONE із детектором X-MaxN²⁰.

Результати та обговорення

Вплив pH на деградацію барвника Brilliant Black E151.

На початковому етапі дослідження проаналізували вплив pH середовища на стабільність барвника Brilliant Black E151. З цією метою було підготовлено три розчини: один із чистим барвником (pH = 6,8), другий – із додаванням 1М HCl (pH = 0,85), останній – з 1М KOH (pH = 13,15). Методом УФ-спектроскопії з'ясували, що інтенсивність поглинання в кислому середовищі (0,35 у.о.) дещо зменшувалася порівняно з нейтральним (0,43 у.о.), тоді як у лужному середовищі спостерігалось суттєвіше зменшення – до 0,22 (у.о.). Отож pH середовища впливає на значення інтенсивності поглинання: лужне середовище забезпечує кращі умови для перебігу процесу деколоризації, і було обране як оптимальне для проведення подальших експериментів [29].

Рис. 5 демонструє знебарвлення Brilliant Black E151 у трьох середовищах, відповідно до рис. 4. Найпомітніше знебарвлення відбувається у лужному середовищі.

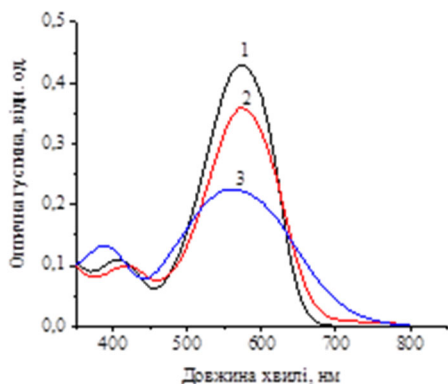


Рис. 4. Електронний спектр поглинання барвника Brilliant Black E151, при різних рН: 1 – 6,8; 2 – 0,85; 3 – 13,15.

Fig. 4. Electronic absorption spectrum of Brilliant Black E151 dye at different pH values: 1 – 6,8; 2 – 0,85; 3 – 13,15.



Рис. 5. Вплив рН середовища на деколоризацію барвника Brilliant Black E151: 1 – 6,8; 2 – 0,85; 3 – 13,15.

Fig. 5. Effect of pH on the decolorisation of Brilliant Black E151 dye: 1 – 6,8; 2 – 0,85; 3 – 13,15.

Вплив складу АМС на деградацію барвника Brilliant Black E151.

Подальші дослідження були зосереджені на вивченні взаємодії барвника з АМС однакової площі (0,72 см²). Попередньо було протестовано різні АМС і визначення їхньої здатності до деколоризації розчину барвника у лужному середовищі. Серед досліджуваних сплавів були:

$\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Tb}_2$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Dy}_4$, $\text{Fe}_{82}\text{Nb}_2\text{B}_{14}\text{Y}_2$, $\text{Fe}_{84}\text{Nb}_2\text{B}_{14}$, $\text{FeMo}_{2,5}\text{Co}_{2,5}\text{SbB}_{14}$, $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Co}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$, $\text{Fe}_{82}\text{S}_2\text{B}_{16}$, $\text{FeMn}_{2,5}\text{Mo}_{2,5}\text{Si}_6\text{B}_{14}$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4\text{Tb}_2$.

Використання АМС на основі Fe приводить до незначного зменшення інтенсивності поглинання, яке сягало в середньому 0,2 у.о. в пікових значеннях (560 нм), що свідчить про їхню недостатню каталітичну активність у лужному середовищі без додавання окисників [30].

Натомість під час проведення тих самих маніпуляцій зі сплавом $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ було зафіксовано суттєво іншу поведінку. В ході часового спектрального спостереження за розчином у присутності Al-АМС (діапазон 300–800 нм, від 10 хвилин до 3 діб) було виявлено дві основні області змін інтенсивності поглинання. У ділянці за 560–570 нм, спостерігалася поступове зменшення інтенсивності піка в часі. Перші 240 хвилин продемонстрували зниження з 0,226 у.о. до 0,208 у.о., а через 1440 хв (24 години) інтенсивність становила 0,113 у.о., через 3 доби – 0,015 у.о., що візуально відповідало повному знебарвленню розчину, що підтверджує ефективність деградації хромофорної структури барвника. У ділянці за 390 нм спостерігалася дещо інша кінетика. Протягом перших 4 годин (240 хв) спостерігалася зростання інтенсивності поглинання: з 0,138 у.о. до 0,155 у.о. Це може свідчити про появу проміжних продуктів, які мають вищий коефіцієнт поглинання в цьому діапазоні.

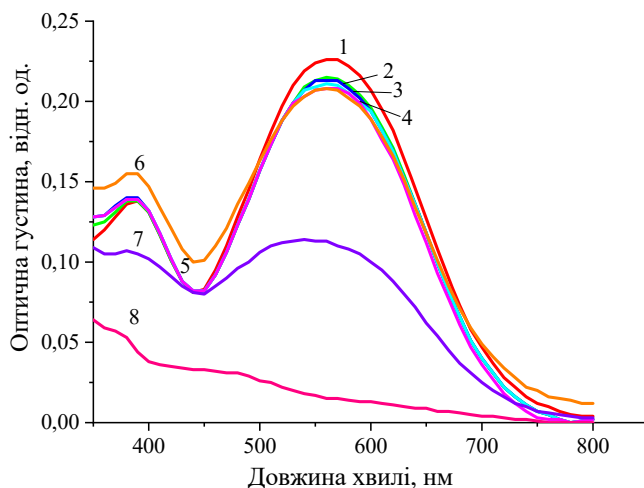


Рис. 6. Часова зміна (хв) електронного спектра поглинання барвника Brilliant Black E151 за участі AMC $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (хв):

1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 60; 5 – 90; 6 – 240; 7 – 1440; 8 – 4320.

Fig. 6. Time change (min) of the electronic absorption spectrum of Brilliant Black E151 dye with the participation of AMA $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (min):

1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 60; 5 – 90; 6 – 240; 7 – 1440; 8 – 4320.

Ці речовини, ймовірно, є продуктами часткового руйнування азогруп або ароматичних кілець молекули барвника. Поява таких структур у спектрі засвідчує багатостадійність процесу деградації, де первинне розщеплення створює нові хромоформні сполуки, здатні частково поглинати світло. Після цього пікового значення інтенсивності 0,155 у.о. (390 нм) спостерігається стабільне зниження (0,148 у.о. на 1440хв, 0,044 у.о. на 4320 хв), що свідчить про подальше руйнування цих проміжних структур.

Важливо виокремити перевагу сплаву $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$, процес деколоризації відбувається без додавання H_2O_2 , на відміну від аморфних сплавів на основі заліза, що використовувалися на етапі тестування [12–17].



Рис. 7. Забарвлення розчину до (а) та після (б) контакту з AMC $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$.

Fig. 7. Colour of the solution before (a) and after (b) contact with AMS $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$.

Рис. 7 ілюструє візуальні зміни кольору розчину до та після контакту з АМС $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ протягом 4320 хв (72 год). Як з'ясовано, після довготривалої реакції розчин практично безбарвний — це підтвердження високої ефективності знебарвлення (понад 95,5%) [11, 15, 30].

Кінетичний аналіз деградації Brilliant Black E151 у лужному розчині в присутності АМС $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$.

Для дослідження деградації барвника Brilliant Black E151 виконали спектрофотометричний моніторинг зразків упродовж 72 год за $\text{pH}=13$ у присутності аморфного металевого сплаву $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ та, використовуючи градувальний графік, визначено зміну концентрації барвника у розчині зі збільшенням часу контакту з АМС (табл. 1).

Таблиця 1.

Часова залежність інтенсивності поглинання за $\lambda=560$ нм від часу контакту АМС з розчином барвника

Table 1.

Time dependence of absorption intensity at $\lambda=560$ nm on the contact time of AMA with the dye solution

Час, хв	10	20	30	60	90	240	1440	4320
D, у. о.	0,226	0,215	0,213	0,211	0,208	0,208	0,113	0,015
$C \times 10^{-6}$, моль/л	8,81	8,42	8,35	8,24	8,17	8,16	4,90	0,45

Вибір кінетичної моделі.

Для кількісної оцінки швидкості деградації використали модель псевдопершого порядку, що описується рівнянням:

$$\ln(C_t) = \ln(C_0) - k_{obs} \cdot t$$

де C_t – концентрація барвника у момент часу t ; C_0 – початкова концентрація; k_{obs} – спостережувана константа швидкості.

Такий підхід доречний, коли один із реагентів (у нашому випадку – активна поверхня АМС) наявний у надлишку або його концентрація залишається практично сталою протягом реакції [10].

Лінійна залежність $\ln(C_t)$ від часу в межах 20–90 хв (рис. 8) свідчить про те, що швидкість деградації прямо пропорційна поточній концентрації барвника.

З цієї ділянки обчислено період напіврозпаду:

$$t_{1/2} = \ln(2)/k_{obs} = 27,6 \text{ год.}$$

Варто зазначити, що процес деколоризації Brilliant Black E151 в присутності АМС описується реакцією псевдопершого порядку, тобто це спрощене кінетичне наближення, яке застосовується у гетерогенних або каталітичних реакціях, де концентрація одного з реагентів не змінюється в часі (часто – через надлишок або фіксацію в іншій фазі). У нашому випадку – активний центр є на поверхні АМС і стабільний протягом першого етапу реакції.

Отже, модель псевдопершого порядку адекватно описує процес, що підтверджується високою лінійністю залежності $\ln(C_t)$ від часу, типовою для систем з фіксованою каталізуючою поверхнею [11]. Аналіз кінетичних даних (рис. 8)

допоміг з'ясувати, що реакція відповідає кінетиці псевдопершого порядку, що підтверджується лінійністю графіка $\ln(C_t) = f(t)$ у проміжку часу 20–90 хв. З отриманих даних обчислено період напіврозпаду реакції, який становить $t_{1/2} = 27,6$ год, що узгоджується з літературними даними щодо подібних систем на основі алюмінію [30] та нашими візуальними спостереженнями.

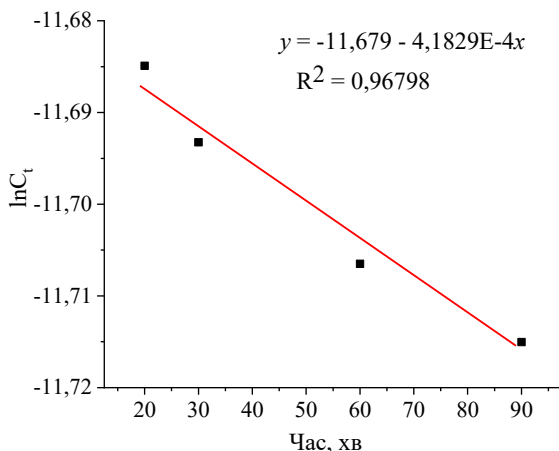


Рис. 8. Залежність псевдопершого порядку реакції деградації барвника Brilliant Black E151 у часі за участі АМС $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$.

Fig. 8. Dependence of the pseudo-first-order reaction of Brilliant Black E151 dye degradation over time with the participation of AMA $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$.

Дослідження методом скануючої електронної мікроскопії та X-променевого енергодисперсійного аналізу

Для підтвердження участі АМС у процесах деградації було проведено СЕМ та EDX-аналіз поверхні зразків до і після реакції (рис. 9–10). До реакції поверхня характеризувалася рівномірним розподілом елементів (Al, Gd, Ni, Co) та відсутністю кисню. В табл. 2 наведено зміну елементного складу поверхні АМС після 90 та 4320 хв. Як підтверджують результати елементного складу АМС після 90 хв контакту АМС з розчином барвника, відбувається незначна зміна концентрації складових АМС.

Після 72-годинного контакту з лужним розчином барвника спектральна картина значно змінюється. Після реакції виявлено суттєве зниження вмісту алюмінію (від 86,1 ат.% до 7,9 ат.%), зростання вмісту кисню (до 45,9 ат.%) і поява вуглецю (19,7 ат.%), інші компоненти (Gd, Ni, Co) змінюються менше. Карти елементів демонструють майже суцільну кисневу плівку, що повторює рельєф поверхні.

Такі зміни свідчать про утворення оксидно-вуглецевої плівки на поверхні та участь Al у редокс-процесах деградації [23, 26]. Це свідчить про те, що Al активно бере участь у реакції – він окиснюється і витрачається.

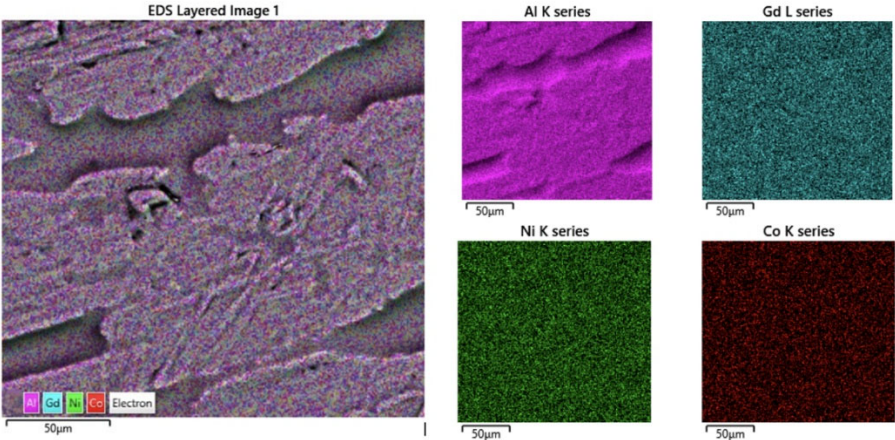


Рис. 9. CEM – зображення з елементним розподілом на поверхні АМС $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ до реакції.
Fig. 9. SEM image showing elemental distribution on the surface of $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ AMA before reaction.

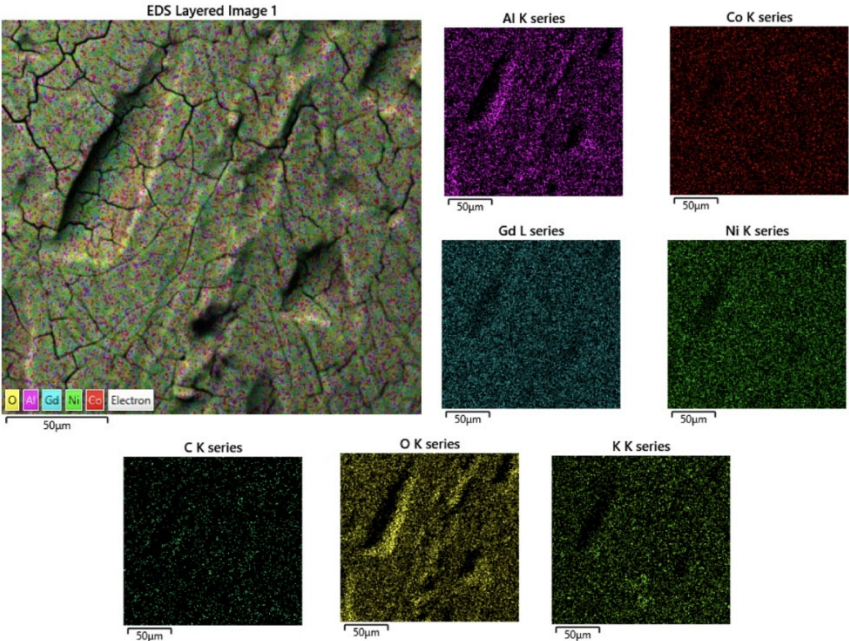


Рис. 10. CEM – зображення з елементним розподілом на поверхні АМС $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ після реакції 4320 хв (72 год).
Fig. 10. SEM image showing elemental distribution on the surface of $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ AMA after 4320 min (72 hours) of reaction.

Таблиця 2.

Елементний склад АМС ($\pm 0,5 \text{ ат. \%}$) визначений методом ЕДХ до та після реакції

Table 2.

Elemental composition of AMA ($\pm 0.5 \text{ at. \%}$) determined by EDX before and after the reaction

Елемент	Al	Ni	Co	Gd	C	O
До реакції (ат. %)	86,1	6,2	2,1	5,6	–	–
Після 90 хв реакції (ат. %)	81,3	7,2	2,5	6,1	1,7	1,2
Після 4320 хв реакції (ат. %)	7,9	9,4	3,2	8,5	19,7	46,0

Тому виникає питання чи доречно називати реакцію псевдопершого порядку? Формально – ні, якщо дотримуватися суворого визначення: у реакції псевдопершого порядку один реагент наявний у великому надлишку і його концентрація впродовж реакції не змінюється (або змінюється несуттєво). Але у хімічній кінетиці допустиме наближення, якщо зміна концентрації Al істотна лише після певного часу (наприклад, після 90 хв) або у початковому часовому діапазоні (20–90 хв), який і було використано для побудови кінетичної прямої (рис. 7), вміст Al ще не знижується настільки критично, тобто він діє як квазіреагент у надлишку.

Отже, з'ясовано, що на початковій стадії (до 90 хв) деградація барвника підпорядковується псевдопершому порядку, що характерно для систем із фіксованою, надлишковою каталітичною фазою. На пізніших етапах (240–4320 хв) поведінка системи змінюється і ліпше описується моделлю другого порядку, що узгоджується зі зменшенням вмісту Al, виявленим методом EDX. Отже, кінетика процесу є змінною у часі і потребує використання комбінованого підходу для коректного опису повного циклу деградації.

Порівняння з моделлю другого порядку продемонструвало, що на інтервалі 240–1440 хв реакція ліпше описується саме цією моделлю, що свідчить про зміну механізму деградації – з хімічного контролю на контроль, обмежений доступністю активних центрів або дифузією. Отже, деградація азобарвника E151 у присутності сплаву $\text{Al}_{18}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ є гетерогенно-каталітичним процесом зі змінною кінетикою. Висока початкова активність алюмінію забезпечує швидкий початок реакції, а залишкові компоненти (Co, Ni, Gd) утворюють електропровідні центри, які підтримують каталіз на пізніших етапах.

Отримані результати можуть бути корисними для створення екологічно безпечних систем очищення води від синтетичних барвників без використання перекису водню. У подальшому планується оптимізація форми та площі активної поверхні АМС, а також дослідження впливу температури на швидкість реакції для практичного впровадження в технології очищення стічних вод.

Висновки

Проведене дослідження підтвердило високу ефективність аморфного металевого сплаву $\text{Al}_{18}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ у процесі деградації азобарвника Brilliant Black E151 у лужному середовищі. З'ясовано, що максимальна швидкість деколоризації досягається за умов $\text{pH} \approx 13$, де інтенсивність поглинання головного максимуму за 560 нм знижується з 0,226 до 0,015 у.о. протягом 72 годин, що відповідає 95,5% знебарвлення. Порівняння з іншими аморфними металевими сплавами, зокрема на

основі Fe, виявило значно нижчу їхню активність у лужному середовищі без додавання окисників.

УФ-спектроскопічний аналіз у динаміці засвідчив наявність двох ключових піків: 560 нм, що поступово зникає, та 390 нм, який на початку зростає, а згодом зменшується. Це свідчить про послідовне руйнування хромофornoї системи барвника з утворенням проміжних продуктів із вищим коефіцієнтом поглинання в короткохвильовій області. Спостереження свідчать про багатостадійність деградації, що охоплює розрив азогруп і руйнування ароматичних ядер.

Кінетичний аналіз продемонстрував, що на початковій стадії (20–90 хв) деградація може бути задовільно описана моделлю псевдопершого порядку ($t_{1/2} = 27,6$ год). Проте SEM/EDX-аналіз поверхні сплаву виявив поступове виснаження алюмінію – від 86,1 ат.% до 7,9 ат.% після 4320 хв – і формування окисно-вуглецевої плівки. Це свідчить про активну участь Al як головного редукуючого компонента та зумовлює необхідність відмови від псевдопершого порядку на пізніших етапах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 717. P. 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.
2. Dutta S., Adhikary S., Bhattacharyae S., al. Contamination of textile dyes in aquatic environment: Adverse impacts on aquatic ecosystem and human health, and its management using bioremediation. *J. Environ. Manage.* 2024. Vol. 353. P. 120103. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.120103>.
3. Saxena S., Raja A.S.M. Natural dyes: Sources, chemistry, application and sustainability issues. In: *Natural Dyes*. Springer, Singapore, 2014. P. 37–80. https://doi.org/10.1007/978-981-287-065-0_2.
4. B. dos Santos, F. J. Cervantes, J. B. van Lier. Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. *Bioresour. Technol.* 2007. Vol. 98(12). P. 2369–2385. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.11.013>.
5. Muruganandham M., Swaminathan M. Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process. *Dyes Pigm.* 2004. Vol. 62(3). P. 269–275. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.12.006>.
6. Schlichter S., Sapag K. et al. Metal-based mesoporous materials and their application as catalysts for the degradation of methyl orange azo dye. *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. Vol. 5(5). P. 5207–5214. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.039>.
7. Chen Y., Chen F., Li L. et al. Progress and prospects of Mg-based amorphous alloys in azo dye wastewater treatment. *J. Magnes. Alloys.* Vol. 12(3). P. 873–889. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2024.02.010>.
8. Li H.X., Lu Z.C., Wang S.L. et al. Fe-based bulk metallic glasses: Glass formation, fabrication, properties and applications. *Prog. Mater. Sci.* Vol. 103. P. 235–318. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.01.003>.
9. Zhang Ch., Zhang H., Manqi Lv., Hu Zh. et al. Decolorization of azo dye solution by Fe–Mo–Si–B amorphous alloy. *J. Non-Cryst. Solids.* Vol. 356(33–34). P. 1703–1706. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2010.06.019>.

10. Zhang Ch., Zhu Zh., Zhang H., Hu Zh. *et al.* Rapid decolorization of Acid Orange II aqueous solution by amorphous zero-valent iron. *J. Environ. Sci.* 2012. Vol. 24(6). P. 1021–1026. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(11\)60894-2](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(11)60894-2).
11. Wang X., Pan Ye, Zhu Z., Wu J. *et al.* Efficient degradation of rhodamine B using Fe-based metallic glass catalyst by Fenton-like process. *Chemosphere.* 2014. Vol. 117. P. 638–644. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.055>.
12. Dutta K., Mukhopadhyay S., Bhattacharjee S., Chaudhuri B. Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *J. Hazard. Mater.* 2001. Vol. B84. P. 57–71. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00202-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00202-3).
13. Pei L., Zhang X, Yuan Z. *et al.* Application of Fe-based amorphous alloy in industrial wastewater treatment: A review. *J. Renew. Mater.* 2022. Vol. 10(4). P. 969–991. <https://doi.org/10.32604/jrm.2022.017617>.
14. Hou M.-F., Liao L., Zhang W.-D. *et al.* Degradation of rhodamine B by Fe (0)-based Fenton process with H₂O₂. *Chemosphere.* 2011. Vol. 83(9). P. 1279–1283. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.03.005>.
15. Xie S., Huang P., Kruzic J.J. *et al.* A highly efficient degradation mechanism of methyl orange using Fe-based metallic glass powders. *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 21947. <https://doi.org/10.1038/srep21947>.
16. Jia Z., Kang J., Zhang W.C., *et al.* Surface aging behaviour of Fe-based amorphous alloys as catalysts during heterogeneous photo Fenton-like process for water treatment. *Appl. Catal. B: Environ.* 2017. Vol. 204(5). P. 537–547. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.12.001>.
17. Fan J., Guo Ya., Wang Ji. *et al.* Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 166(2–3). P. 904–910. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.091>.
18. Wang J.-Q., Liu Ya.-H., Chen M.-W. *et al.* Advanced Functional Materials. Rapid degradation of azo dye by Fe-based metallic glass powder. *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22(12). P. 2567–2570. <https://doi.org/10.1002/adfm.201103015>.
19. Katona T., Molnar A. Amorphous alloy catalysis. *J. Catal.* 1995. Vol. 153(2). P. 333–343. <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1134>.
20. Zhang L.-Ch., Jia Zh., Lyu F., *et al.* A review of catalytic performance of metallic glasses in wastewater treatment: Recent progress and prospects. *Prog. Mater. Sci.* 2019. Vol. 105. P. 100576. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100576>.
21. Inoue A., Takeuchi A. Recent development and application products of bulk glassy alloys. *Acta Mater.* 2011. Vol. 59(6). P. 2243–2267. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.027>.
22. Ashby M.F., Greer A.L. Metallic glasses as structural materials. *Scr. Mater.* 2006. Vol. 54(3). P. 321–326. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.09.051>.
23. Li J., Mianyu B., Yanmao D., *et al.* Processing, production and anticorrosion behavior of metallic glasses: A critical review. *J. Non-Cryst. Solids.* 2023. Vol. 609. P. 122355. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2023.122355>.
24. Gu X., Zheng Yu., Zhong Sh. *et al.* Corrosion of, and cellular responses to Mg–Zn–Ca bulk metallic glasses. *Biomaterials.* 2010. Vol. 31(6). P. 1093–1103. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.11.015>.
25. Zhang Ch., Zhu Zh., Zhang H., *et al.* Effects of cobalt content on the decolorization properties of Fe–Si–B amorphous alloys. *Results Phys.* 2018. Vol. 10. P. 1–4. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.02.042>.
26. Li Z., Zhang W., Peng M., He W., *et al.* Corrosion and wear mechanisms of rare earth (Gd, Sc, Y)-doped Zr-based amorphous alloys. *J. Mater. Res. Technol.* 2024. Vol. 33. P. 4699–4712. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.10.162>.

27. Zhang C., Zhu Zh., Zhang H., et al. Effects of the addition of Co, Ni or Cr on the decolorization properties of Fe–Si–B amorphous alloys. *J. Phys. Chem. Solids*. 2017. Vol. 110. P. 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.06.010>.
28. Shi J., Ni B., Zhang Ji. et al. Effect of Ni addition on catalytic performance of Fe₈Si₅B₂P₃Nb₂Cu₁ amorphous alloys for degrading methylene blue dyes. *Metals*. 2019. Vol. 9(3). P. 341. <https://doi.org/10.3390/met9030341>.
29. Wang P., Wang Ju.-Q., Li H. et al. Fast decolorization of azo dyes in both alkaline and acidic solutions by Al-based metallic glasses. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 701(15). P. 759–767. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.168>.
30. Sukhotin A.M., Kartashova K.M. The passivity of iron in acid and alkaline solutions. *Corros. Sci.* 1965. Vol. 5(5). P. 393–407. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(65\)90560-3](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(65)90560-3).

SUMMARY

Anton HOLOVATIUK, Lidiya BOICHYSHYN

KINETICS OF DEGRADATION OF AZO DYE BRILLIANT BLACK E151 IN ALKALINE MEDIUM WITH THE PARTICIPATION OF AMORPHOUS ALLOY Al₈₆Ni₆Co₂Gd₆

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: anton.holovatiuk@lnu.edu.ua*

The present study elucidates the kinetics and mechanism of alkaline degradation of the azo dye Brilliant Black E151 in the presence of a series of amorphous metallic alloys (AMCs), with particular emphasis on the alloy Al₈₆Ni₆Co₂Gd₆. Batch experiments were carried out in aqueous solution at pH ≈ 13, a condition that was found to accelerate chromophore destruction far more efficiently than neutral or acidic media. UV-vis spectroscopy revealed a rapid decline of the principal absorption band at 560 nm – from 0.43 to 0.22 a.u. – within the first hour, whereas the same band decreased only marginally under neutral or acidic conditions.

Among more than a dozen tested AMCs, Al₈₆Ni₆Co₂Gd₆ emerged as the most active material, achieving 95.5 % decolorization after 72 h without the need for external oxidants such as H₂O₂. Time-resolved UV-vis spectra indicated two distinct kinetic domains. In the short-time interval (20–90 min) the reaction followed apparent pseudo-first-order kinetics with a half-life $t_{1/2} = 27.6$ h, consistent with a fixed, catalyst-rich phase in large excess. A transient increase and subsequent decay of the 390 nm band pointed to the formation of phenolic and amino-substituted azobenzene intermediates. At longer times (240–4320 min) the rate law shifted toward second order, reflecting progressive depletion of reactive aluminium sites and increasing diffusion control.

Scanning-electron microscopy combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy provided complementary evidence for the proposed mechanism. After 72 h contact with dye solution, the alloy surface exhibited a porous oxide–carbon film; aluminium content dropped from 86.1 at % to 7.9 at %, while oxygen and carbon rose to 45.9 and 19.7 at %, respectively. In contrast, Ni, Co and Gd were largely retained in the near-surface region, where they are thought to promote micro-galvanic interactions that sustain catalytic activity once aluminium is partially exhausted.

The study demonstrates that Al-based AMCs, and Al₈₆Ni₆Co₂Gd₆ in particular, can serve as highly effective, peroxide-free catalysts for the removal of recalcitrant azo dyes from wastewater. The findings highlight the dual role of aluminium as a sacrificial reductant and scaffold for a mixed oxide layer, while the remaining transition and rare-earth elements stabilise and extend catalytic performance. Future work will focus on optimizing alloy surface area and evaluating temperature effects to pave the way for scalable, environmentally benign treatment technologies.

Keywords: Brilliant Black E151; azo dye degradation; aluminium-based amorphous alloy; Al₈₆Ni₆Co₂Gd₆; kinetic analysis; SEM/EDX surface analysis; wastewater treatment.

Стаття надійшла: 14.07.2025.

Після доопрацювання: 15.08.2025.

Прийнята до друку: 26.09.2025.