



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU
I ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



Ispitivanje mogućnosti modifikacije i katalitičkog potencijala industrijskih otpadnih ostataka u Fenton-procesu uklanjanja boje

- DOKTORSKA DISERTACIJA -

Mentor:

Prof. dr Milena
Bečelić-Tomin

Kandidat:

MSc Aleksandra
Kulić Mandić

Novi Sad, 2022. godine

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА¹

Врста рада:	Докторска дисертација
Име и презиме аутора:	Александра Кулић Мандић
Ментор (титула, име, презиме, звање, институција)	др Милена Бечелић-Томин, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет
Наслов рада:	Испитивање могућности модификације и каталитичког потенцијала индустријских отпадних остатака у Фентон-процесу уклањања боје
Језик публикације (писмо):	Српски (латиница)
Физички опис рада:	Унети број: Страница 197 Поглавља 6 Референци 266 Табела 17 Слика 66 Графикона 0 Прилога 1
Научна област:	Заштита животне средине
Ужа научна област (научна дисциплина):	Заштита животне средине
Кључне речи / предметна одредница:	Хетерогени Фентон-процес; Отпад; Сојине љуспице; Папирни муљ; Црвени муљ; Филтерски песак; Fe-катализатор; Индустријска симбиоза; Деградација; Reactive Blue 4.
Резиме на језику рада:	Циљ ове дисертације је испитивање каталитичког потенцијала различитих индустријских, отпадних остатака (сојине љуспице, папирни муљ, црвени муљ и филтерски песак) у хетерогеном Фентон-процесу уклањања боје. Извршене су две врсте модификације почетних материјала, у зависности од структуре и иницијалног садржаја Fe, и то

¹ Аутор докторске дисертације потписао је и приложио следеће Обрасце:

5б – Изјава о ауторству;

5в – Изјава о истоветности штампане и електронске верзије и о личним подацима;

5г – Изјава о коришћењу.

Ове Изјаве се чувају на факултету у штампаном и електронском облику и не кориче се са тезом.

импрегнација јонима Fe(III) и термички третман. Спроведена је детаљна карактеризација почетних материјала и припремљених катализатора, затим су одређени оптимални услови хетерогене Фентонове реакције применом методе одзивних површина, као и евалуација деградације модел полутанта (Reactive Blue 4 боје).

Ултразвуком потпомогнута импрегнација отпадних сојиних љуспица и папирног муља је допринела инкорпорацији Fe у структуру носача, а калцинација катализатора при температури од 350°C је довела до деградације присутне целулозе код оба материјала. Стога, хемијска модификација је резултовала катализаторима повећане специфичне површине, мезопорозности и конвертованих јона Fe у кристале хематита. Њиховом применом у оксидационом процесу примећен је пораст ефикасности обезбојавања (85,7 и 96,7%, редом), док је ~66% RB4 боје минерализовано. Стабилност ових катализатора је била на задовољавајућем нивоу, где је папирни муљ издвојен као супериоран представник стабилног катализатора у киселој средини (излужено је свега 0,002 mg Fe/l). Ниска токсичност ефлуента (~20%) је испитана кроз тест инхибиције раста *Vibrio fischeri* бактерија. Такође, поновна употреба импрегнисаних отпадних остатака указала је на благо смањење активности (~11%), што се може санирати регенерацијом катализатора.

Отпадни црвени муљ и филтерски песак су термички третирани (550°C) због познатог присуства Fe на њиховим површинама. Карактеризацијом је примећена значајна разлика међу њима, где је црвени муљ био сачињен од ситних, мезопорозних честица, са кристалима хематита, а филтерски песак је имао крупнију гранулацију и значајно виши садржај Mn у односу на Fe што је вероватно условило његову семи-кристалну структуру. Међу њима, отпадни црвени муљ се показао активним у хетерогеном Фентон-процесу, са ефикасношћу обезбојавања од 90,1%, и стабилним у погледу излуженог Fe (0,22 mg/l). Међутим, примећено је и присуство Al у концентрацијама блиским дозвољеним граничним вредностима (~3 mg/l), што је вероватно допринело повишеној инхибицији раста *Vibrio fischeri* бактерија (~35%). Са друге стране, применом отпадног филтерског песка у оксидационом третману постигнуто је умерено обезбојавање воденог раствора RB4 боје, уз знатно више излуживање Fe и додатног Mn у водену фазу. Дато секундарно загађење је допринело израженој токсичности ефлуента (73%), те се не предлаже његова даља примена у Фентон-процесу.

Поред одабраних отпадних остатака, испитана је и модификација и примена комерцијално доступних материјала – Na-бентонита и Fe(III)-оксида. Сметитна глина је импрегнисана јонима Fe(III), где се показала

	<p>стабилном током калцинације. Припремљен мезопорозни катализатор је био веома активан у деградацији RB4 боје (94,0%) уз ниско излуживање Fe, где је удео сорпције био ~10%. Са друге стране, Fe₂O₃ је показао незавидну активност (испод 20%), што је вероватно проузроковано веома ниском специфичном површином (најмања међу свим испитиваним катализаторима).</p> <p>На основу резултата ове дисертације, издвајају се отпадни папирни и црвени муљ као два представника активних катализатора хетерогене Фентонове реакције. Отпадни папирни муљ након ултразвуком унапређене импрегнације је веома стабилан катализатор, а његова активност је потпомогнута и симултаним одвијањем сорпционих реакција. Црвени муљ, такође, има потенцијал за примену у оксидационом третману, с тим што је неопходно праћење стабилности, уз посебан осврт на излуживање Al, али и осталих присутних елемената у његовој структури. Тако би се обезбедило безбедно и ефикасно искоришћење индустријског отпада.</p>
Датум прихватања теме од стране надлежног већа:	28.05.2020.
Датум одбране: (Попуњава одговарајућа служба)	
Чланови комисије: (титула, име, презиме, звање, институција)	<p>Председник: др Божо Далмација, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет</p> <p>Члан: др Миљана Прица, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Факултет техничких наука</p> <p>Члан: др Марина Шћибан, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет</p> <p>Члан: др Ђурђа Керкез, ванредни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет</p> <p>Члан (ментор): др Милена Бечелић-Томин, редовни професор, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет</p>
Напомена:	-

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES**

KEY WORD DOCUMENTATION²

Document type:	Doctoral dissertation
Author:	Aleksandra Kulić Mandić
Supervisor (title, first name, last name, position, institution)	dr Milena Bečelić-Tomin, Full professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad
Thesis title:	Investigation of modification possibilities and catalytic potential of industrial waste residues in Fenton process of dye removal
Language of text (script):	Serbian language (latin)
Physical description:	Number of: Pages 197 Chapters 6 References 266 Tables 17 Illustrations 66 Graphs 0 Appendices 1
Scientific field:	Environmental protection
Scientific subfield (scientific discipline):	Environmental protection
Subject, Key words:	Heterogeneous Fenton process; Waste; Soybean hulls; Paper mill sludge; Red mud; Filter sand; Fe-catalyst; Industrial symbiosis; Degradation; Reactive Blue 4.
Abstract in English language:	The aim of this dissertation is to investigate the catalytic potential of various industrial waste residues (soybean hulls, paper mill sludge, red mud and filter sand) in the heterogeneous Fenton process of dye removal. Two types of modification of the initial materials were performed, depending on the structure and initial Fe content, namely impregnation with Fe (III) ions and thermal treatment. Detailed characterization of waste residues and prepared catalysts was performed, then the optimal conditions of

² The author of doctoral dissertation has signed the following Statements:

56 – Statement on the authority,

5B – Statement that the printed and e-version of doctoral dissertation are identical and about personal data,

5r – Statement on copyright licenses.

The paper and e-versions of Statements are held at the faculty and are not included into the printed thesis.

the heterogeneous Fenton reaction were determined using the response surface methodology, as well as the evaluation of model pollutant (Reactive Blue 4 dye) degradation.

Ultrasound assisted impregnation of waste soybean hulls and paper mill sludge contributed to the incorporation of Fe into the carrier structure, and the calcination of catalysts at 350°C led to the degradation of cellulose present in both materials. Therefore, the chemical modification resulted in catalysts with increased specific surface area, mesoporosity and converted Fe ions to hematite crystals. Their application in the oxidation process showed an increase in decolorization efficiency (85.7 and 96.7%, respectively), while ~66% of RB4 dye was mineralized. The stability of these catalysts was at a satisfactory level, where paper sludge was isolated as a superior representative of a stable catalyst in an acidic medium (only 0.002 mg Fe/L was leached). The toxicity of the effluent was also examined, through the test of *Vibrio fischeri* bacteria growth inhibition, which was low (~20%). Also, the reuse of impregnated waste residues indicated a slight decrease in activity (~ 11%), which can be remedied by catalyst regeneration.

Waste red mud and filter sand were thermally treated (550°C) due to the known presence of Fe on their surfaces. The characterization showed a significant difference between them, where the red mud, was composed of small, mesoporous particles with hematite crystals, while the filter sand had a larger granulation and significantly higher Mn content compared to Fe, which probably conditioned its semi-crystalline structure. Among them, waste red mud proved to be active in the heterogeneous Fenton process, with a decolorization efficiency of 90.1%, and stable in terms of leached Fe (0.22 mg/L). However, the presence of Al was also observed in concentrations close to the permitted limit values (~3 mg/L), which probably contributed to the increase in the inhibition of *Vibrio fischeri* bacterial growth (~35%). On the other hand, with application of waste filter sand in the oxidation treatment moderate discoloration of the aqueous solution of RB4 dye was achieved, with significantly higher leaching of Fe and additional Mn into the aqueous phase. The given secondary pollution contributed to the pronounced toxicity of the effluent (73%), and its further application in the Fenton process is not proposed.

In addition to selected waste residues, the modification and application of commercially available materials (Na-bentonite and Fe(III)-oxide) were investigated. Smectite clay was impregnated with Fe (III) ions, where it proved to be stable during calcination. The prepared mesoporous catalyst was very active in the degradation of RB4 dye (94.0%) with low Fe leaching, where the sorption fraction was ~10%. On the other hand, Fe₂O₃ showed unenviable activity (below 20%), which is probably caused by a very low specific surface area (the lowest among all tested catalysts).

	Based on the results of this dissertation, waste paper mill sludge and red mud are singled out as two representatives of active catalysts for the heterogeneous Fenton reaction. Waste paper mill sludge after ultrasonic impregnation is a very stable catalyst, and its activity is supported by the simultaneous occurrence of sorption reactions. Red mud also has the potential for application in oxidative treatment, but it is necessary to monitor its stability, with special reference to the leaching of Al, and also other elements present in its structure. This would ensure the safe and efficient use of industrial waste.
Accepted on Scientific Board on:	28.05.2020.
Defended: (Filled by the faculty service)	
Thesis Defend Board: (title, first name, last name, position, institution)	<p>President: Dr. Božo Dalmacija, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Sciences</p> <p>Member: Dr. Miljana Prica, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences</p> <p>Member: Dr. Marina Šćiban, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Technology</p> <p>Member: Dr. Đurđa Kerkez, Associate Professor, University of Novi Sad, Faculty of Sciences</p> <p>Member (mentor): Dr. Milena Bečelić-Tomin, Full Professor, University of Novi Sad, Faculty of Sciences</p>
Note:	-

Zahvalnica

Doktorska disertacija je rezultat istraživanja sprovedenih na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Novom Sadu.

Iskreno se zahvaljujem mentorki prof. dr Mileni Bečelić-Tomin na nesebičnom deljenju znanja, strpljenju, posvećenosti, dostupnosti i podršci. Hvala Vam na ukazanom poverenju.

Veliku zahvalnost dugujem dr Đurđi Kerkez na podršci u učenju i napredovanju, ali i na ukazanom poverenju i prilici da budem deo istraživačkog tima WasteWaterForce projekta.

Srdačno se zahvaljujem članovima komisije, profesorima sa Katedre, kolegama i studentima koji su doprineli stvaranju ovog rada.

Na mogućnosti i pomoći oko analiza na različitim instrumentima, iskreno se zahvaljujem kolegama sa Instituta Biosens, dr Goranu Kitiću i dr Jovani Stanojev (SEM/EDS), zatim i kolegama sa Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, prof. dr Srđanu Rakiću (XRD), dr Berti Barta Holló (TG/DTA), dr Branku Kordiću (FTIR), dr Mileni Rašeti za pomoć oko RSC% testa. Hvala Vam!

Mojim drugarima, saborcima, Nini, Marku, Tamari, Minji, Jasmini, Maji, Nataši hvala na slušanju, razumevanju, putovanjima i druženju. Neka sila bude s vama!

Posebnu zahvalnost dugujem porodici Mandić, Slavici, Borislavu i Mariji na bezuslovnom razumevanju i podršci.

Mojoj porodici, Zoranu, Branki, Bojani, Dušanu i Filipu, za svu pažnju ovog sveta, motivaciji, energiji, ljubavi i podršci... HVALA!

Aleksandra

LISTA SKRAĆENICA

Skraćenica	Naziv na engleskom jeziku	Naziv na srpskom jeziku
AMDIS	A utomated M ass Spectral D econvolution and I dentification S ystem	Automatizovani softver za identifikaciju jedinjenja
ANOVA	A nalysis of V ariance	Analiza varijanse
AOPs	A dvanced O xidation P rocesses	Unapređeni oksidacioni procesi
APR	A verage P ore R adius	Srednji radijus pora
ASTM	A merican S ociety for T esting and M aterials	Američko društvo za testiranje i materijale
BAT	B est A vailable T echniques	Najbolje dostupne tehnike
BET	B runauer- E mmett- T eller model	-
BJH	B arrett- J oyner- H alenda model	-
BPK	B iochemical O xigen D emand	B iohemijska P otrošnja K iseonika
BREF	R eference D ocument on B est A vailable T echniques	Referentni dokument najboljih dostupnih tehnika
C.E.C.	C ationic E xchange C apacity	Kapacitet katjonske izmene
CCD	C entral C omposite D esign	Centralni kompozitni dizajn
COD	C ystallography O pen D atabase	Otvorena baza podataka o kristalografiji
DI	D eionised W ater	Dejonizovana voda
DRS	D econvolution R eporting S oftware	Softver za dekonvoluciju
EC	E uropean C ommission	Evropska komisija
EPA	E nvironmental P rotection A gency	Agencija za zaštitu životne sredine

Skraćenica	Naziv na engleskom jeziku	Naziv na srpskom jeziku
EU	E uropean U nion	Evropska Unija
FTIR	F ourier T ransform I nfrared S pectroscopy	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom
GC-MS	G as C hromatography- M ass S pectrometry	Gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom
HK	H orvath- K awazoe model	-
HPK	Chemical Oxigen Demand	H emijska P otrošnja K iseonika
ICP-MS	I nductively C oupled P lasma- M ass S pectrometry	Indukovana kuplovana plazma sa masenom spektrometrijom
ISO	I nternational O rganization for S tandardization	Internacionalna organizacija za standardizaciju
JCPDS	J oint C ommitte on P owder D iffraction S tandards	Zajednički odbor za standarde difrakcije praha
LCA	L ife C ycle A ssessment	Procena životnog ciklusa
Na-B	N a- B entonite	Na-bentonit
NIST	N ational I nstitute of S tandards and T echnology	Baza podataka Nacionalnog Instituta za standarde i tehnologiju
OFAT	O ne- F actor- A t-a- T ime	Jedan-po-jedan-faktor
\cdot OH	Hydroxyl radical	Hidroksilni radikal
\cdot OOH	Hydroperoxyl radical	Hidroperoksilni radikal
RB4	R eactive B lue 4	-
RSC%	R adical S cavenging C apacity	Kapacitet zahvatanja hidroksilnih radikala
RSM	R esponse S urface M ethodology	Metoda odzivnih površina
SEM/EDS	S canning E lectron M icroscopy coupled with E nergy D ispersive	Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetsom disperzionom

Skraćenica	Naziv na engleskom jeziku	Naziv na srpskom jeziku
	Spectrometry	spektroskopijom X-zraka
TG/DTA	Thermogravimetry/ Differential Thermal Analysis	Termogravimetrijska/ diferencijalna termalna analiza
TOC	Total Organic Carbon	Ukupni organski ugljenik
TPV	Total pore volume	Ukupna zapremina pora
US	Ultrasound	Ultrazvuk
WFS	Waste Filter Sand	Otpadni filterski pesak
WPS	Waste Paper Mill Sludge	Otpadni papirni mulj
WRM	Waste Red Mud	Otpadni crveni mulj
WSH	Waste Soybean Hulls	Otpadne sojine ljuspice
XRD	X-Ray Diffraction analysis	Rendgenska difrakciona analiza

SADRŽAJ

REZIME.....	i
ABSTRACT.....	iii
1. UVOD.....	1
2. OPŠTI DEO.....	3
2.1. Tekstilna industrija – proizvodnja i emisije u životnu sredinu.....	3
2.1.1. Proizvodnja tekstila.....	3
2.1.2. Boje kao zagađujuće supstance.....	6
2.2. Tretman obojenih otpadnih voda.....	8
2.2.1. Heterogeni Fenton-proces.....	12
2.2.1.1. Mehanizam heterogenog Fenton-procesa.....	12
2.2.1.2. Procesni parametri koji utiču na efikasnost tretmana.....	13
2.3. Čvrsti materijali kao katalizatori Fentonove reakcije.....	15
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	19
3.1. Cilj i plan istraživanja.....	19
3.2. Korišćeni materijali.....	19
3.3. Metode pripreme katalizatora.....	21
3.3.1. Hemijska metoda – Impregnacija jonima Fe(III).....	21
3.3.2. Fizička metoda – Termički tretman.....	22
3.4. Metode karakterizacije primenjenih materijala.....	24
3.5. Procedura heterogenog Fenton-procesa.....	25
3.5.1. Optimizacija Fenton-procesa.....	26
3.5.2. Dodatni uticaji na efikasnost heterogenog Fenton-procesa.....	27
3.6. Evaluacija degradacije RB4 boje.....	28
3.6.1. Analiza mineralizacije RB4 boje.....	28
3.6.3. Analiza prisustva $\cdot\text{OH}$ radikala.....	28
3.6.4. Ispitivanje toksičnosti vodenog rastvora.....	29
3.6.5. Analiza produkata degradacije.....	29
3.7. Ponovna upotreba katalizatora.....	29
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	31
4.1. Ispitivanje modifikacije i katalitičke aktivnosti otpadnih materijala sa i bez značajnog sadržaja Fe u Fenton-procesu.....	31

4.1.1. Otpadni ostaci organskog porekla.....	31
4.1.2. Otpadni ostaci neorganskog porekla.....	33
4.2. Primena impregnisanih materijala u oksidacionom tretmanu.....	36
4.2.1. Otpadne sojine ljustice.....	36
4.2.1.1. Uticaj ultrazvukom unapređene impregnacije na katalitičku aktivnost Fe-WSH.....	36
4.2.1.2. Karakterizacija WSH i 3-FeWSH-US	37
4.2.1.3. Heterogeni Fenton-proces	42
4.2.1.4. Evaluacija degradacije RB4 boje	50
4.2.1.5. Ponovna upotreba 3-FeWSH-US	53
4.2.2. Otpadni papirni mulj.....	55
4.2.2.1. Uticaj ultrazvukom unapređene impregnacije na katalitičku aktivnost Fe-WPS	55
4.2.2.2. Karakterizacija WPS i 3-FeWPS-US.....	56
4.2.2.3. Heterogeni Fenton-proces	61
4.2.2.4. Evaluacija degradacije RB4 boje	70
4.2.2.5. Ponovna upotreba 3-FeWPS-US.....	72
4.2.3. Komercijalni Na-bentonit	74
4.2.3.1. Uticaj procesa impregnacije na katalitičku aktivnost Fe-B .	74
4.2.3.2. Karakterizacija Na-B i 3-FeB-US	76
4.2.3.3. Heterogeni Fenton-proces	81
4.2.3.4. Evaluacija degradacije RB4 boje	89
4.2.3.5. Ponovna upotreba 3-FeB-US	91
4.3. Primena termički tretiranih materijala u oksidacionom tretmanu.....	94
4.3.1. Otpadni crveni mulj	94
4.3.1.1. Karakterizacija WRM i WRM-550.....	94
4.3.1.2. Heterogeni Fenton-proces	99
4.3.1.3. Evaluacija degradacije RB4 boje	107
4.3.1.4. Ponovna upotreba WRM-550	109
4.3.2. Otpadni filterski pesak	112
4.3.2.1. Karakterizacija WFS i WFS-550	112

4.3.2.2. Heterogeni Fenton-proces	117
4.3.2.3. Evaluacija degradacije RB4 boje	122
4.3.2.4. Ponovna upotreba WFS-550	125
4.3.3. Komercijalni Fe(III)-oksid.....	127
4.3.3.1. Karakterizacija Fe ₂ O ₃	127
4.3.3.2. Heterogeni Fenton-proces	130
4.3.3.3. Evaluacija degradacije RB4 boje	137
4.3.3.4. Ponovna upotreba Fe ₂ O ₃ -105.....	140
4.4. Mehanizam degradacije RB4 boje	143
4.5. Poređenje mogućnosti primene industrijskih otpadnih ostataka u tretmanu obojenog rastvora RB4 boje	148
4.5.1. Predlog dalje primene industrijskih otpadnih ostataka	150
5. ZAKLJUČAK	153
6. LITERATURA	156
7. PRILOG	182

Ova stranica je namerno ostavljena prazna.

REZIME

Cilj ove disertacije je ispitivanje katalitičkog potencijala različitih industrijskih, otpadnih ostataka u heterogenom Fenton-procesu uklanjanja boje. Početni otpadni materijali su na osnovu strukture podeljeni na organske i neorganske, a u zavisnosti od sadržaja Fe podvrgnuti različitim metodama modifikacije. Izvršena je impregnacija sa jonima Fe(III) (otpadnih sojinih ljuspica i papirnog mulja) i termički tretman (otpadnog crvenog mulja i filterskog peska). Sprovedena je karakterizacija početnih i sintetisanih materijala, određivanje optimalnih uslova unapređenog oksidacionog tretmana primenom metode odzivnih površina, a potom i evaluacija degradacije odabranog model polutanta (tekstilne Reactive Blue 4 boje).

Otpadne sojine ljuspice i papirni mulj su hemijski modifikovani, primenom ultrazvukom unapređene impregnacije, jer nisu imali značajan udeo Fe na površini. Primenjeni ultrazvučni talasi su potpomogli inkorporaciju Fe u strukturu nosača, što je dovelo do povećanja specifične površine, mezoporoznosti, smanjenja veličine čestica, dok su kristali Fe bili u obliku hematita. Takođe, karakterizacijom je utvrđeno prisustvo celuloze kod oba materijala, do čije degradacije dolazi tokom koraka kalcinacije katalizatora (350°C). Pored umerene sorpcione aktivnosti, primećen je porast efikasnosti heterogenog Fenton-procesa (85,7 i 96,7%, redom). Dodatno, mineralizacija RB4 boje je bila ~66%, a nastali degradacioni intermedijeri nisu doprineli povećanju toksičnosti efluenta (detektovana je inhibicija rasta *Vibrio fischeri* bakterija od ~20%). Generalno, stabilnost impregnisanih katalizatora je bila na zadovoljavajućem nivou, gde se papirni mulj izdvaja kao superioran predstavnik stabilnog katalizatora u kiseloj sredini (svoga 0,002 mg Fe/l je izluženo u vodenu fazu). Ponovna upotreba impregnisanih otpadnih ostataka ukazala je na blago smanjenje aktivnosti (~11%), što se može sanirati regeneracijom katalizatora.

Dalje, izvršeno je i ispitivanje otpadnih ostataka sa prisutnim Fe na svojoj površini (otpadni crveni mulj i filterski pesak), nakon termičke obrade pri temperaturi od 550°C, u heterogenom Fenton-procesu. Karakterizacijom je primećena značajna razlika među njima, gde je crveni mulj bio sačinjen od sitnih, mezoporoznih čestica, sa kristalima hematita, a filterski pesak je imao krupniju granulaciju i značajno viši sadržaj Mn u odnosu na Fe što je verovatno uslovalo njegovu semi-kristalnu strukturu. Stoga, u Fentonovom procesu se aktivnim pokazao crveni mulj, sa postignutom efikasnošću od 90,1%. Kada je praćena stabilnost katalizatora, sadržaj izluženog Fe je bio zadovoljavajući (0,22 mg/l), ali pored njega detektovano je i prisustvo Al u koncentracijama bliskim dozvoljenim graničnim vrednostima (~3 mg/l).

Posledično, povišena je bila i inhibicija *Vibrio fischeri* bakterija (~35%). Kada je otpadni filterski pesak bio primenjen u oksidacionom tretmanu, postignuto je umereno obezbojavanje vodenog rastvora RB4 boje, s tim što je sadržaj izluženih metala (Fe i Mn) bio znatno viši u odnosu na ostale primenjene katalizatore, što dovodi do sekundarnog zagađenja. Stoga, nije iznenađujuća povišena toksičnost efluenta (73%), te se ne predlaže njegoa dalja primena u Fenton-procesu.

Pored odabranih otpadnih ostataka, ispitana je i primena komercijalno dostupnih materijala – Na-bentonita i Fe(III)-oksida. Smektitna glina je impregnirana jonima Fe(III), gde se pokazala stabilnom tokom kalcinacije. Pripremljen mezoporozni katalizator je bio veoma aktivan u degradaciji RB4 boje (94,0%) uz nisko izluživanje Fe, a gde je udeo sorpcije bio ~10%. Sa druge strane, Fe₂O₃ je pokazao nedovoljnu aktivnost (ispod 20%), što je verovatno prouzrokovano zbog male specifične površine (najmanja među svim ispitivanim katalizatorima).

Na osnovu rezultata ove disertacije, izdvajaju se otpadni papirni i crveni mulj kao dva predstavnika aktivnih katalizatora heterogene Fentonove reakcije. Otpadni papirni mulj nakon ultrazvukom unapređene impregnacije je veoma stabilan katalizator, a njegova aktivnost je potpomognuta i simultanim odvijanjem sorpcionih reakcija. Crveni mulj, takođe, ima potencijal za primenu u oksidacionom tretmanu, s tim što je neophodno opširnije praćenje stabilnosti, uz poseban osvrt na izluživanje Al, ali i ostalih prisutnih elemenata u njegovoj strukturi. Tako bi se obezbedilo bezbedno i efikasno iskorišćenje industrijskog otpada.

ABSTRACT

The aim of this dissertation is to investigate the catalytic potential of various industrial waste residues in the heterogeneous Fenton process of dye removal. The initial waste materials were divided into organic and inorganic groups, based on the structure, and depending on the Fe content they were subjected to different modification methods. Impregnation with Fe(III) ions (waste soybean hulls and paper mill sludge) and thermal treatment (waste red mud and filter sand) were performed. Characterization of initial and synthesized materials, optimal conditions of advanced oxidation treatment were determined by using the response surface methodology, and then evaluation of model pollutant (textile Reactive Blue 4 dye) degradation was performed.

Waste soybean hulls and paper mill sludge were chemically modified, using ultrasound assisted impregnation, because they did not have a significant share of Fe on its surface. Applied ultrasonic waves supported the incorporation of Fe into the carrier structure, which led to an increase in specific surface area, mesoporosity, a decrease in particle size, while Fe crystals were in the form of hematite. Also, the presence of cellulose in both materials was determined by characterization methods, whose degradation occurs during the catalyst calcination steps (350°C). In addition to moderate sorption activity, an increase in the efficiency of the heterogeneous Fenton process was observed (85.7 and 96.7%, respectively). Additionally, the mineralization of RB4 dye was ~66%, and the resulting degradation intermediates did not contribute to the increase in effluent toxicity (~20% inhibition of *Vibrio fischeri* bacterial growth was detected). In general, the stability of impregnated catalysts was at a satisfactory level, where paper mill sludge stands out as a superior representative of a stable catalyst in an acidic environment (only 0.002 mg Fe/L is leached into the aqueous phase). Reuse of impregnated waste residues indicated a slight decrease in activity (~ 11%), which can be remedied by catalyst regeneration.

Furthermore, testing of waste residues with Fe present on its surface (waste red mud and filter sand) in a heterogeneous Fenton process was performed after heat treatment at a temperature of 550°C. The characterization showed a significant difference between them, where the red mud, was composed of small, mesoporous particles with hematite crystals, and the filter sand had a larger particle granulation and significantly higher Mn content compared to Fe, which probably conditioned its semi-crystalline structure. Therefore, red mud proved to be active in the heterogeneous Fenton process, with an efficiency of 90.1%. When the stability of the catalyst was monitored, the content of leached Fe was satisfactory (0.22 mg/L), but in addition to it, the

presence of Al was detected in concentrations close to the permissible limit values (~3 mg/L). Consequently, the inhibition of *Vibrio fischeri* bacteria was increased (~35%). When the waste filter sand was applied in the oxidation treatment, moderate RB4 dye decolorization was achieved, with the content of leached metals (Fe and Mn) being significantly higher when comparing with other applied catalysts, thus leading to secondary pollution. Therefore, the increased toxicity of effluent (73%) is not surprising, and its further use in the Fenton process is not suggested.

In addition to selected waste residues, the use of commercially available materials (Na-bentonite and Fe(III)-oxide) was investigated. Smectite clay was impregnated with Fe(III) ions, where it proved to be stable during a calcination step. The prepared mesoporous catalyst was very active in the degradation of RB4 dye (94.0%) with low Fe leaching, where the sorption fraction was ~10%. On the other hand, Fe₂O₃ showed insufficient activity (below 20%), which is probably caused by a very low specific surface area (the lowest among all tested catalysts).

Based on the results of this dissertation, waste paper mill sludge and red mud are singled out as two representatives of active catalysts for the heterogeneous Fenton reaction. Waste paper mill sludge after ultrasonic impregnation is a very stable catalyst, and its activity is supported by the simultaneous development of sorption reactions. Red mud also has the potential for application in oxidative treatment, with the need for more extensive monitoring of its stability, with special reference to the leaching of Al, and also other elements present in its structure. This would ensure the safe and efficient use of industrial waste.

1. UVOD

Tekstilna industrija se odlikuje izrazito zagađenim otpadnim vodama, jer tokom procesa bojenja i završne obrade tekstila, značajan udeo neizreagovanih reaktivnih boja (čak 50%) završi u efluentu. Njihovo prisustvo u prirodnim recipijentima ima dokazano negativno dejstvo, kako na biljni i životinjski svet, tako i na čoveka. Iz tog razloga, ali i zbog velikih količina upotrebljene vode, neophodno je izvršiti tretman otpadnih voda neposredno pre, najčešće primenjivanog, biološkog tretmana i/ili finalnog ispuštanja u životnu sredinu. Cilj primene ovog tretmana je degradacija sintetičkih organskih polutanata, čime se obezbeđuje prisustvo lakše biorazgradljivih jedinjenja u odnosu na početno stanje i/ili njihovo potpuno uklanjanje. Na taj način se može obezbediti recirkulacija vode i/ili njeno bezbedno ispuštanje u životnu sredinu.

U dosadašnjim istraživanjima je stavljen akcenat na primenu unapređenih oksidacionih metoda, prvenstveno radi postizanja što potpunije degradacije prisutnih molekula neizreagovanih, sintetičkih boja u efluentu tekstilne industrije. Dokumentom Evropske Komisije iz 2003. godine Fenton-proces je izdvojen kao nova tehnologija u tretmanu otpadnih voda, a od 2018. godine su unapređene oksidacione tehnike predložene kao najbolja opcija dostupne tehnike. Zbog produkcije veoma reaktivnih i neselektivnih hidroksilnih radikala, kroz reakciju katalizatora (joni Fe) sa vodonik-peroksidom (oksidantom) na sobnoj temperaturi i pritisku, Fenton reakcija je efikasna u oksidaciji različitih organskih polutanata. Postoje dva tipa nefotohemijskog Fenton-procesa: homogeni i heterogeni, od kojih se heterogena reakcija izdvaja zbog izostanka stvaranja mulja i njegove dalje sanacije, a postiže se efikasno uklanjanje polutanata pri niskim koncentracijama čvrstih katalizatora uz mogućnost višestruke ponovne upotrebe. Svakako pored istraživanja primene širokog spektra materijala u svrsi katalizatora reakcije oksidacije molekula boja iz efluenata tekstilne industrije, neophodno je ispitati i uticaj ostalih parametara od značaja (pH vrednost, inicijalna koncentracija H_2O_2 , doza katalizatora, inicijalna koncentracija kontaminanta, vreme reakcije). Sve češće se primenjuje statistički dizajn eksperimenta, na kom je zasnovana metoda odzivnih površina, radi bržeg, pouzdanijeg i ekonomski isplativijeg određivanja međusobnih interakcija faktora koji utiču na efikasnost heterogenog Fenton procesa.

Različiti se materijali primenjuju u svrsi katalizatora date reakcije od kojih su najčešće istraživani minerali gvožđa, nano nula valentno gvožđe, kao i pojedini otpadni materijali bez prethodne hemijske modifikacije, dok su aktivni ugalj, gline, zeoliti i biosorbenti uglavnom primenjivani nakon sprovedene fizičko-hemijske modifikacije. Modifikacijom se proizvode

potencijalno efikasni i stabilni katalizatori. Postoji potreba za ispitivanjem mogućnosti primene slabo istraženih industrijskih otpadnih ostataka, koji se produkuju u velikim količinama, a mogu biti organskog ili neorganskog porekla, kao katalizatora heterogene Fentonove reakcije. Nosači aktivnih jona i materijali koji imaju prisutne jone Fe trebaju biti izabrani prema principu industrijske simbioze, gde dolazi do razmene resursa (otpad ili nusproizvod jedne industrije, koji se mora sanirati ili deponovati, postaje nova sirovina u drugoj), radi obezbeđenja kako ekonomske, tako i ekološke koristi.

Predmet istraživanja disertacije obuhvata ispitivanje katalitičkog potencijala modifikovanih industrijskih otpadnih ostataka u unapređenom oksidacionom tretmanu tekstilne, sintetičke, reaktivne boje. Odabrani otpadni materijali su: sojine ljuspice, papirni mulj, crveni mulj i filterski pesak, a priprema katalizatora je bila zasnovana na hemijskoj (impregnacija jonima Fe(III)) i fizičkoj (termalna) modifikaciji. Po izvršenoj karakterizaciji modifikovanih ostataka, isti su korišćeni u heterogenom Fenton-procesu, čija je optimizacija sprovedena metodom odzivnih površina. Pored određivanja efikasnosti i stabilnosti otpadnih ostataka, izvršena je i detekcija mogućih produkata degradacije, radi utvrđivanja predloga mehanizma degradacije reaktivne boje. Generalno, istraživanje ove disertacije je sprovedeno u dve faze:

- *Priprema katalizatora heterogene Fentonove reakcije* – otpadne sojine ljuspice i otpadni papirni mulj su impregnisani jonima Fe(III), dok su otpadni crveni mulj i otpadni filterski pesak prošli termičku modifikaciju. Pored njih, sa ciljem poređenja, izvršena je i priprema komercijalno dostupnih materijala (glina Na-bentonit i Fe_2O_3). Preliminarno ispitivanje efikasnosti obezbojavanja rastvora tekstilne boje, kao i stabilnost primenjenih katalizatora nakon oksidacionog tretmana, poslužili su za odabir katalizatora za dalju upotrebu i karakterizaciju (zajedno sa početnim materijalom).
- *Optimizacija heterogenog Fenton-procesa* – je podeljena na dva segmenta, gde je prvi bio usmeren ka ispitivanju različitih uticaja na Fentonovu reakciju i primeni metode odzivnih površina za optimizaciju tretmana reaktivne boje. Dat je uvid u međusobne interakcije izabranih procesnih parametara, kao i optimalnih uslova reakcije. Drugi segment je bio zasnovan na praćenju kinetike obezbojavanja i mineralizacije boje, kao i određivanja oksidacionih intermedijera i toksičnosti sintetičkog vodenog rastvora nakon tretmana, na osnovu kojih je dat predlog mehanizma degradacije ispitivane tekstilne boje.

2. OPŠTI DEO

2.1. Tekstilna industrija – proizvodnja i emisije u životnu sredinu

Tekstilni sektor je veoma raznovrstan i igra važnu ulogu u ekonomskom razvoju država, još od prve industrijske revolucije. Pripada tradicionalnim granama prerađivačke industrije i zapošljava veliki broj (jeftine i kvalifikovane) radne snage, a uz to je tehnički i tehnološki veoma zahtevna (*EURATEX, 2020*). Prosečna potrošnja tekstila i odeće na godišnjem nivou iznosi 7 kg po glavi stanovnika, na nivou celog sveta, a poznavajući trend rasta ljudske populacije (>7,7 milijardi stanovnika) moguće je predvideti da se godišnje proizvede preko 50 milijardi kg tekstilnih proizvoda (*Gwozdz i dr., 2017; Nimkar, 2018*).

U 2020. godini Kina i Evropska Unija (EU) su bile dve najveće izvoznice tekstila i odeće, daleko ispred Indije, Bangladeša, Sjedinjenih Američkih Država, Turske, itd. U EU najveći broj preduzeća u tekstilnom sektoru su mala i srednja preduzeća (ukupno 160000) (*EURATEX, 2020*). Sa druge strane, u Republici Srbiji posluje preko 1200 preduzeća u oblasti tekstila i odeće, kod kojih je struktura slična (najveći udeo čine mikro i male kompanije) (*RZS, 2021*). Dodatno, ova proizvodna grana je definisana kao „uvozno zavisna i izvozno orijentisana“, a čak 70% izvoza je plasirano na evropsko tržište (*PKS, 2020*).

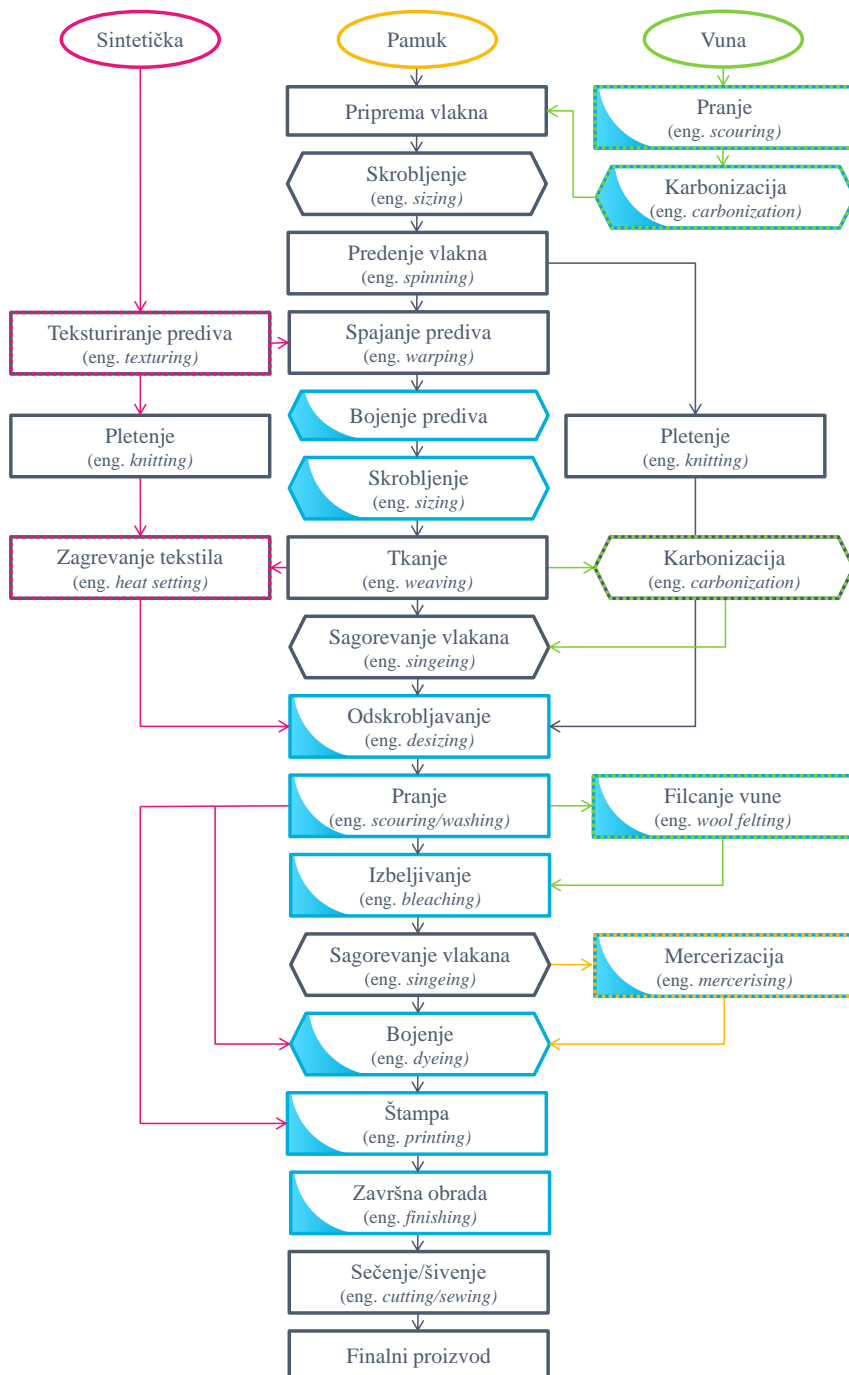
Pored ekonomske dobiti, tekstilna industrija ima velik uticaj na životnu sredinu, koji je rezultat masovne produkcije i brze potrošnje tekstilnih proizvoda. Generalno, po intenzitetu eksploatacije primarnih resursa i vode tekstilni sektor je na četvrtom mestu, a po emisiji gasova staklene bašte na petom (*Manshoven i dr., 2019; Denić i dr., 2021*). U studiji Zajedničkog istraživačkog centra (eng. *Joint Research Centre*) navedeno je da 85% sirovina, 92% vode i 93% zemljišta koje se koriste, kao i 76% emisija gasova staklene bašte koje nastaju tokom proizvodnje tekstila za upotrebu na evropskom tržištu dešavaju se negde drugde u svetu (*Köhler i dr., 2021*), i to najpre zbog ne tako striktnih zakona u oblasti zaštite životne sredine i niskih troškova proizvodnje u poređenju sa EU.

2.1.1. Proizvodnja tekstila

Lanac vrednosti (eng. *value chain*) tekstilne industrije se sastoji od tri komponente: (1) dizajn i kreativnost, (2) proizvodnja i (3) marketing i prodaja (*Denić i dr., 2021*). U referentnom dokumentu najboljih dostupnih tehnika

(eng. *Reference Document on Best Available Techniques – BREF*) Evropske komisije (eng. *European Commission – EC*), navedeno je da su proizvodni procesi tekstilne industrije sačinjeni od velikog broja podsektora koji pokrivaju korake od proizvodnje sirovina (prirodnih i veštačkih vlakana), preko poluproizvoda (prediva, tkanine, pletene tkanine sa završnim postupcima), do finalnih proizvoda (tepisi, kućni tekstil, odeća, tekstilni proizvodi za industrijsku upotrebu, itd) (*EC, 2003*). Šematski prikaz kompleksne prirode tekstilnog sektora dat je na slici 1, a dodatno su označene i lokacije gde se intenzivno primenjuje čista voda, tzv. konvencionalni mokri procesi (*Bisschops i Spanjers, 2003; Volmajer Valh i dr., 2011*). Među njima izdvajaju se odskrobljavanje, pranje, izbeljivanje, mercerizacija, ispiranje i neutralizacija (nije navedena na slici) kao procesi sa najvećim utroškom sirove vode (*Kumar Saran i dr., 2019; Ramos i dr., 2021*). Zanimljiv je podatak da se preko 100 l sveže vode koristi u procesu bojenja 1 kg tekstila (*Holkar i dr., 2016; dos Santos i dr., 2018; Ozturk i Cinpei, 2018; Silva i dr., 2018; Kumar Saran i dr., 2019*).

Količina i sastav otpadnih voda koje se produkuju tokom/nakon pomenutih procesa zavisi od različitih faktora, kao što su priroda tekstila, primenjena boja, posebni zahtevi za završnu obradu, odabrani tip procesa, korišćena oprema, kao i postupci upravljanja vodama na nivou fabrike (*Volmajer Valh i dr., 2011*). Takođe, poznato je da se u pripremi tekstilnih proizvoda primenjuje preko 8000 različitih hemikalija (*Nimkar, 2018*), a među kojima je značajan udeo komercijalno dostupnih boja (na godišnjem nivou se upotrebi ~466 t boja (*Artifon i dr., 2021*)). Takođe, problem koji se javlja tokom bojenja je relativno nizak stepen vezivanja molekula boja za tekstil, pri čemu dolazi do njihovog ispuštanja u životnu sredinu kroz otpadne vode. Dostupni su podaci o gubicima boje (*Zaharia i Suteu, 2012; Keyikoglu i Can, 2021; Sharma i dr., 2021*), gde je moguće da 5-50% od ukupne primenjene količine završi u otpadnim tokovima, što dalje dovodi do intenzivno obojenih recipijenata utičući negativno na fotosintetsku aktivnost vodenih biljaka (smanjena penetracija Sunčeve svetlosti i potrošnja kiseonika) (*Chapagain i dr., 2006; Holkar i dr., 2016; Saxena i dr., 2017; Pattnaik i dr., 2018*). Pored boja, otpadne vode ove industrije sadrže i pigmente, različite agense, neorganske soli, teške metale, biocide, itd., te se može zaključiti da su generalno opterećene bojama, solima i organskim materijama, odnosno karakterišu ih visoke vrednosti ukupnog organskog ugljenika (TOC), hemijske i biološke potrošnje kiseonika (HPK i BPK), kao i fluktuacija pH vrednosti (*Ozturk i dr., 2016; Holkar i dr., 2016; Hussain i Wahab, 2018*).



Slika 1. Šema proizvodnih procesa tekstilne industrije

*Legenda: Elipsa – vrsta vlakna; Pravougaonik – procesi koji se uvek odvijaju datim redosledom; Šestougao – procesi koji se mogu odvijati na različitim mestima u lancu; Boja linije: Plava – proces koristi vodu; Roza – proces se koristi samo za sintetička vlakna; Žuta – samo za pamuk; Zelena – samo za vunu.

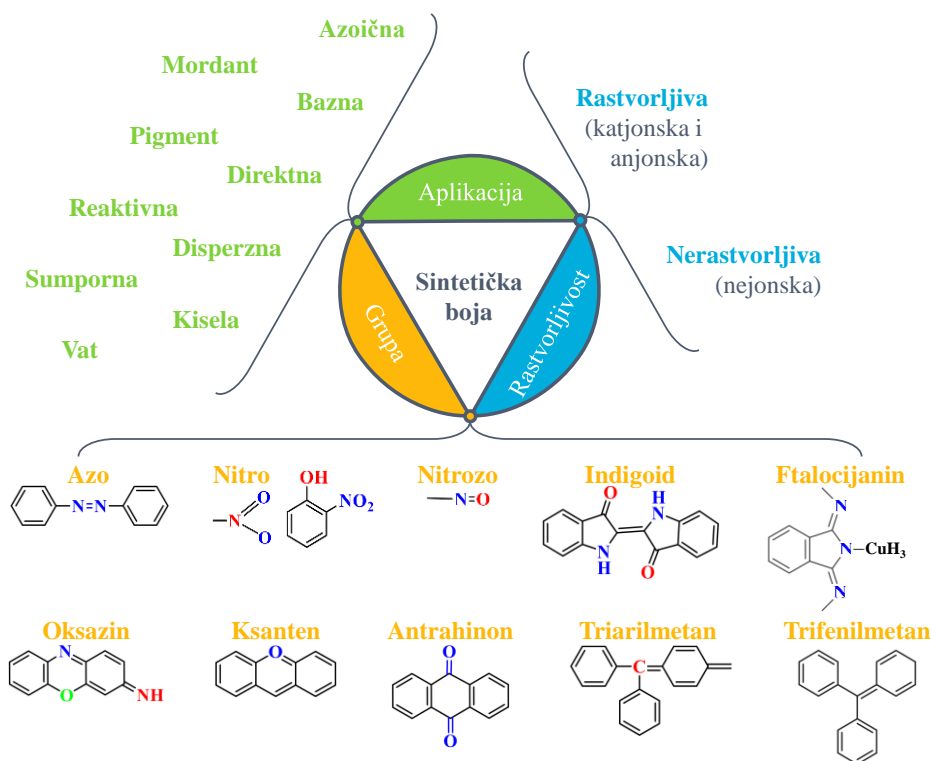
2.1.2. Boje kao zagađujuće supstance

Boje su kompleksne nezasićene organske supstance koje rezultuju obojenjem prilikom apsorpcije zračenja u vidljivom delu spektra (od 380 do 750 nm). Danas postoji velik broj strukturno različitih boja, a kojima su zajednička 3 dela molekula (*Benkhaya i dr., 2020*):

- **Hromofora** – aktivni deo koji apsorbuje zračenje, najčešće se sastoji od sledećih funkcionalnih grupa (akceptora elektrona): *nitro* ($-\text{NO}_2$), *azo* ($-\text{N}=\text{N}-$), *nitrozo* ($-\text{N}=\text{O}$), *tiokarbonil* ($-\text{C}=\text{S}$), *karbonil* ($-\text{C}=\text{O}$), kao i *alkena* ($-\text{C}=\text{C}-$);
- **Auksohroma** – deo molekula koji je odgovoran za vezivanje, rastvorljivost, kao i nijansu boje. Sačinjen je od *kiselih* (COOH , SO_3 , OH) ili *baznih* (NH_2 , NHR i NR_2) funkcionalnih grupa (donori elektrona) i
- **Matriks** – ostatak atoma u strukturi molekula. Uglavnom je sačinjen od konjugovanih aromatičnih struktura (benzenovi prstenovi, antracen, itd).

Zbog raznolikog spektra dostupnih boja, moguće je izvršiti njihovu podelu/klasifikaciju na više načina. Na prvom mestu, boje se dele po poreklu na (1) prirodne – potiču od minerala, insekata, biljaka i (2) sintetičke – proizvedene iz organskih molekula (*Hunger, 2003; Zaharia i Suteu, 2012*). Naime, od 1860-tih do danas, mnogo je veći udeo sintetičkih boja u proizvodnji (tekstila, kože, papira, kozmetike, farmaceutika, plastike, štampe), te će dalja klasifikacija biti zasnovana na ovim supstancama. Slika 2 daje uvid u najčešće korišćene podele, i to na osnovu: (1) karakteristika primene (aplikacije), (2) hemijske strukture (prisutne hromofore) i (3) rastvorljivosti u vodi. Moguće je povezati generalnu strukturu (jonska ili nejonska) i osobine (rastvorljivost) molekula sa njihovom aplikacijom. Tako su glavne anjonske boje direktne, kisele i reaktivne, generalno dobro rastvorljive u vodi, dok disperzne i vat boje spadaju u grupu nejonskih i nerastvornih u vodi (*Benkhaya i dr., 2020; Panda i dr., 2021; Rápó i Tonk, 2021; Sharma i dr., 2021; Wang i Tang, 2021*). Sa proizvodne tačke gledišta, bitna je i veličina boje, pošto ista direktno ukazuje na molekulsku težinu, a teži se primeni manjih molekula radi postizanja bolje i brže difuzije boje u/na tkaninu (*Wang i Tang, 2021*).

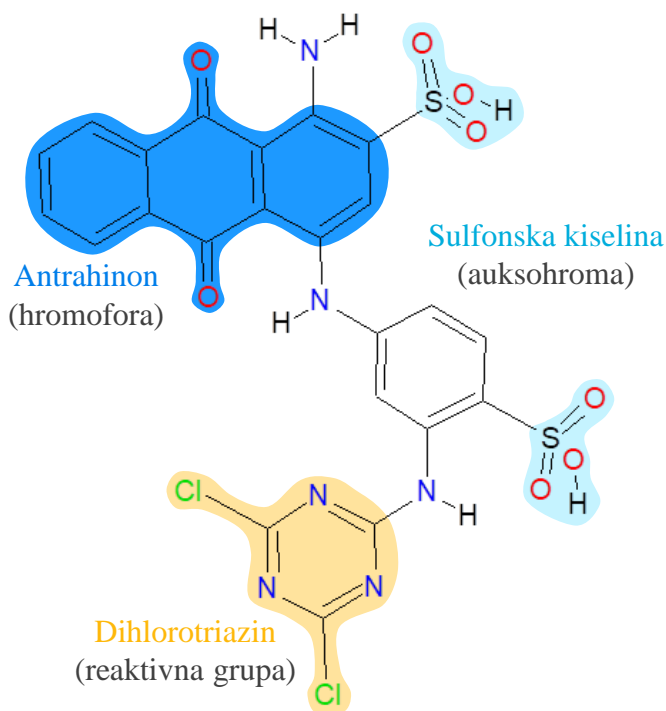
Među pomenutim klasama boja, često se koriste reaktivne boje za bojenje pamuka, rejonu, a ponekad svile i vune. One se veoma dobro rastvaraju u vodi, anjonske su prirode, otporne na vlagu, sjajne i nude širok spektar nijansi. Zbog navedenih osobina reaktivne boje predstavljaju drugu najveću klasu po broju aplikacija. Ove boje su dobile naziv i po još jednoj karakteristici, a to je ostvarivanje snažne kovalentne veze između boje i tekstila. Tačnije, dolazi do



Slika 2. Klasifikacija sintetičkih boja prema: (1) rastvorljivosti u vodi, (2) prisutnoj hromofori i (3) primeni/aplikaciji.

reakcije između hidroksilnih ($-\text{OH}$), sulfhidrilnih ($-\text{SH}$) ili aminskih ($-\text{NH}_2$) grupa na površini vlakna i reaktivnih grupa boje (hlorotriazina ili vinil-sulfona) (EC, 2003; Benkhaya i dr., 2020; Rápó i Tonk, 2021; Sharma i dr., 2021). Dodatno, u strukturi ovih boja se najčešće nalaze azo, a zatim antrahinonske i ftalocijaninske hromofore (Epolito i dr., 2005; Volmajer Valh i dr., 2011; Berradi i dr., 2019). Na primer, komercijalno dostupna Reactive Blue 4 (RB4) boja predstavlja po prirodi anjonsku, po strukturi antrahinonsku, po primeni reaktivnu boju. Ona je zbog prisutne sulfonske kiseline veoma rastvorljiva u vodi, a zbog reaktivne grupe, dihlortriazina, i hromofore potencijalno toksična i problematična za uklanjanje (Panda i dr., 2019; Sirajudheen i dr., 2021; Yuan i dr., 2021). Na slici 3 je dat slikovit prikaz strukture RB4 boje sa definisanim delovima molekula od interesa. Naime, zbog dokazane prisutnosti i postojanosti reaktivnih boja (do 50% ukupne količine izreaguje u potpunosti sa tekstilom, dok ostatak završi u otpadnim tokovima), kao i toksičnih, mutagenih i alergenskih uticaja na čoveka i vodeni ekosistem (Rajput i dr., 2016; Chaudhari i dr., 2017; Panda i dr., 2019; Sharma i dr., 2021) u ovoj disertaciji je kao model polutant korišćena upravo

RB4 boja. U narednom poglavlju biće više reči o tretmanima koji se primenjuju u svrhu uklanjanja boja iz otpadnih voda.



Slika 3. Primer komercijalno dostupne tekstilne boje: Reactive Blue 4 sa označenim značajnim delovima molekula

2.2. Tretman obojenih otpadnih voda

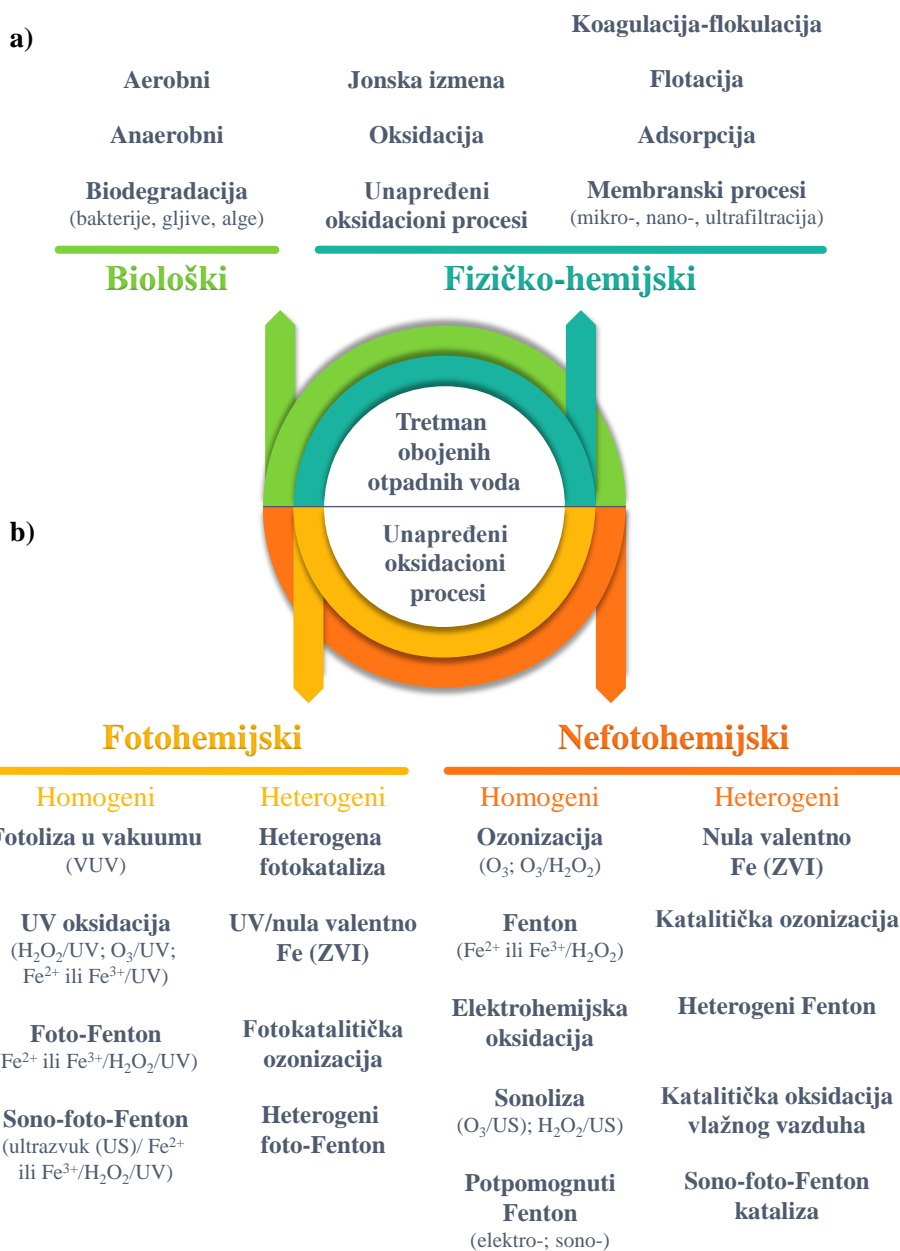
Holistički koncept „cirkularne ekonomije“ se zasniva na uklanjanju otpada iz industrijskih lanaca efikasnijom upotrebom i konverzijom resursa. Naime, svaki sektor treba da utvrdi mesta gde je moguće primeniti održivu praksu – od nabavke sirovina do osiguranja ponovne upotrebe proizvoda i/ili resursa. Cirkularna ekonomija u tekstilnoj industriji se uglavnom vezuje za produženje veka i ponovnu upotrebu proizvedenog tekstila, međutim zbog značajnog utroška vode (kao resursa) ona mora biti sačuvana i sistemski obnavljana primenom konvencionalnih i unapređenih tretmana (*Sillanpää i Ncibi, 2019*).

Proteklih decenija je zabeleženo pooštavanje zakonodavnih odredbi koje se tiču kvaliteta industrijskih efluenata. Literaturni pregled parametara od interesa za tekstilnu industriju, globalno, je dat u studiji Programa za nulto ispuštanje opasnih hemikalija (eng. *Zero Discharge of Hazardous Chemicals Programme*) (*ZDHC, 2015*). U Republici Srbiji vodeći dokument je Uredba o

graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje (*Službeni glasnik RS, 67/2011, 48/2012, 1/2016*).

Iako boje predstavljaju mali udeo ukupne zapremine otpadnih voda koje proizvode tekstilna industrija, njihovo uklanjanje je neophodno, zahtevno i često nedovoljno efikasno kada se primenjuju konvencionalne metode (*Carniero i dr., 2005; Volmajer Valh i dr., 2011; Kiran i dr., 2019; Artifon i dr., 2021; Behera i dr., 2021*). Generalno, tretmani koji se primenjuju mogu biti pojedinačno podeljeni na biološke i fizičko-hemijske procese (slika 4a). Sa tehnološke tačke gledišta, moguća je i podela prema fazama procesa prečišćavanja, na: (1) primarne – izdvajanje suspendovanih čestica (sedimentacija, koagulacija-flokulacija, flotacija); (2) sekundarne – uklanjanje rastvorene organske materije i boja (fizička i/ili hemijska separacija, biološka oksidacija) i (3) tercijarne tretmane – degradacija ili uklanjanje zaostalih molekula boja (unapređeni oksidacioni procesi (eng. *Advanced Oxidation Processes – AOPs*), membranska filtracija, adsorpcija) (*Volmajer Valh i dr., 2011; Zaharia i Suteu, 2012; Holkar i dr., 2016; Keyikoglu i Can, 2021; Rápó i Tonk, 2021; Shindhal i dr., 2021*). Naravno, sve navedene tehnike imaju svoje prednosti i mane (*Keyikoglu i Can, 2021; Rápó i Tonk, 2021*). U ranije pomenutom BREF dokumentu (*EC, 2003*), pored podataka o nivoima potrošnje i emisije, dostupne su i informacije o tehnikama koje se smatraju najboljim dostupnim (eng. *Best Available Techniques – BAT*) i novim (eng. *emerging*). Za tretman i/ili predtretman otpadnih voda u delu novih tehnika preporučeni su AOPs (*EC, 2003; Gönlügür, 2019*). Kao potencijalna tehnika za tretman datih otpadnih voda izdvojen je Fenton-proces, odnosno Fenton (Fe^{2+}) i Fentonu slična (Fe^{3+}) reakcija. U reviziji postojećeg BREF dokumenta (*EC, 2018*) se navodi da AOPs nisu nova tehnika, ali da je za njih kao potencijalnu BAT potrebno sakupiti dovoljan broj podataka, što još uvek predstavlja polje za istraživanja. Na slici 4b je prikazana i podela AOPs tretmana na osnovu primene ili izuzetka UV zračenja (moguće je sprovesti tretman i pri solarnoj radijaciji), kao i prema fazi reaktanata (homogeni ili heterogeni procesi) (*Ameta i dr., 201; Behera i dr., 2021; Bilińska i Gmurek, 2021; Nippatlapalli i Philip, 2021*).

Tabela 1 predstavlja listu dostupnih studija koje su se bavile uklanjanjem ili degradacijom RB4 boje primenom različitih tretmana. Među navedenim procesima, za uklanjanje RB4 boje iz vodenog matriksa, najčešću primenu su našli adsorpcija i Fentonova reakcija, dok je biodegradacija (sa gljivama) zastupljena u svega 3 istraživanja. U sorpcionim procesima korišćeni su najrazličitiji materijali, od citosana, preko biosorbenata do otpadnih Li-jonskih baterija. Sa druge strane, primećena je primena homogene Fentonove reakcije, potpomognute UV ili solarnim zračenjem (6 studija), kao i heterogena



Slika 4. Tretmani otpadnih voda tekstilne industrije: a) metode uklanjanja boja i b) podela unapredjenih oksidacionih procesa

verzija uz dodatnu primenu elektrohemijske oksidacije i UV zračenja (7 studija). Kako je cilj istraživanja ove doktorske disertacije primena otpadnih materijala u oksidacionom tretmanu, u daljem tekstu će biti više reči o heterogenom Fenton-procesu, ali i pregledu korišćenih katalizatora.

Tabela 1. Pregled uspešnosti različitih tretmana u obezbojavanju vodenog rastvora RB4 boje

Proces	Materijal	Efikasnost	Referenca	
Biodegradacija	<i>Trametes hirsuta</i> D7	90%	<i>Alam i dr., 2021</i>	
	<i>White rot fungus</i>	95%	<i>Yuan i dr., 2021</i>	
Enzimatska degradacija i biosorpcija	<i>Marine-derived fungus</i>	93%	<i>Verma i dr., 2012</i>	
Adsorpcija	Kompozitni biougalj od biljke <i>Moringa oleifera</i> sa česticama $MnFe_2O_4$	32,45 mg/g	<i>Sirajudheen i dr., 2021</i>	
	Citosan- $CoFe_2O_4$	35,05 mg/g	<i>Adeogun i dr., 2020</i>	
	Metal-organska mreža	71,42 mg/g	<i>Panda i dr., 2019</i>	
	Fe-pirinčane mekinje	150,1 mg/g	<i>Hong i Wang, 2017</i>	
	Hidrogel perle na bazi ljuspica voćke <i>agarwood</i>	270,3 mg/g	<i>Ma i dr., 2021</i>	
	Nanočestice od otpadnih Li-jonskih baterija	344,8 mg/g	<i>Nascimento i dr., 2018</i>	
	Citosan/HDA/APTES	468,8 mg/g	<i>Vakili i dr., 2017</i>	
	Citosan-glutaraldehyd	100%	<i>Galan i dr., 2021</i>	
	nZVC oksidacija	nZVC (Cu)	90%	<i>Marcelo i dr., 2018</i>
	ZVI redukcija	ZVI/vazduh	100%	<i>Chang i dr., 2009</i>
Oksidacija vlažnog vazduha	H_2O_2	100%	<i>Gözmen i dr., 2009</i>	
Homogeni Fenton	Otpadna tečnost ($H_2SO_4 + FeSO_4$)	90%	<i>Shrivastava i Rao, 2011</i>	
Sono-foto-Fenton	$FeSO_4$	94% TOC	<i>Monteagudo i dr., 2014</i>	
UV-A/solar foto-Fenton	$FeSO_4$	99%	<i>Monteagudo i dr., 2010</i>	
Solarni foto-Fenton	$FeSO_4$	97%	<i>Jin i dr., 2017</i>	
Solarni foto-Fenton	$FeSO_4$	100%	<i>Durán i dr., 2008</i>	
Foto-Fenton	FeO_x	100%	<i>Carniero i dr., 2007</i>	
Heterogeni Fenton	Fe-zeolit	98,7%	<i>Hassan i Hameed, 2020</i>	
	Fe-glina	99%	<i>Hassan i Hameed, 2011</i>	
Foto-Fenton	Cu-bentonit	100%	<i>Ayodele i Togunwa, 2014</i>	
Foto-kataliza	Nano TiO_2	100%	<i>Samsudin i dr., 2015</i>	
Elektro-oksidacija	Ugljenična elektroda	90%	<i>Neti i Misra, 2012</i>	
Elektro-Fenton	Ti/Ru/anoda	100%	<i>Nakamura i dr., 2019</i>	
Foto-elektro-kataliza	Nano $Ti_{14}wt.\%Nb$	100%	<i>Santos i dr., 2020</i>	

2.2.1. Heterogeni Fenton-proces

Izvedena definicija Fenton-procesa može glasiti ovako: *joni Fe (II ili III) iniciraju i katalizuju dekompoziciju H_2O_2 (oksidanta), što rezultuje formiranjem veoma reaktivnih hidrosilnih radikala (eng. hydroxyl radicals – $\cdot OH$) sposobnih za degradaciju organskih polutanata*. Neselektivnost $\cdot OH$ radikala obezbeđuje Fenton-procesu epitet efikasnog tretmana, koji je jednostavan za primenu i na industrijskom nivou (reakcija se odvija na sobnoj temperaturi i pritisku), za čiju implementaciju su potrebna niska kapitalna ulaganja i ekološki je održiv (postiže se manja potrošnja hemikalija i energije). Takođe, u cilju potpune mineralizacije polutanata, moguće je i njegovo kuplovanje sa konvencionalnim fizičko-hemijskim i biološkim metodama. Heterogeni Fenton-proces se u poslednjoj dekadi značajno ispituje, jer se njime prevazilaze mane homogene reakcije, između ostalih izuzetak stvaranja mulja, postiže se efikasna oksidacija i pri niskim koncentracijama katalizatora uz mogućnost njegove višestruke ponovne upotrebe (Martins i dr., 2013; Holkar i dr., 2016; Jain i dr., 2016; Lyu i dr., 2016; Rajput i dr., 2016; Mirzaei i dr., 2017; Ameta i dr., 2018; Farshchi i dr., 2018; Bello i dr., 2019; Javaid i Qazi, 2019; Zhang i dr., 2019; Zhu i dr., 2019; Mei i dr., 2020; Ramos i dr., 2021; Wang i Tang, 2021).

2.2.1.1. Mehanizam heterogenog Fenton-procesa

Sumirano, tabela 2 daje uvid u lančani mehanizam heterogene Fentonove reakcije, sa detaljnijim prikazom i pojašnjenjima. Ukratko, reakcioni put se sastoji od tri koraka (Pliogo i dr., 2015; He i dr., 2016; Zhao i dr., 2018a; Bello i dr., 2019; Zhu i dr., 2019; Hassan i Hameed, 2020; Ramos i dr., 2021; Thomas i dr., 2021; Wang i Tang, 2021): (1) hemisorpcije oksidanta, iz vodene faze, na površinu čvrstog katalizatora; (2) hemijske reakcije H_2O_2 sa Fe-aktivnim mestima katalizatora ($\equiv Fe^{2+}$ i/ili $\equiv Fe^{3+}$), gde dolazi do stvaranja kompleksa ($\equiv Fe-H_2O_2$), koji potom disocira uz formiranje površinski vezanih radikala ($\cdot OH - \cdot OH_p$ i $\cdot OOH$ (hidroperoksil radikal) – $\cdot OOH_p$; reakcije R1-R5) i (3) reakcije generisanih $\cdot OH$ radikala sa molekulima organskih polutanata (bilo adsorbovanih, u neposrednoj blizini katalizatora ili u vodenoj fazi). Pored inicirajućih reakcija Fenton-procesa, simultano se mogu odvijati i određene kompetitivne reakcije koje negativno utiču na produkciju radikala od značaja za heterogeni tretman (tabela 2; reakcije R6-R9). Dodatno, retki su slučajevi gde izluživanje aktivnog metala nije zabeleženo, te koncentracija istog u vodenom medijumu može inicirati homogeni Fenton-proces (tabela 2; reakcije R10-R23). Iz tog razloga degradacija polutanata se može odvijati u dve faze: (1) „spora“ heterogena reakcija i (2) „brza“ homogena reakcija pospešena

izluženim Fe (He i dr., 2016; Vorontsov, 2019; Thomas i dr., 2021; Wang i Tang, 2021).

Tabela 2. Mehanizam osnovnih reakcija Fenton-procesa

Pojašnjenje	Reakcija	
Inicijacija heterogenog Fenton-procesa		
Formiranje kompleksa između H ₂ O ₂ i Fe-aktivnih mesta na čvrstom katalizatoru.	$\equiv\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2$	R1
	$\equiv\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2$	R2
Prenos naelektrisanja sa liganda na Fe uz nastanak površinski vezanih radikala.	$\equiv\text{Fe}^{2+}\text{-H}_2\text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH}_p + \text{OH}^-$	R3
	$\equiv\text{Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{O}_2 \rightarrow \equiv\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OOH}_p + \text{H}^+$	R4
Površinski vezani hidroperoksilni radikali mogu doprineti regeneraciji $\equiv\text{Fe}^{2+}$.	$\equiv\text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OOH}_p \rightarrow \equiv\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	R5
Limitirajuće reakcije heterogenog Fenton-procesa		
Produkovani radikali mogu oksidovati $\equiv\text{Fe}^{2+}$, a da pri tome ne nastaju nove reaktivne vrste. Takođe, $\cdot\text{OH}$ radikali mogu biti „zahvaćeni“ H ₂ O ₂ u višku i $\cdot\text{OOH}$ radikalima.	$\equiv\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH}_p \rightarrow \equiv\text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	R6
	$\equiv\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OOH}_p + \text{H}^+ \rightarrow \equiv\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	R7
	$\cdot\text{OH}_p + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OOH}_p + \text{H}_2\text{O}$	R8
	$\cdot\text{OH}_p + \cdot\text{OOH}_p \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	R9
Inicijacija homogenog Fenton-procesa		
Reakcije izluženih Fe-vrsta sa oksidantom.	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OH} + \text{OH}^-$	R10
	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OOH} + \text{H}^+$	R11
Prelazak hidroperoksilnog u superoksidni radikal, i obrnuto.	$\cdot\text{OOH} \leftrightarrow \cdot\text{O}_2^-$	R12
Regeneracija jona Fe ²⁺ kroz reakciju sa radikalskim vrstama.	$\text{Fe}^{3+} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	R13
	$\text{Fe}^{3+} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2$	R14
Limitirajuće reakcije homogenog Fenton-procesa		
Oksidacija jona Fe ²⁺ prisutnim radikalskim vrstama.	$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$	R15
	$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	R16
	$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{O}_2^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	R17
	$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OOH} + \text{H}_2\text{O}$	R18
	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	R19
	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{O}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{O}_2$	R20
	$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	R21
	$\cdot\text{OOH} + \cdot\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	R22
	$\cdot\text{OOH} + \cdot\text{OOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	R23

2.2.1.2. Procesni parametri koji utiču na efikasnost tretmana

Da bi krajnji rezultat odabranog AOPs procesa bio na zadovoljavajućem nivou, ali i ekonomski isplativ, potrebno je sprovesti optimizaciju procesnih parametara. U slučaju heterogenog Fenton-procesa najznačajniji su: (1) Fentonov reagens (doza čvrstog Fe-katalizatora i inicijalna koncentracija H₂O₂); (2) pH vrednost reakcionog medijuma i (3) inicijalna koncentracija

boje, a pored njih dodatno se ispituju i vreme i temperatura reakcije (Nidheesh i dr., 2013; Pliego i dr., 2015; Wang i dr., 2016; Matavos-Aramyan i Moussavi, 2017; Mirzaei i dr., 2017; Javaid i Qazi, 2019; Zhang i dr., 2019; Grassi et al, 2020; Thomas i dr., 2021).

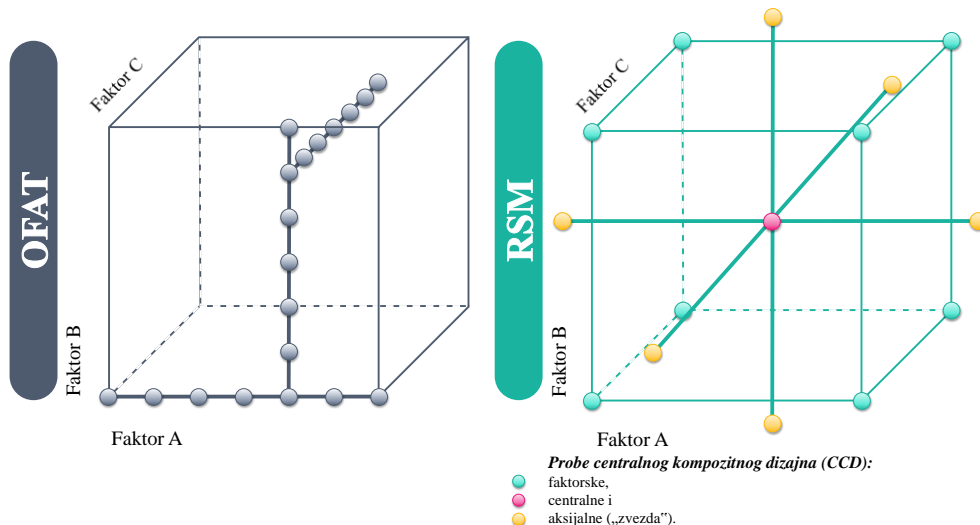
Bitno je odrediti optimalnu dozu Fentonovog reagensa jer se sa dodatim viškom dešavaju različite limitirajuće reakcije. Naime, direktno je povezan porast efikasnosti degradacije molekula boja sa povećanjem doze Fe-katalizatora i inicijalne koncentracije H₂O₂. U tim uslovima ima dovoljno Fe-aktivnih mesta sa kojima oksidant reaguje i formira glavni proizvod Fentonove reakcije – [•]OH radikale. Dalje, kada je izvor Fe dodat u višku moguće je odvijanje reakcije „zahvatanja“ ovih radikala od strane katalizatora (tabela 2; R6), a slično se dešava i sa oksidantom, gde H₂O₂ direktno reaguje sa [•]OH radikalima (tabela 2; R18). Takođe, postoji mogućnost povećanog neželjenog izluživanja Fe sa katalizatora (Nidheesh i dr., 2013; Pliego i dr., 2015; Wang i dr., 2016; Zhang i dr., 2019). Sledeći parametar od važnosti je pH vrednost reakcionog medijuma. Na prvom mestu bitan je njegov uticaj na dekompoziciju oksidanta, gde vrednosti niže od optimalne dovode do reakcije između H₂O₂ i H⁺ (nastaje stabilan oksonijum jon – H₃O₂⁺), dok više vrednosti dovode do raspadanja H₂O₂ na O₂ (Nidheesh, 2015; Wang i dr., 2016; Matavos-Aramyan i Moussavi, 2017). U slučaju Fe-katalizatora pri neutralnim i baznim sredinama (>7 pH jedinica) prisutni OH⁻ joni mogu reagovati sa ≡Fe³⁺ i tako inhibirati produkciju [•]OH radikala (Xiao i dr., 2018). Takođe, moguća je i promena naelektrisanja i oblika molekula boje (polutanta) sa promenom pH vrednosti (Wang i Bai, 2017). Poželjno je da inicijalna koncentracija boje bude niža, jer se time smanjuje negativan efekat zauzimanja Fe-aktivnih mesta sorbovanim molekulima boje, što dalje utiče na formiranje [•]OH radikala. Dodatno, za industrijsku skalu bitno je unapred odrediti kapacitet Fentonovog reagensa pri različitim koncentracijama boje, jer se razređenje efluenta mora podesiti pre AOPs tretmana (Nidheesh i dr., 2013; Matavos-Aramyan i Moussavi, 2017; Javaid i Qazi, 2019). Generalno, reakciono vreme se može produžavati sve dok se ne postigne zadovoljavajuća efikasnost Fenton-procesa, bilo da se prati efikasnost obezbojavanja vodenog rastvora ili mineralizacija molekula boje (Javaid i Qazi, 2019). Dodatno, porast temperature može imati pozitivno dejstvo na brzinu reakcije, dok pri temperaturama preko 40°C dolazi do termalne dekompozicije H₂O₂ što dalje negativno utiče na rezultat tretmana (Nidheesh i dr., 2013; Wang i dr., 2016; Javaid i Qazi, 2019).

Određivanje (pozitivnih ili negativnih) uticaja pomenutih procesnih parametara na ishod Fenton-procesa vrši se kroz studije optimizacije. Najčešće je korišćen jednofaktorski princip (po-jedan-faktor; eng. *One-factor-at-a-time* – OFAT), koji je zasnovan na varijaciji jednog parametra dok se ostali

održavaju konstantnim (*Karimifard i Moghaddam, 2018*). Naime, rezultati analize ovog tipa mogu dovesti do pogrešnih zaključaka, najpre zbog uskog eksperimentalnog opsega, kao i do povišenih troškova istraživanja u smislu potrošnje reagenasa i vremena. Iz ovih razloga sve češće se primenjuje metoda odzivnih površina (eng. *Response Surface Methodology – RSM*) zasnovana na statističkom dizajnu eksperimenta (eng. *Design of Experiment – DOE*), koja omogućuje određivanje međusobnih interakcija između faktora koji utiču na proces i odgovora (rezultata). Neke od prednosti upotrebe datog multivarijantnog pristupa su: (1) proces je optimizovan sa manjim brojem eksperimentalnih proba u odnosu na OFAT princip; (2) razumevanje širokog eksperimentalnog opsega testiranih procesnih parametara; (3) poređenje i analiza međusobnih interakcija ispitivanih faktora i njihova nelinearna veza sa odgovorom i (4) kvalitet rezultata se može potvrditi statističkom analizom. Prema tome, osnovna ideja RSM je izmena svih relevantnih faktora istovremeno, tokom unapred isplaniranog eksperimenta, a zatim povezivanje i interpretacija dobijenih rezultata primenom statističkih modela. Na taj način se dobija značajan broj informacija iz malog broja eksperimentalnih proba, pri čemu se štede vreme, ekonomski i fizički troškovi. Upravo zbog navedenih prednosti, RSM metodologija se u poslednjoj dekadi primenjuje za optimizaciju različitih hemijskih eksperimenata (*Sakkas i dr., 2010; Nair i dr., 2014; Bashir i dr., 2015; Karimifard i Moghaddam, 2018; Drumm i dr., 2019; de Matos Vargas i dr., 2019*). Centralni kompozitni (eng. *Central Composite Design – CCD*) i Box-Behnken dizajn (BBD) su široko korišćene metode višefaktorske optimizacije, a zasnovane su na prilagođavanju empirijskih modela eksperimentalno dobijenih podataka. CCD ima tri grupe eksperimentalnih proba: (1) faktorske, na dva nivoa (+1, -1), (2) centralne probe, koje predstavljaju ponovljene probe nultog nivoa i koriste se za procenu eksperimentalne greške i (3) aksijalne ili „zvezda“ probe, koje su aksijalno fiksirane i koriste se kao kvadratni činioci (+ α , - α) (*Grassi et al, 2020*). BBD ima manje proba od CCD-a, jer „zvezda“ probe nisu uključene u ovaj dizajn. Oba dizajna se koriste za uklapanje polinomskih jednačina drugog reda, pomoću kojih je moguće odrediti optimalne uslove Fentonove reakcije (*Karimifard i Moghaddam, 2018*). Slika 5 prikazuje vizuelne razlike u ispitivanom eksperimentalnom prostoru primenom OFAT i RSM (CCD) metodologija. Najčešće korišćeni softveri za obradu podataka RSM metodom su Design Expert, Minitab i Statistica.

2.3. Čvrsti materijali kao katalizatori Fentonove reakcije

Opšte je prihvaćeno shvatanje o značajnosti razvoja heterogenog katalizatora sposobnog da bude aktivan, tj. selektivan u smislu reakcije sa H₂O₂, dugoročno stabilan i ekonomski isplativ (*Pliego i dr., 2015; He i dr., 2016*;

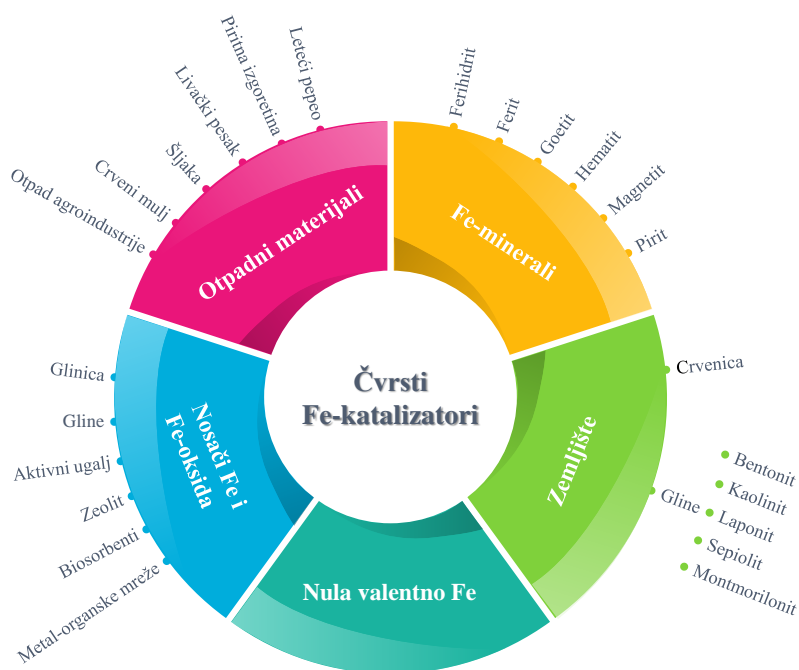


Slika 5. Ispitivan eksperimentalni prostor primenom OFAT i RSM metodologije

Wang i dr., 2016; Bello i dr., 2019; Vorontsov, 2019). Takođe, rezultati istraživanja ukazuju da se primenom čvrstih katalizatora u Fenton-sistemu postižu niske koncentracije izluženog Fe. Postoje dva razloga za ovu pojavu: (1) joni Fe koji poseduju katalitičku aktivnost su imobilisani na materijalima (nosačima) različitim metodama pripreme katalizatora (hemijski: pilarenje, impregnacija, precipitacija; fizički: termalne metode, fizičko-hemijski potpomognute metode: ultrazvuk, mikrotalasi), pri čemu joni bivaju zaštićeni od strane nosača čime se redukuje gubitak Fe u vodenu sredinu tokom reakcije i (2) hemijska struktura i sastav heterogenog Fenton katalizatora olakšavaju prenošenje elektrona sa elektron-donora na Fe(III), ubrzavaju redukciju Fe(III) do Fe(II), pri čemu se postiže efektivno kruženje Fe(III) i Fe(II) na čvrstom katalizatoru (Wang i Bai, 2017; Zhang i dr., 2019; Kumar i dr., 2020).

Naime, katalizatori heterogene Fentonove reakcije se dele na (1) „podržane“ – nosači aktivnih jona i (2) materijale koji već imaju prisutne jone Fe i/ili drugih prelaznih metala na svojoj površini. U dosadašnjim istraživanjima je dat pregled primene različitih materijala kao „podržanih“ katalizatora, među kojima se ističu: gline (bentonit, kaolinit, laponit, sepiolit, itd.), zeoliti, aktivni ugalj, silikati, biosorbenti i dr. Pored njih, materijali iz druge grupe (imaju prisutne aktivne jone), imaju predstavnike kao što su: oksidi Fe (magnetit, hematit, goetit, pirit, itd.), nula valentno Fe, ali i različiti otpadni materijali (leteći pepeo, piritna izgoretina, čelična strugotina, crveni mulj, mulj nakon prečišćavanja komunalnih otpadnih voda, mulj papirne industrije, razni biološki rezidui (šećerni rezanci, sojine ljuspice, pirinčane ljuspice, itd.)) (Navalon i dr., 2010; Navalon i dr., 2011; Becelic-Tomin i dr., 2014; Bokare

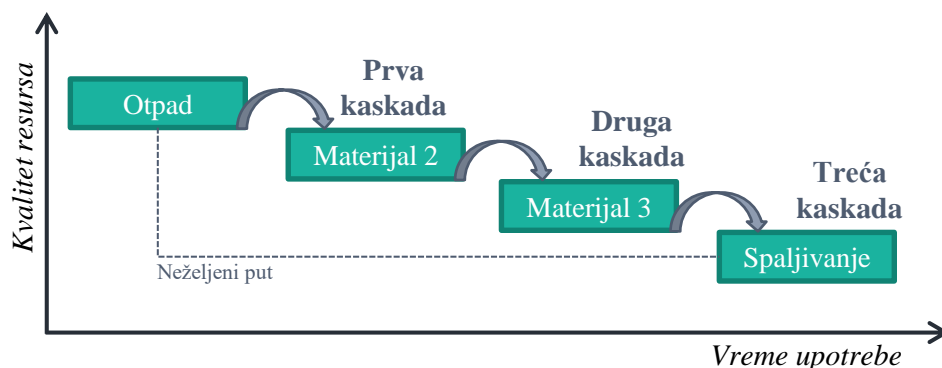
i Choi, 2014; Nidheesh, 2015; Zhou i dr., 2015; Benett i dr., 2016; He i dr., 2016; Wang i dr., 2016; Mirzaei i dr., 2017; Nasuha i dr., 2019; Bello i dr., 2019; Drumm i dr., 2019; Maleki Rizi i dr., 2019; Vorontsov, 2019; Zhang i dr., 2019; Zhu i dr., 2019). Slika 6 ilustruje podelu čvrstih materijala do sada primenjenih u svrzi katalizatora Fentonove reakcije.



Slika 6. Materijali primenjivani kao katalizatori heterogenog Fenton-procesa

U cilju istraživanja ove disertacije izvršena je pretraga primene (strukturno) različitih industrijskih otpadnih ostataka (sojine ljuspice, papirni mulj, filterski pesak i crveni mulj) u tretmanu otpadnih voda. Među navedenim materijalima agroindustrijski otpaci najčešću primenu imaju u procesu adsorpcije (*Bhatnagar i Sillanpää, 2010; Honorio i dr., 2016*), dok je u preglednom radu *Benett i dr., (2016)* prikazan manji broj istraživanja u kojima je ispitivan katalitički potencijal datih materijala. Sličan trend je uočen tokom literaturne pretrage upotrebe otpadnog papirnog mulja i otpadnog filterskog peska (*Bhatnagar i Sillanpää, 2010; Jovanović i Rajaković, 2010; Zhou i dr., 2015*). Dok su autori *Wang i dr., (2019)* dali obiman pregled primene otpadnog crvenog mulja u tretmanu različitih otpadnih voda, među kojima postoje istraživanja u sveri katalitičke degradacije tekstilnih boja. Svakako, kada se razmatra mogućnost korišćenja otpadnih materijala kao potencijalnih katalizatora, svi troškovi prikupljanja ili rukovanja se moraju uzeti u obzir kada se vrši ekonomska analiza proizvodnje katalizatora.

Ekonomska isplativnost se posebno razmatra kada se otpadni ostaci koriste samo kao inertna podloga, a aktivna faza se generiše iz komercijalnih hemikalija. Smatra se da su tzv. „nosači“ dominantna komponenta u celokupnoj masi heterogenih katalizatora što bi značilo da bi se njihovom proizvodnjom u cilju podrške oksidacijskoj katalizi smanjili troškovi sinteze katalizatora, ali i troškovi vezani za količinu otpada (odlaganje, spaljivanje). Idealan katalizator je onaj koji se u potpunosti sastoji od recikliranih elemenata, što je redak slučaj, ili kojem su za istu svrhu neophodni minimalni dodaci/skupa obrada (Nidheesh, 2015; Benett i dr., 2016; Vorontsov, 2019; Zhu i dr., 2019). Dodatak ekonomskoj analizi je i procena životnog ciklusa (eng. *Life Cycle Assessment* – LCA) proizvedenog katalizatora. LCA je standardizovana metoda koja podrazumeva prikupljanje i vrednovanje podataka o ulazima, izlazima i mogućim uticajima procesa i/ili proizvoda na životnu sredinu tokom životnog ciklusa. Kao takva se može primeniti za poređenje životnih ciklusa i/ili faza životnih ciklusa različitih proizvoda, procesa i sistema (Rodríguez i dr., 2016; Agarski i dr., 2017; Vukelic i dr., 2018). Jasno je da je iskorišćenje otpadnih materijala (recikliranje) u direktnoj vezi sa globalno popularnim pojmom *cirkularne ekonomije*, koji se definiše kao strategija koja ima za cilj povećanje materijalne vrednosti i korišćenja raspoloživih resursa kroz kružne tokove materijala, čime se stvara dodatna vrednost, smanjuje otpad, potrošnja primarnih resursa i opterećenje životne sredine. Pomenuti kružni tokovi mogu biti zatvoreni (eng. *closed-loop*, u sklopu jedne industrije) i otvoreni (eng. *open-loop*, više različitih industrija), a omogućavaju cirkulaciju resursa (materijala, otpada, vode i energije). Kruženje materijala (nusprodukata ili otpada) se ostvaruje kroz princip *kaskadiranja* (slika 7), koji omogućava dugoročniju upotrebu materijala, čime se redukuje količina otpada (za deponovanje ili spaljivanje), potreba za sirovinama, kao i potrošnja energije za procesuiranje istih (Lacy i Ruthqvist, 2015; Kalverkamp i dr., 2017; Saavedra i dr., 2018; Campbell-Johnston i dr., 2020; Niu i dr., 2021).



Slika 7. Kaskadiranje materijala (otpada)

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Cilj i plan istraživanja

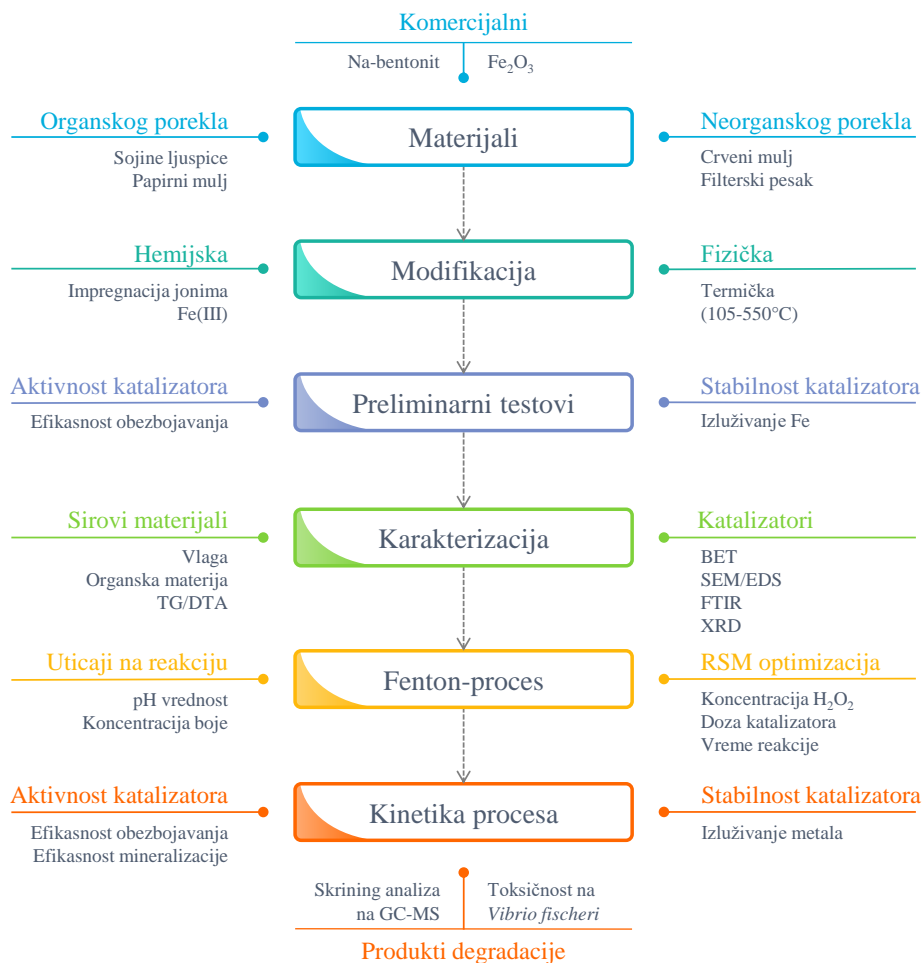
Cilj istraživanja ove disertacije bio je ispitivanje katalitičkog potencijala modifikovanih industrijskih, otpadnih ostataka (sojinih ljuspica, papirnog mulja, crvenog mulja, filterskog peska) u procesu uklanjanja reaktivne boje iz vodenog rastvora. Aktivnost i stabilnost pripremljenih katalizatora je ispitana u heterogenom Fenton-procesu. Eksperimentalni deo istraživanja je tekao u dve faze, sa pojedinačnim koracima predstavljenim na slici 8:

- *Priprema katalizatora heterogene Fentonove reakcije* – podrazumevala je hemijsku (impregnacija jonima Fe(III) – otpadne sojine ljuspice i otpadni papirni mulj) i fizičku modifikaciju (termička – otpadni crveni mulj i otpadni filterski pesak). Radi poređenja, izvršena je i modifikacija komercijalno dostupnih materijala – glina Na-bentonit i Fe₂O₃. Zatim je sprovedeno preliminarno ispitivanje efikasnosti obezbojavanja rastvora tekstilne boje, kao i stabilnosti primenjenih katalizatora nakon oksidacionog tretmana. Na osnovu postignutih rezultata odabrani su katalizatori za dalju upotrebu, koji su zajedno sa početnim materijalima detaljno okarakterisani.
- *Optimizacija heterogenog Fenton-procesa* – je podeljena na dva segmenta, gde je prvi bio usmeren ka ispitivanju različitih uticaja na Fentonovu reakciju i primeni RSM metode za optimizaciju tretmana reaktivne boje. Dat je uvid u međusobne interakcije izabranih procesnih parametara, kao i optimalnih uslova reakcije. Drugi segment je zasnovan na praćenju kinetike obezbojavanja i mineralizacije boje, kao i određivanja oksidacionih intermedijera i toksičnosti sintetičkog vodenog rastvora nakon tretmana, na osnovu kojih je dat predlog mehanizma degradacije ispitivane tekstilne boje.

3.2. Korišćeni materijali

Za istraživanja katalitičkog potencijala industrijskih otpadnih ostataka odabrani su sledeći materijali: (1) sojine ljuspice (eng. *waste soybean hulls*, WSH) dopremljene iz fabrike za preradu soje (Bečej, RS), sa godišnjim kapacitetom od 250000 t; (2) papirni mulj (eng. *waste paper mill sludge*, WPS) je dopremljen iz fabrike papira (Beograd, RS), koja se bavi proizvodnjom kartona iz recikliranog papira, sa godišnjim kapacitetom od 90000 t; (3) komercijalni Na-bentonit (Na-B) klase Claris-p 70 kompanije „Bentoproduct“ iz Šipova (BiH); (4) crveni mulj (eng. *waste red mud*, WRM) je dopremljen iz regionalne fabrike glinice (BiH); (5) filterski pesak (eng.

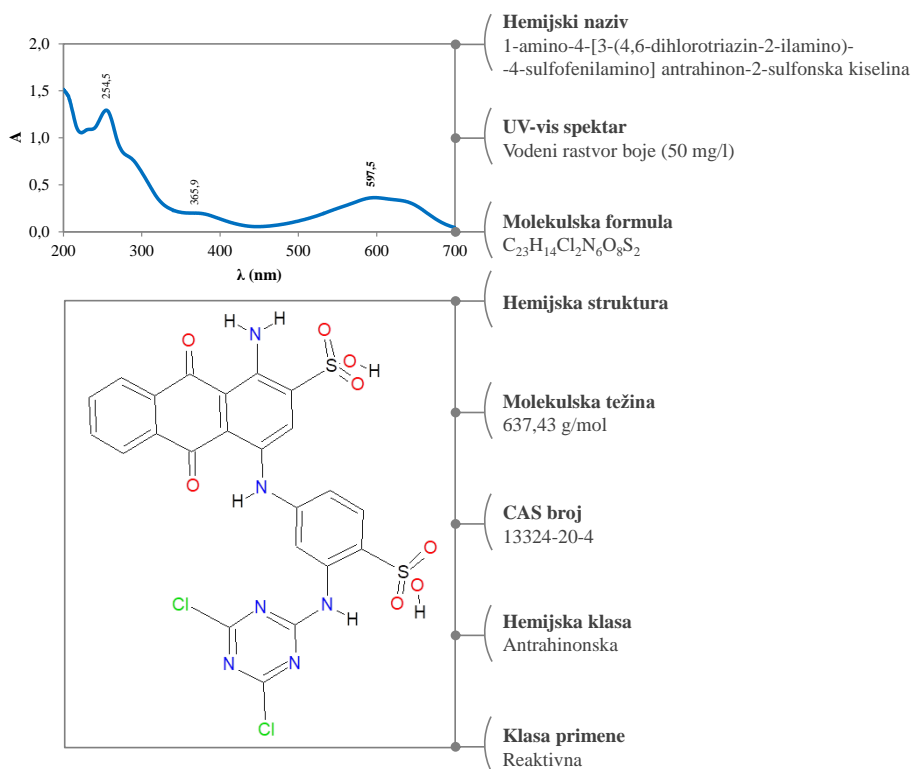
waste filter sand, WFS) je dobijen iz filtera za uklanjanje Fe i Mn iz lokalnog postrojenja za pripremu vode za piće (RS) i (6) komercijalni Fe₂O₃ dostavljen od strane Sigma Aldrich kompanije.



Slika 8. Šematski prikaz koraka istraživanja

Model polutant korišćen u istraživanjima je komercijalna, sintetička, tekstilna Reactive Blue 4 boja (RB4) proizvedena od strane Sigma Aldrich kompanije. Hemijska struktura, osnovne oznake, karakteristike i UV-vis spektar vodenog rastvora boje su prikazane na slici 9.

Sve hemikalije primenjene u radu su bile odgovarajuće čistoće i korišćene su bez prethodnog prečišćavanja. Nazivi i proizvođači pojedinačnih supstanci će biti navedeni u sklopu eksperimentalnih procedura gde su iste primenjene. Svi rastvori su pripremljeni sa dejonizovanom vodom (DI, Labconco WaterPro RO/PS Station, USA) ASTM tipa I (0,056 µS/cm).



Slika 9. Karakteristike RB4 boje

3.3. Metode pripreme katalizatora

3.3.1. Hemijska metoda – Impregnacija jonima Fe(III)

Impregnacija sirovih otpadnih ostataka organskog porekla i komercijalnog Na-B (materijala nosača) je izvedena prema konvencionalnoj (*Iurascu i dr., 2009; Azmi i dr., 2014*) i ultrazvukom unapređenoj metodi. Pripremljeni su katalizatori različitih molarnih odnosa (Fe^{3+} /materijal), i to: 0,6; 1,25; 3; 5; 7; 9 i 11 mmol Fe^{3+} /g. Hemikalije korišćene u ovom eksperimentalnom segmentu su $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ i Na_2CO_3 (Sigma Aldrich), dok je mešanje reaktanata vršeno pomoću magnetne mešalice (IKA Topolino, Nemačka). Otpadni materijali (WSH i WPS (vodena suspenzija)) su po dopremanju isprani sa DI (do 1 l/g materijala, pomoću vakuum-filtracije), osušeni na sobnoj temperaturi i usitnjeni primenom električnog mlina (SENCOR SCG 1050BK, Češka) na frakciju $\leq 0,3$ mm. Na-B, osnovnih karakteristika $<0,015\%$ Fe; $<0,8\%$ Na; $<0,8\%$ Ca; 90-120 meq/100 g (C.E.C) i 88-92% montmorilonita, je takođe prosejan na frakciju $\leq 0,3$ mm neposredno pre korišćenja.

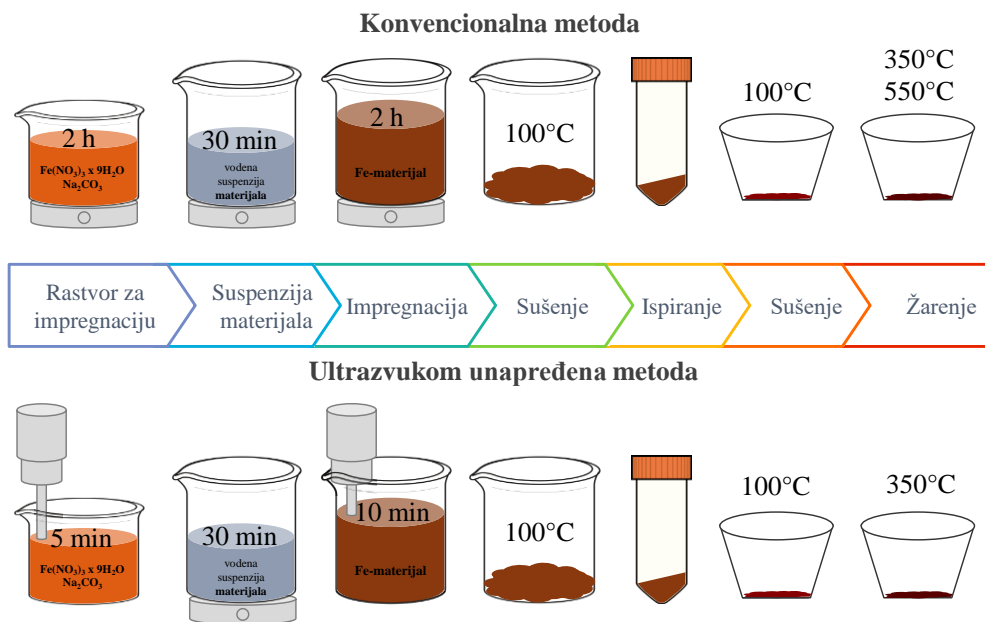
Iako se proces impregnacije svrstava u hemijsku metodu, isti podrazumeva i dodatan korak termičkog tretmana, sa ciljem finalne konverzije i fiksacije metala od značaja. Iz tog razloga je izvršeno ispitivanje uticaja različitih temperatura kalcinacije (350 i 550°C) tokom konvencionalne sinteze katalizatora. Nakon odabira serije koja je pokazala bolju stabilnost u heterogenom Fenton-procesu primenjena je ultrazvukom unapređena metoda impregnacije. Šematski prikaz datih metoda je prikazan na slici 10, a izgled početnih i modifikovanih materijala na slici 11.

Procedura konvencionalne mokre impregnacije je sačinjena od sledećih koraka: (1) prekursor soli Fe je pripremljen mešanjem 0,2 M rastvora $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ i praškastog Na_2CO_3 (molarni odnos je bio $[\text{Na}^+]/[\text{Fe}^{3+}]=1$), tokom 2 h; (2) suspenzija 1 g sirovog otpadnog materijala ili Na-B je pripremljena mešanjem sa 50 ml DI u trajanju od 30 min; (3) rastvor za impregnaciju (iz koraka 1) je kap-po-kap dodavan suspenziji materijala-nosača (korak 2), koji su zatim energično mešani 2 h; (4) impregnisani materijali, dalje nazvani *Fe-WSH*; *Fe-WPS* i *Fe-B*, su osušeni do suva u vodenom kupatilu (GFL 1042, Nemačka); (5) osušeni katalizatori su nekoliko puta centrifugirani (SIGMA 3-16P, Nemačka) radi ispiranja sa DI (do 1 l); (6) ponovo su osušeni u vodenom kupatilu i (7) kalcinovani na određenoj temperaturi (350 ili 550°C) u peći za žarenje (Instrumentarija Zagreb). Ovakvo pripremljene serije uzoraka su nazvane *Fe-WSH-t*, *Fe-WPS-t* i *Fe-B-t*, gde je *t* primenjena temperatura žarenja.

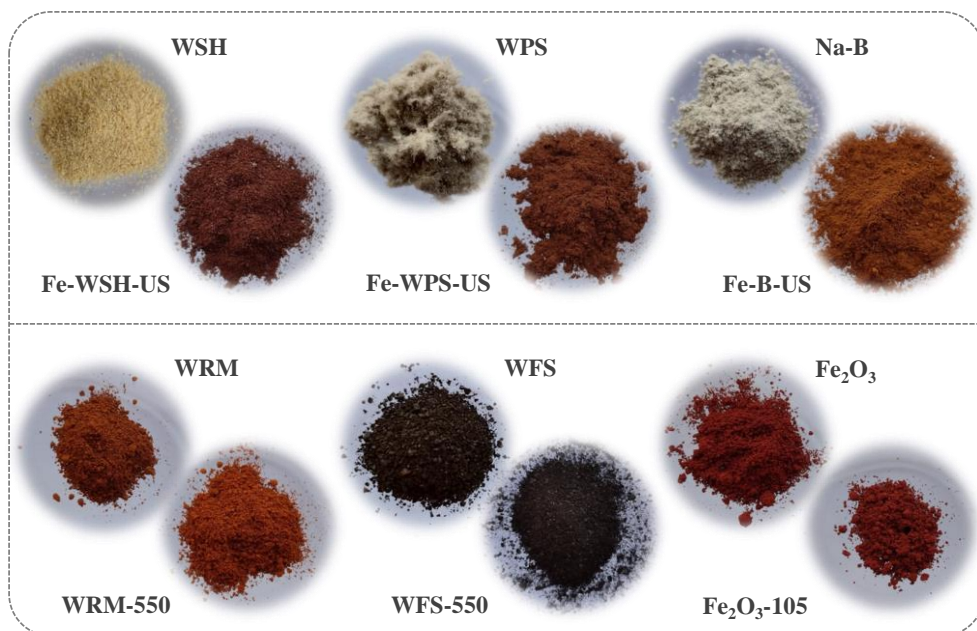
Ultrazvukom unapređena metoda impregnacije je tekla prema sledećim koracima: (1) prekursor soli Fe je pripremljen sa istim hemikalijama iz prethodnog koraka 1, ali uz upotrebu ultrazvuka (Ultrasonic Homogenizer Sonopuls HD 2200, Bandelin, Nemačka) u trajanju od 5 min, frekvenciji od 20 kHz i amplitudi od 10%; (2) suspenzija materijala je pripremljena kao i kod prethodno opisanog koraka 2; (3) pripremljeni rastvor za impregnaciju (korak 1) dodavan je kap-po-kap suspenziji nosača (korak 2), nakon čega je primenjen ultrazvuk u trajanju od 10 min i amplitudi od 10%; (4-6) isti su kao i prethodno opisani koraci, a (7) kalcinacija impregnisanih katalizatora je sprovedena na 350°C; tako pripremljeni uzorci su obeleženi kao *Fe-WSH-US*; *Fe-WPS-US* i *Fe-B-US* (slika 11).

3.3.2. Fizička metoda – Termički tretman

Sirovi otpadni ostaci neorganskog porekla su tretirani pri različitim temperaturama (105-550°C), dok je komercijalni Fe_2O_3 korišćen nakon sušenja na 105°C. Otpadni materijali su po dopremanju isprani sa DI (do 1 l/g, pomoću vakuum-filtracije; u slučaju WRM prethodilo je ispiranje sa 0,1 M HCl), zatim su osušeni na sobnoj temperaturi i na kraju prosejani na frakciju



Slika 10. Šematski prikaz različitih metoda impregnacije WSH, WPS i Na-B



Slika 11. Izgled početnih i modifikovanih materijala korišćenih u radu

$\leq 0,3$ mm. Potom su otpadni materijali termički tretirani u univerzalnoj sušnici (105 i 180°C; Memmert, Nemačka) i peći za žarenje (250; 350; 450; 550°C) tokom 2 h. Komercijalno dostupan Fe_2O_3 je imao sledeće karakteristike: sadržaj Fe u opsegu od 68,2-71,7% i veličinu čestica ≤ 50 nm. Tako pripremljeni katalizatori su nazvani **WRM-t**, **WFS-t** i **Fe_2O_3 -t**, gde je *t* primenjena temperatura žarenja, odnosno sušenja (slika 11).

3.4. Metode karakterizacije primenjenih materijala

Početni i modifikovani materijali su podvrgnuti različitim fizičko-hemijskim analizama. Odabrani katalizatori su podvrgnuti sledećim metodama karakterizacije: (1) strukturalna analiza pora i specifične površine, (2) skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetsom disperzionom spektroskopijom X-zraka (eng. *Scanning Electron Microscopy coupled with Energy Dispersive Spectrometry*, SEM/EDS), (3) rendgenska difrakciona analiza (eng. *X-ray Diffraction Analysis*, XRD) i (4) infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (eng. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, FTIR). Pored ovih tehnika, sirovi materijali su okarakterisani: (5) sadržajem vlage i organske materije kao i (6) termogravimetrijskom analizom (eng. *Thermogravimetry/Differential Thermal Analysis*, TG/DTA).

Određivanje sadržaja vlage i organske materije početnih otpadnih materijala je izvršeno sušenjem 5 g sirovog uzorka na 105°C do konstantne mase (% vlage), a na osnovu SRPS EN 12879:2007 standarda. Zatim je žarenjem na 550°C do konstantne mase određen % organske materije, što je u skladu sa procedurom SRPS EN 12880:2007.

Termička analiza je sprovedena na uređaju SDT Q600 (TA Instruments, SAD), u atmosferi azota sa brzinom zagrevanja od 20°C/min i protokom gasa od 100 cm³/min. Temperaturni opseg se kretao od sobne temperature do 900°C.

Analiza specifične površine i strukture pora izvršeno je na instrumentu Autosorb iQ Surface Area Analyzer (Quantachrome Instruments, SAD), primenom adsorpcije azota na 77 K. Uzorci su pre analize degasirani u vakuumu na temperaturi od 105°C. Konkretno, specifična površina ispitivanih materijala je određena na osnovu multi-point BET (Brunauer-Emmett-Teller) modela, ukupna zapremina pora (eng. *total pore volume*, TPV) i srednji radijus pora (eng. *average pore radius*, APR) su takođe izračunati, zapremina mezopora je određena pomoću BJH (Barrett-Joyner-Halenda) modela, a zapremina mikropora na osnovu HK (Horvath-Kawazoe) modela.

Analiza morfologije ispitivanih materijala je sprovedena pomoću SEM aparata TM3030 (Hitachi High-Technologies, Japan) koji je kuplovan sa EDS (Bruker Quantax 70 X-ray detector system, Bruker Nano, Nemačka).

XRD metoda je primenjena radi ispitivanja prisutnih kristalnih faza i za određivanje strukturnih svojstava, a izvršena je na Rigaku MiniFlex 600 (SAD) difraktometru sa CuK α zračenjem (opseg merenja je bio $5 < 2\theta < 80^\circ$ sa povećanjem od $0,03^\circ$). Difraktogrami su obrađeni u softveru HighScore Plus, a kristalne faze su potvrđene JCPDS (eng. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) i COD karticama (eng. *Crystallography Open Database*). Prema Šererovoj (Scherrer) formuli je izračunata veličina kristala hematita nakon primenjenih metoda modifikacije (formula (I)):

$$D \text{ (nm)} = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (\text{I})$$

gde je: D prosečna veličina kristala u nm,

λ talasna dužina X-zraka,

β širina najintenzivnijeg pika (eng. *full-width at maximum* – FWHM) i

θ difrakcioni ugao (Bragov ugao refleksije).

Za identifikaciju prisutnih funkcionalnih grupa na površini materijala korišćena je FTIR metoda (Thermo-Nicolet Nexus 670, SAD). Svi uzorci su snimljeni primenom KBr tehnike u opsegu od $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ u modu difuzne refleksije, sa rezolucijom od 4 cm^{-1} . Obrada spektara je urađena pomoću OMNIC softvera.

3.5. Procedura heterogenog Fenton-procesa

Preliminarna ispitivanja katalitičke aktivnosti i stabilnosti modifikovanih otpadnih ostataka, kao i korišćenih komercijalnih materijala, izvršena su sa svim pripremljenim katalizatorima. U slučaju impregnacije jonima Fe(III), kako je navedeno u poglavlju 3.3.1, prvo je ispitan uticaj kalcinacije (pri 350 i 550°C) radi odabira odgovarajuće temperature za dalju primenu ultrazvuka u modifikaciji organskih otpadnih ostataka. Hemikalije korišćene u ovom eksperimentalnom delu su: 30% H_2O_2 (Centrohema), 95–97% H_2SO_4 (Zorka Pharma), vodeni rastvor RB4 boje.

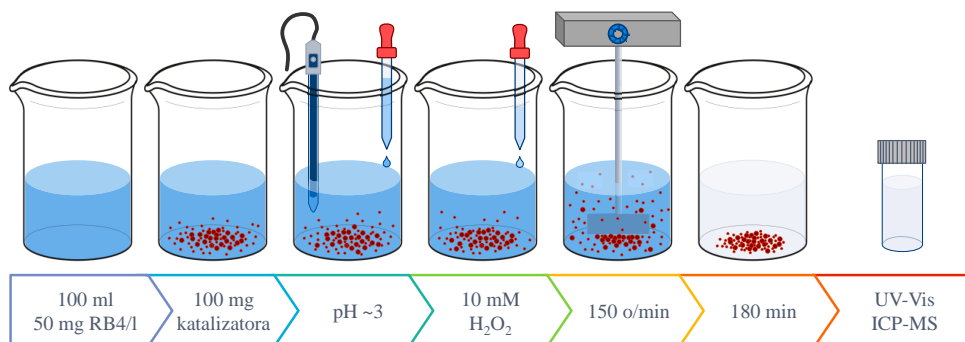
Eksperimentalni koraci i uslovi heterogene Fentonove reakcije su šematski prikazani na slici 12 i detaljnije opisani u daljem tekstu: (1) 100 ml rastvora RB4 boje (50 mg/l) je odmereno; (2) 100 mg čvrstog katalizatora je dodato rastvoru boje; (3) pH vrednost suspenzije je podešena na ~ 3 (WTW inoLab pH/ION 735, Nemačka) sa razblaženom H_2SO_4 ; (4) oksidant (H_2O_2) je potom dodat radi postizanja koncentracije u rastvoru od 10 mM ; (5) zatim je reakciona smeša postavljena na aparaturu za JAR test (FC6S VELP Scientific,

Italija), na 150 obrtaja/min ukupno 180 min. Po završetku reakcije, smeša je profiltrirana kroz 0,45 μm membranski filter (Millipore all-glass filter set), radi odvajanja katalizatora. Uticaj filtracije početnog rastvora RB4 boje je određen pre oksidacionih testova, gde je zadržavanje boje na korišćenom filteru iznosilo 3,03%. Odmah potom je odmerena efikasnost obezbojavanja na osnovu izmerene apsorbance $\lambda=597,5$ nm (UV-Vis spektrofotometar, UV-1800, Shimadzu, Japan), dok je stabilnost katalizatora praćena pomoću ICP-MS (7700 Agilent Technology, Japan), a izražena je kao sadržaj izluženog Fe. Efikasnost obezbojavanja je izračunata na osnovu formule (II):

$$\text{Efikasnost (\%)} = \frac{A_0 - A}{A_0} * 100 \quad (\text{II})$$

gde je: A_0 početna apsorbance RB4 boje (nakon filtracije) i
 A apsorbance uzorka nakon tretmana heterogenim Fenton-procesom.

Slično preliminarnim testovima nakon sprovedene modifikacije materijala, pomenuti reakcioni uslovi su korišćeni i kod testova poređenja početnih materijala i odabranih katalizatora u procesima adsorpcije i oksidacije RB4 boje. Kod sorpcionih testova koraci su isti, sem dodatka H_2O_2 koji je u ovom slučaju izuzet.



Slika 12. Šematski prikaz procedure i uslova heterogenog Fenton-procesa

3.5.1. Optimizacija Fenton-procesa

Sa ciljem pojednostavljenja RSM metode u smislu broja faktora čiji se uticaji njome ispituju, prvo je izvršena optimizacija pH vrednosti reakcionog medijuma (3; 5 i 7) i inicijalne koncentracije RB4 boje (50; 150 i 250 mg/l) primenom OFAT metodologije. Naime, praćena je efikasnost obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje i stabilnost odabranih katalizatora, dok su ostali uslovi heterogene Fentonove reakcije održavani konstantnim (slika 12; $m(\text{katalizatora})=100$ mg, $[\text{H}_2\text{O}_2]=10$ mM, $t=180$ min, $[\text{RB4}]=50$ mg/l, $\text{pH}=3$).

RSM metodologijom su ispitani uticaji 3 nezavisne varijable [(A) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$; (B) $m(\text{katalizatora})$; (C) $t(\text{vreme reakcije})$] na efikasnost obezbojavanja RB4

boje (odgovor sistema). U ovu svrhu primenjena je probna verzija softvera Design-Expert 12 (Stat-Ease Inc., SAD), gde je centralni kompozitni dizajn (CCD) izabran za dizajn i raspored eksperimentalnih proba. Tabela 3 prikazuje zadate maksimalne, centralne i minimalne nivoe svake varijable, u kodiranim i eksperimentalnim vrednostima. Uz takvu postavku eksperimenta, kreirano je 20 proba, koje uključuju i 6 replikata centralnih nivoa. Matrica eksperimenta (sačinjena od faktorskih, centralnih i „zvezda“ proba) će biti data u okviru poglavlja 4, zajedno sa postignutim efikasnostima obezbojavanja RB4 boje kod svakog materijala zasebno.

Kako se pomenuti dizajn primenjuje za izgradnju modela drugog reda, u ovom radu je primenjena stepenasta regresija unazad (eng. *backward stepwise regression*) kvadratnog modela, kako bi se pronašao redukovani model koji najbolje opisuje i objašnjava rezultate (postavljena granična vrednost $\alpha=0,1$) (Jusoh i dr., 2015; Harun i dr., 2016; Savun-Hekimoğlu i Ince, 2018). Potom je ANOVA test korišćen za statističku obradu dobijenih rezultata, najpre radi odabira modela i identifikacije međusobnih interakcija nezavisnih varijabli i odgovora. Verifikacija izabranog modela i predloženih optimalnih uslova heterogene Fentonove reakcije je izvršena verifikacionim probama, ponovljenim 5 puta.

Tabela 3. Kodirane i eksperimentalne vrednosti nezavisnih varijabli na osnovu CCD

Kod	Varijabla	Jedinica	Nivo (α)				
			-2	-1	0	+1	+2
A	c(H ₂ O ₂)	mM	0,6	3,0	6,5	10,0	12,4
B	m(katalizator)	mg	33	50	75	100	117
C	t	min	19	60	120	180	221

3.5.2. Dodatni uticaji na efikasnost heterogenog Fenton-procesa

Dodatni procesi koji mogu imati udela u ukupnoj efikasnosti tretmana su takođe ispitani pri optimalnim uslovima Fentonove reakcije. Naime, sorpcija RB4 boje na modifikovanim otpadnim materijalima je sprovedena pri dobijenim optimalnim uslovima Fentonove reakcije, ali bez dodatka oksidanta koji bi datu reakciju inicirao. Sa ovom probom u vezi je i uticaj homogenog Fenton-procesa. Nakon sprovedenog testa sorpcije, u najdužem vremenu reakcije, uzorak je profiltriran kroz membranski filter radi odvajanja katalizatora i odmah potom je u vodeni rastvor dodata određena doza oksidanta. Na taj način dolazi do reakcije između izluženog Fe i H₂O₂ dajući uvid u odvijanje homogene reakcije. Dalje, uticaj inicijalne koncentracije

H₂O₂ na efikasnost obezbojavanja je ispitana u uslovima bez prisustva čvrstog katalizatora.

3.6. Evaluacija degradacije RB4 boje

Po određivanju optimalnih uslova reakcije i verifikacije istih, izvršeno je praćenje kinetike efikasnosti heterogenog Fenton-procesa u sledećim vremenskim intervalima: 5; 15; 30; 45; 60; 80; 100; 120; 180 min. U ovim eksperimentima korišćene su sledeće hemikalije: 30% H₂O₂ (Centrohem), 95–97% H₂SO₄ (Zorka Pharma), vodeni rastvor RB4 boje, zatim ≥99,8% metanol (Merck), heksan (Sigma Aldrich), metilen-hlorid (Sigma Aldrich), 2-deoksi-D-riboza (Sigma Aldrich) tiobarbiturna kiselina (TCI), trihlorsirćetna kiselina (Sigma Aldrich), EDTA (Centrohem), fosfatni puffer (KH₂PO₄ (Lach-ner) i Na₂HPO₄ (Centrohem)), katalaza iz goveđe jetre (Sigma Aldrich), NaCl (Zorka Pharma).

3.6.1. Analiza mineralizacije RB4 boje

Pored obezbojavanja vodenog rastvora boje, izvršeno je i određivanje mineralizacije RB4 boje merenjem sadržaja ukupnog organskog ugljenika (TOC). Analiza uzoraka je sprovedena na instrumentu LiquiTOC (Elementar II, Japan), a procenat degradirane boje je izračunat prema formuli (III).

$$\text{Mineralizacija (\%)} = \frac{TOC_0 - TOC}{TOC_0} * 100 \quad \text{(III)}$$

gde je: TOC_0 početna vrednost TOC-a vodenog rastvora RB4 boje i TOC uzorka nakon tretmana heterogenim Fenton-procesom.

3.6.3. Analiza prisustva $\cdot\text{OH}$ radikala

U cilju dokazivanja prisustva $\cdot\text{OH}$ radikala sprovedena su dva testa: (1) Uticaj metanola kao „hvatača“ hidroksilnih radikala (*Schneider i dr., 2020*), gde su podešeni prethodno definisani uslovi reakcije i neposredno pre iniciranja Fentonove reakcije sa H₂O₂, reakcionoj suspenziji je dodat metanol u koncentraciji od 0,1 M. Praćena je efikasnost obezbojavanja u već zadatim vremenima kinetike reakcije. (2) Kapacitet zahvatanja $\cdot\text{OH}$ radikala (eng. *radical Scavenging Capacity – RSC%*) je određen samo u probama gde je kinetičkim testom detektovan najveći porast u efikasnosti obezbojavanja. Naime, Fentonovom reakcijom produkovani hidroksilni radikali u prisustvu 2-deoksiriboze i kiseonika grade malondialdehid. Njegovo prisustvo se određuje reakcijom sa dva molekula tiobarbiturne kiseline, pri čemu nastaje ružičasto obojeni kompleks. Dalje određivanje se vrši spektrofotometrijski na

$\lambda=532$ nm (UV-1800, Shimadzu, Japan) (Pucar Milidrag i dr., 2018), a RSC% je izračunat na osnovu formule (IV):

$$\text{RSC\%} = \frac{1-A}{A_{kon}} * 100 \quad (\text{IV})$$

gde je: A apsorbanca uzorka i
 A_{kon} apsorbanca kontrolnog uzorka.

3.6.4. Ispitivanje toksičnosti vodenog rastvora

Radi dodatne karakterizacije dobijenog efluenta izmeren je i inhibitorni efekat na *Vibrio fischeri* bakterije prema standardu ISO 11348-1:2008 uz primenu termobloka LUMIStherm, luminometra LUMIStox 300 i softvera za obradu podataka LUMISsoftIV (HACH-LANGE GmbH, Nemačka). Po završetku tretmana, profiltriranom uzorku je podešen pH na ~ 7 i dodat je rastvor katalize iz goveđe jetre (0,1 g/l), radi zaustavljanja Fentonove reakcije zahvatanjem preostalog H_2O_2 (Trovo i dr., 2011). Nakon filtracije, uzorcima je dodat NaCl (20 g/l), proverena je pH (6,5-8 pH jedinica) i izmerena je koncentracija rastvorenog kiseonika (>3 mg O_2 /l). Procenat inhibicije rasta *Vibrio fischeri* bakterija je izračunat na osnovu formule (V):

$$\text{Inhibicija (\%)} = \frac{I_{ct}-I_t}{I_{ct}} * 100 \quad (\text{V})$$

gde je: I_{ct} luminiscencija kontrole (20 g NaCl/l) i
 I_t luminiscencija uzorka nakon 30 min inkubacije.

3.6.5. Analiza produkata degradacije

Kvalitativna analiza specifičnih organskih polutanata izvršena je gasno-hromatografskom/maseno-spektrometrijskom metodom u SCAN modu (GC/MS, Agilent 7890A/5975C) pri čemu su skenirani joni u opsegu od 35-550 atomskih jedinica mase. Priprema uzoraka vode izvršena je ekstrakcijom sa heksanom i metilen-hloridom u skladu sa EPA 3510C. Za evaluaciju rezultata korišćen je softver za dekonvoluciju (eng. *Deconvolution Reporting Software*, DRS) i identifikaciju (eng. *Automated Mass Spectral Deconvolution and Identification System*, AMDIS). Identifikacija jedinjenja je izvršena primenom biblioteka masenih spektara NIST i AMDIS. Identifikovana jedinjenja su ona prepoznata sa verovatnoćom $>70\%$.

3.7. Ponovna upotreba katalizatora

Tokom testova ispitivanja kinetike heterogene Fentonove reakcije, praćen je i sadržaj izluženog Fe i drugih aktivnih jona od interesa na uređaju ICP-MS.

Nakon ispitivanja optimalnih uslova i kinetike heterogene Fentonove reakcije izvršena je primena katalizatora u testovima ponovne upotrebe. Naime, po odvajanju materijala iz reakcionog medijuma sprovedeno je ispiranje istog sa ~1 l DI (pomoću vakuum filtracije). Zatim je materijal osušen na 105°C i kao takav ponovo je primenjen u Fenton-procesu, pri optimalnim uslovima reakcije. Nakon pet uzastopnih proba izvršena je regeneracija katalizatora žarenjem uzorka na 550°C tokom 30 min, radi dekompozicije potencijalno adsorbovanih molekula RB4 boje, ali i nastalih intermedijera (*Wang i dr., 2006; Abdellaoui i dr., 2017*). U svim uzorcima određen je % obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje, kao i sadržaj izluženih aktivnih jona.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Ispitivanje modifikacije i katalitičke aktivnosti otpadnih materijala u Fenton-procesu

U ovom poglavlju je dat pregled rezultata dobijenih prilikom istraživanja mogućnosti primene hemijske i fizičke modifikacije u sintezi katalizatora iz otpadnih materijala i primene tako modifikovanih otpadnih ostataka u heterogenom Fentonovom procesu. Rezultati su podeljeni prema strukturi materijala, a shodno tome razlikovala se i metoda pripreme. Tačnije, otpadni ostaci iz poljoprivredne i papirne industrije su zbog generalnog odustva Fe, podvrgnuti hemijskom procesu impregnacije sa jonima Fe(III), dok su sa druge strane otpadni crveni mulj i filterski pesak termički tretirani, sa ciljem stabilizacije prisutnog Fe. Ovako pripremljeni materijali su primenjeni u Fentonovoj reakciji, gde su uslovi tretmana prikazani šematski na slici 12 ([RB4]=50 mg/l, pH=3, m(katalizatora)=100 mg, [H₂O₂]=10 mM, t=180 min).

4.1.1. Otpadni ostaci organskog porekla

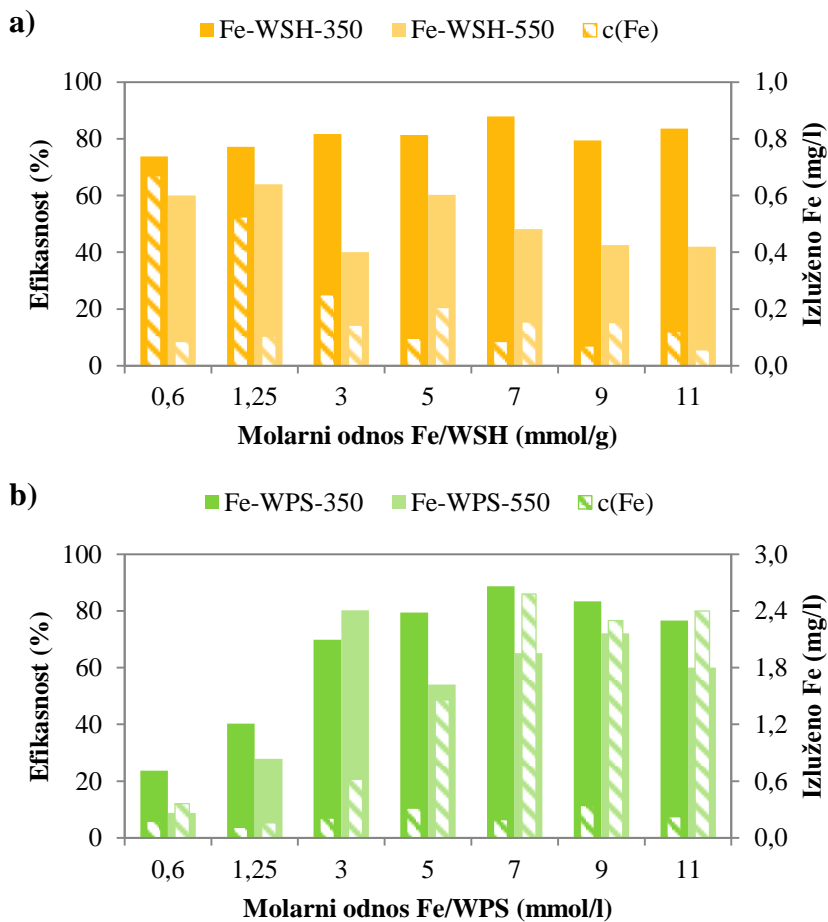
Ispitivanje uticaja temperature kalcinacije (350 i 550°C) tokom konvencionalne metode impregnacije sa jonima Fe(III), izvršeno je sa otpadnim sojinim ljuspicama (WSH) i papirnim muljem (WPS). Naime, primenjena temperatura može uticati na oblik produkovanog Fe-oksida. Pošto je za impregnaciju korišćen prekursor Fe(III) u obliku hidroksida, on se uz povećanje temperature tokom procesa kalcinacije razlaže na različite faze Fe₂O₃ (Qiu i dr., 2005; Wu i dr., 2012; Cao i dr., 2016; Elías i dr., 2020). Sintetisane serije uzoraka WSH i WPS su primenjene u heterogenom Fenton-procesu, gde je oksidacija RB4 boje praćena na osnovu obezbojavanja vodenog rastvora iste. Upravo su prvi koraci degradacije boje su povezani sa nastankom bezbojnih intermedijera. Dobijene efikasnosti obezbojavanja tekstilne boje i stabilnost sintetisanih katalizatora, u vidu sadržaja izluženog Fe, su prikazani na slici 13.

WSH su izabrane za testiranje hemijske modifikacije, najpre jer do sada ovaj otpadni materijal nije bio primenjivan u oksidacionom tretmanu. Generalno, dostupni su rezultati primene WSH u adsorpciji različitih boja (Rizzuti i Lancaster, 2013; Honorio i dr., 2016). Katalizatori pripremljeni impregnacijom otpadnih sojinih ljuspica i žareni na višoj temperaturi (Fe-WSH-550; slika 13a), imaju generalno nizak kapacitet degradacije RB4 boje (~51%) i znatnu stabilnost u vidu izluženog Fe (~0,13 mg/l). Termički tretman pri datoj temperaturi može izazvati formiranje većih aglomeracija

Fe₂O₃, bez obzira na inicijalnu koncentraciju Fe, što dalje negativno utiče na poroznu strukturu katalizatora (*Elías i dr., 2020*), a samim time i na nižu katalitičku aktivnost. Primenom temperature od 350°C tokom kalcinacije Fe-WSH obezbojavanje vodenog rastvora RB4 boje je povećano na ~80%. Međutim, iako je postignuto značajno uklanjanje boje, sadržaj izluženog Fe je bio izražen kod niskih molarnih odnosa Fe/WSH, i to za 0,6 i 1,25 mmol/g sa 0,670 i 0,524 mg Fe/l, redom. Dodatno, izluženo Fe može potpomoći degradaciju RB4 boje tako što inicira homogenu Fentonovu reakciju (*Herney Ramirez i dr., 2007; Duan i dr., 2014*). Stabilnost katalizatora je poboljšana sa povećanjem inicijalne koncentracije Fe tokom procesa impregnacije, gde dolazi do pada izluženog Fe nakon heterogenog Fenton-procesa. Da bi se ispitivani sadržaj izluženog Fe stavio u kontekst životne sredine, izvršena je pretraga propisanih graničnih vrednosti u vodama (*Službeni glasnik RS, 67/2011, 48/2012, 1/2016*). Naime, Fe nije metal od interesa za postrojenja koja se bave preradom i proizvodnjom tekstila. Dok je u delu propisanih graničnih vrednosti za tehnološke otpadne vode pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju pronađena dozvoljena koncentracija za Fe od 200 mg/l.

Različite inicijalne koncentracije Fe pri kovencionalnoj metodi impregnacije otpadnog papirnog mulja (slika 13b) jasno ukazuju na pozitivan trend obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje. Skok u efikasnosti (između 0,6 i 3 mmol/g) je iznosio 65 i 72% za serije kalcinovane pri 350 i 550°C, redom. Sa daljim povećanjem molarnog odnosa Fe/WPS vidljiva je razlika među njima, gde niža temperatura kalcinacije ima prosečnu efikasnost od ~82%, za razliku od serije Fe-WPS-550 (~63%). Na slici 13b su prikazani i podaci praćenja sadržaja izluženog Fe, gde se primećuje porast nestabilnosti pripremljenih katalizatora pri 550°C, što svakako može uticati i na postignute sveukupno niže efikasnosti obezbojavanja. Do ovakvog efekta može doći zbog odvijanja reakcija „zahvatanja“ •OH radikala prisutnim izluženim Fe (*Pliego i dr., 2015; Zhang i dr., 2019*). Kod serije katalizatora FeWPS-350 koncentracija detektovanog Fe nije prelazila 0,342 mg/l, što ukazuje na zadovoljavajuć nivo stabilnosti pripremljenih materijala.

Kako termički tretman impregnisanih materijala može rezultovati formiranjem krupnijih aglomeracija Fe-oksida (*Elías i dr., 2020*), kao i nastankom različitih polimorfnih oblika Fe₂O₃ (*Wang i dr., 2013; Cao i dr., 2016*), važno je odabrati odgovarajuće uslove pripreme katalizatora radi postizanja željenog rezultata Fenton-procesa. U cilju ispitivanja uticaja primene ultrazvuka tokom procesa impregnacije otpadnih materijala WSH i WPS za dalje testove izabrana je niža temperatura kalcinacije (350°C), a rezultati postignuti sintetisanim katalizatorima će biti predstavljeni detaljnije u narednim poglavljima.



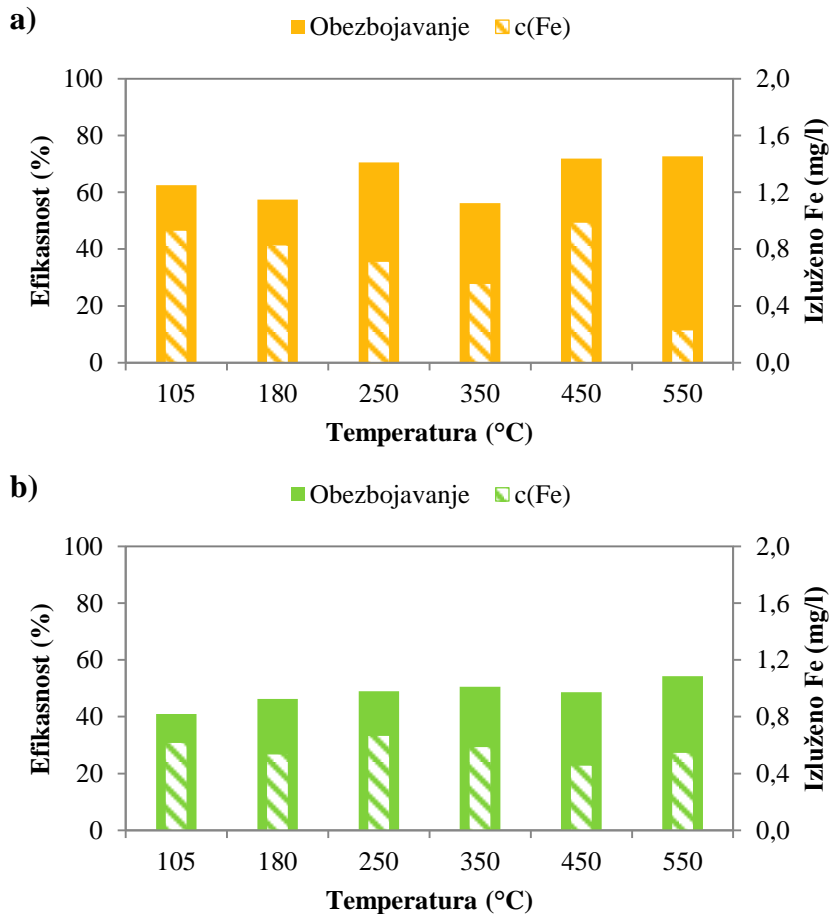
Slika 13. Uticaj procesa impregnacije na aktivnost i stabilnost sintetisanih katalizatora: a) Fe-WSH i b) Fe-WPS

4.1.2. Otpadni ostaci neorganskog porekla

U slučaju otpadnog crvenog mulja (WRM) i filterskog peska (WFS) nije bilo potrebe za hemijskim dodatkom Fe, obzirom da oba otpadna materijala već sadrže određene količine aktivnog metala na svojim površinama. Stoga, oni su termički tretirani pri temperaturama u opsegu od 105 do 550°C. Kako im je zajednička karakteristika prisustvo Fe, pored efikasnosti obezbojavanja praćen je i sadržaj izluženog metala u vodeni rastvor. Rezultati ovog istraživanja su prikazani na slici 14.

U poslednjoj deceniji ispitivane su različite pripreme crvenog mulja radi primene istog u Fentonovom procesu (*Costa i dr., 2010; Dias i dr., 2016; Shao i dr., 2016; Wei i dr., 2017; Domingues i dr., 2019; Li i dr., 2019; Nanda i dr.,*

2020). U ovom radu je izabrana jedna od jednostavnijih metoda – termički tretman nakon koraka ispiranja WRM, radi uklanjanja slabo vezanih nečistoća. Na slici 14a su dati podaci aktivnosti WRM sa porastom temperature kalcinacije. Srednja vrednost postignutih efikasnosti obezbojavanja svih proba je bila ~65%, gde su uzorci pripremljeni pri 180 i 350°C imali najmanji učinak. Sa daljim povećanjem temperature (450 i 550°C) % obezbojavanja vodenog rastvora raste na ~72%, dok je vidna razlika među njima u sadržaju izluženog Fe (0,991 i 0,232 mg/l, redom). Sličan trend aktivnosti katalizatora je primećen i u radu autora *Shao i dr.*, (2016) gde su, takođe, uzorci žareni na temperaturama višim od 400°C imali bolje rezultate u Fentonu-sličnom procesu degradacije butil-ksantata. Prema tome, za primenu u narednim istraživanjima izabran je katalizator kalcinovan pri 550°C, u daljem tekstu obeležen kao WRM-550.



Slika 14. Uticaj termičkog tretmana na aktivnost i stabilnost pripremljenih katalizatora: a) WRM i b) WFS

Suprotno crvenom mulju, čvrst otpad iz postrojenja za preradu vode za piće – filterski pesak, iako sadrži Fe do sada nije ispitivan u oksidacionim procesima. U literaturi su u najvećem broju dostupne studije primene WFS u procesu adsorpcije As (Jovanović i Rajaković, 2010; Lekić i dr., 2013; Watson, 2016; Lewińska i dr., 2018; Watson i dr., 2022). Na slici 14b su dati rezultati ispitivanja uticaja termičkog tretmana na aktivnost i stabilnost WFS tokom obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje. Sa porastom temperature raste i efikasnost obezbojavanja, a prikazani trend nema izražen nagib (razlika prvog i poslednjeg uzorka je ~13%). Pretpostavka je da dolazi do fazne transformacije $\text{Fe}(\text{OH})_3$, kojim je WFS impregniran tokom dugogodišnje upotrebe. Sa druge strane, izluživanje Fe blago varira kod svih primenjenih proba i kreće se u opsegu od 0,462 do 0,674 mg/l. Između modifikovanih katalizatora izdvojen je WFS-550, kalcinovan na 550°C , jer je njegovom primenom u heterogenom Fenton-procesu ostvarena najviša aktivnost (54,3%) i zadovoljavajuća stabilnost (0,550 mg/l).

Prikazano ispitivanje dve metode modifikacije različitih otpadnih materijala je rezultovalo pozitivnim ishodom, gde su najpre odabrane radne temperature kalcinacije. U slučaju hemijske modifikacije, sa ciljem istraživanja uticaja ultrazvuka u impregnaciji otpadnih ostataka koristiće se 350°C , dok se u slučaju otpadnih materijala neorganskog porekla temperatura kalcinacije od 550°C pokazala kao pogodna za produkciju aktivnih katalizatora Fentonove reakcije.

4.2. Primena impregniranih materijala u oksidacionom tretmanu

Hemijska modifikacija prethodno odabranih otpadnih materijala je izvršena sa ciljem efikasne inkorporacije i disperzije jona Fe(III). U ovu svrhu primenjen je ultrazvuk tokom procesa mokre impregnacije. Radi poređenja aktivnosti i stabilnosti pripremljenih katalizatora od industrijskih otpadnih ostataka, sprovedeni su i testovi sa komercijalno dostupnom smektitnom glinom (Na-B). Najpre zbog niskog sadržaja Fe, iako se korišćena glina strukturno razlikovala od ispitivanih otpadnih ostataka organskog porekla, ali i zbog dostupnosti ranijih sličnih istraživanja u kojima je ista ispitivana.

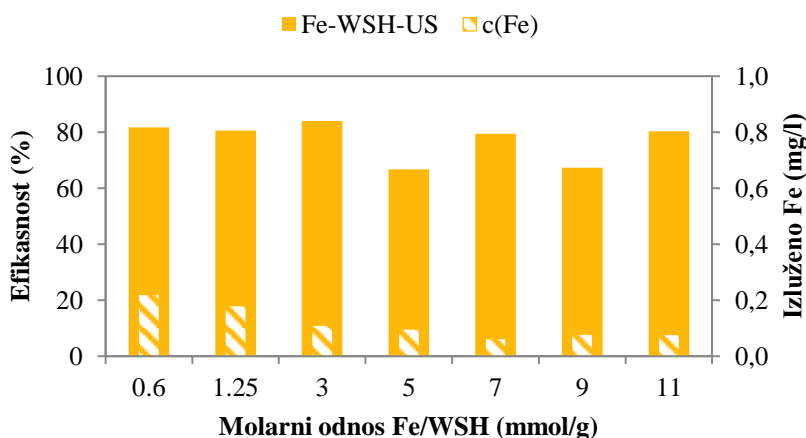
Nakon odabira efikasnih katalizatora sprovedena je detaljna karakterizacija početnih i modifikovanih materijala, a potom i evaluacija mogućnosti primene tako pripremljenih katalizatora u heterogenom Fenton-procesu obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje. Rezultati su prikazani prema korišćenim ispitivanim materijalima.

4.2.1. Otpadne sojine ljuspice

4.2.1.1. Uticaj ultrazvukom unapređene impregnacije na katalitičku aktivnost Fe-WSH

Ispitivanjem uticaja kalcinacije impregniranih WSH konvencionalnom metodom, izdvojena je niža temperatura (350°C) zbog potencijalnog nastanka odgovarajućeg oblika Fe₂O₃ nakon završnog termičkog tretmana (slika 13a). Radi daljeg pospešenja aktivnosti i stabilnosti sintetisanih katalizatora, ispitan je uticaj ultrazvuka tokom impregnacije sa Fe(III). Uslovi heterogene Fentonove reakcije su bili isti kao i u poglavlju 4.1.1. ([RB4]=50 mg/l, pH=3, m(katalizatora)=100 mg, [H₂O₂]=10 mM, t=180 min), a dobijeni rezultati su prikazani na slici 15.

Niži molarni odnosi (0,6-3 mmol/g) pokazuju značajniji kapacitet uklanjanja boje za razliku od viših molarnih odnosa (5-11 mmol/g), gde efikasnost varira i opada. Njihovim poređenjem sa serijom uzoraka Fe-WSH-350, uviđa se pozitivan efekat ultrazvuka na efikasnost najverovatnije zbog povećanog broja aktivnih mesta na površini katalizatora (*Zhang i dr., 2018*). Sadržaj izluženog Fe je značajno opao, gde je srednja vrednost za sve ispitivane molarne odnose bila ~0,12 mg/l, što ukazuje na poboljšanu stabilnost katalizatora. Više inicijalne koncentracije Fe³⁺ imaju negativan efekat na aktivnost pripremljenih Fe-WSH-US, a razlog tome može biti formiranje većih čestica i time manje reaktivnih Fe-oksida (*Wu i dr., 2012; Elías i dr., 2020*).



Slika 15. Uticaj ultrazvukom unapređenog procesa impregnacije WSH na aktivnost i stabilnost sintetisanih katalizatora

Generalno posmatrajući, serija Fe-WSH-US katalizatora je bila brzo i uspešno sintetisana, obzirom da je vreme impregnacije smanjeno sa 4:30 h na samo 45 min u poređenju sa konvencionalnom metodom. Pored toga, niža inicijalna koncentracija Fe je dovoljna za sintezu katalizatora visoke aktivnosti i stabilnosti. Za dalja istraživanja korišćen je katalizator molarnog odnosa 3 mmol Fe/g WSH koji je impregnisan unapređenom metodom uz primenu ultrazvuka (u daljem tekstu obeležen kao: 3-FeWSH-US).

4.2.1.2. Karakterizacija WSH i 3-FeWSH-US

Ispitivanje osnovnih karakteristika materijala, kao i ispitivanje termalnih, teksturalnih, morfoloških osobina i hemijske strukture izvršeno je primenom analitičkih (sadržaj vlage i organske materije) i različitih instrumentalnih tehnika (TG/DTA, BET, SEM/EDS, XRD i FTIR). Rezultati dobijeni ovim istraživanjem su prikazani na slici 16, gde su podaci vezani za sirove WSH (tamnosiva) poređeni sa 3-FeWSH-US (žuta boja linije).

Sadržaj vlage i organske materije

Određen sadržaj vlage WSH od 8,27% je u saglasnosti sa literaturom, gde je istaknut opseg od 7-8% (Riaz, 2016; Debiagi i dr., 2020). Suva materija WSH je sačinjena od ugljenih hidrata, proteina, lipida i pepela (Riaz, 2016), a u najvažnije hemijske komponente ubrajaju se lignin, celuloza i hemiceluloza (Robles Baros i dr., 2020). Korišćene WSH u ovom radu su imale 97,0% organske materije, što je takođe u literaturnim opsezima predstavljenim u radu Liu i Li (2017). Dodatno, slaganje se može potvrditi i poređenjem sadržaja

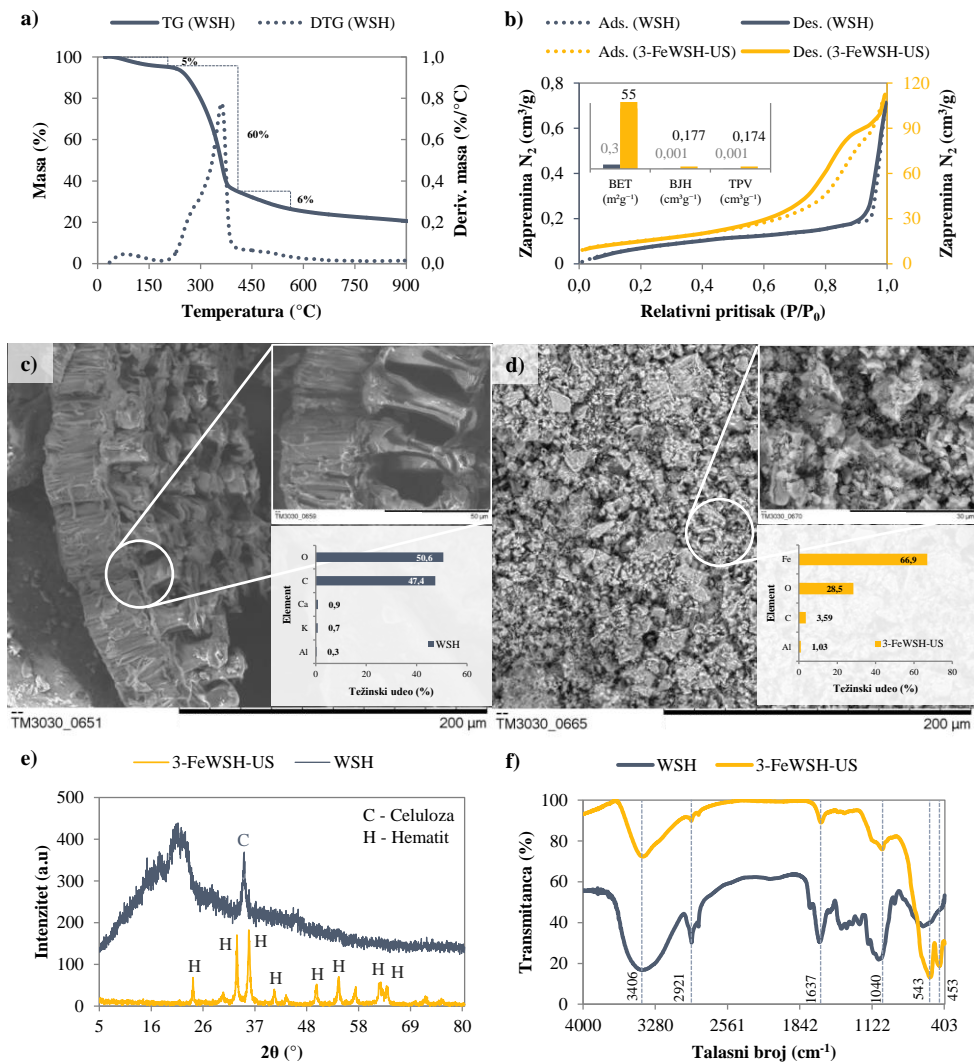
pepela u sojinim ljuspicama od 2,98% (*Toro-Trochez i dr., 2019; Robles Baros i dr., 2020*).

TG/DTA

U cilju boljeg razumevanja ponašanja sirovih WSH tokom kalcinacije sprovedena je termička analiza, a termogravimetrijska (TG) i derivativna TG (DTG) kriva su prikazane na slici 16a. Merenja su izvršena u inertnoj atmosferi azota. TG kriva ukazuje na tri karakteristična stepena gubitka mase (*Flauzino Neto i dr., 2013; Toro-Trochez i dr., 2019; Debiagi i dr., 2020; Robles Barros i dr., 2020*): (1) gubitak mase od 5% u temperaturnom intervalu od 30-183°C je povezan sa isparavanjem prisutne vlage i dekompozicijom isparljivih jedinjenja niske molarne mase; (2) od 200-400°C dolazi do razgradnje celuloze i hemiceluloze kroz preklopljene procese dehidratacije, depolimerizacije i dekompozicije, gde se na 355°C nalazi maksimum DTG pika, a gubitak mase iznosi 60%; (3) DTG pik na ~430°C povezan je sa degradacijom anhidrovanog lignina (6%), koja se nastavlja sa porastom temperature. Dodatni dokaz ovih procesa je prikazan u vidu krive diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC, slika P-1). Naime, termička dekompozicija konstituenata WSH je praćena endoterminim toplotnim efektom koji je izražen u predelu do 505°C (*Gallardo i dr., 2020*). Potom sledi porast egzotermnog toplotnog efekta, koji može biti povezan sa stvaranjem biouglja (eng. *biochar*). Ugljenični ostatak WSH, koji zaostaje nakon analize, može biti sačinjen od C, O, H i N (*Toro-Trochez i dr., 2019*). Neznatno viši % vlage dobijen analitičkom metodom, može biti prouzrokovan sušenjem WSH u trajanju od 4 h za razliku od TGA analize koja za svega 10 min dostiže 200°C. Pored toga, *Girish (2018)* ukazuje na higroskopnost sirovih ugljeničnih materijala, te je potrebno izvršiti modifikaciju površine radi daljeg poboljšanja njihovih karakteristika.

BET

Teksturalne osobine WSH i 3-FeWSH-US su ispitane pomoću analize adsorpcije i desorpcije gasa N₂ na 77 K. Kao što je prikazano na slici 16b, sirove WSH imaju izotermu tipa II, prema IUPAC-ovoj klasifikaciji, karakterističnu za neporozne ili makroporozne materijale (*Alothman, 2012; Herde i dr., 2020*). Tačka pregiba na ~0,2 P/P₀ ukazuje na završetak faze jednoslojne adsorpcije N₂ i početka sorpcije u više slojeva. Detektovana je niska specifična površina od 0,3 m²/g (BET), ukupna zapremina pora od 0,001 cm³/g (TPV) i srednji poluprečnik pora 6,7 nm (APR), dok zapremina mikropora nije detektovana što nije iznenađujuće obzirom na ukazan nedostatak poroznosti (*Qing i dr., 2017*).



Slika 16. Karakterizacija WSH i 3-FeWSH-US: a) TG/DTA; b) BET; c i d) SEM/EDS; e) XRD i f) FTIR tehnikom

Sa druge strane, katalizator 3-FeWSH-US ima tipičnu izotermu za mezoporozne materijale (tip IV). Prema IUPAC klasifikaciji petlja adsorpcione histerize spada u H₁ tip i povezana je sa dobro definisanim cilindričnim poroznim kanalima ili aglomeratima približno uniformnih sfera (Alothman, 2012; Elías i dr., 2020). Inicijalni deo izoterme, koji se pripisuje adsorpciji gasa po slojevima je reverzibilan do ~0,45 P/P₀ (histeriza je zatvorena). Pri srednjim vrednostima relativnog pritiska, adsorpcija N₂ se dešava na zidovima prisutnih mezopora, dok je limitirajuća sorpcija pri ~0,94 P/P₀ povezana sa kondenzacijom para, što je dalje indikator potpune

ispunjenosti pora gasom. Sa ultrazvukom unapređenom impregnacijom WSH, specifična površina raste do $55 \text{ m}^2/\text{g}$, TPV je $0,174 \text{ cm}^3/\text{g}$, zapremina mezopora iznosi $0,177 \text{ cm}^3/\text{g}$ (BJH), zapremina mikropora je $0,022 \text{ cm}^3/\text{g}$ (HK) i APR 6,3 nm. Mehanički uticaj kavitacije (udarnih talasa) može izazvati raspadanje nosača katalizatora na manje čestice, čime se produkuje veća specifična površina dostupna za precipitaciju $\text{Fe}(\text{OH})_3$ tokom impregnacije (Girish, 2018; Zhang i dr., 2018; Chatel, 2019).

SEM/EDS

Za dodatan uvid u površinu uzoraka primenjena je SEM/EDS metoda. U slučaju WSH, mikrografski snimci (uvećani 500 i 1500 puta, slika 16c) pokazuju jasne i dobro raspoređene vlaknaste forme koje su sačinjene od palisadnih (spoljni epidermalni sloj čvrsto upakovanih makrosklereida) i ćelija u obliku peščanog sata (hipodermalni sloj osteosklereida sa proširenim krajevima). Ovi anatomske delovi ljuspica su sačinjeni od celuloze, hemiceluloze i pektina (nerastvornih ugljenih hidrata), a koji su međusobno povezani ligninom (Qutob i dr., 2008; Qing i dr., 2017; Torres i dr., 2017; Debiagi i dr., 2020; Robles Barros i dr., 2020). Uglavnom, prisustvo ovih konstituenata je potvrđeno TGA analizom, dok je morfologiju WSH moguće povezati sa niskom specifičnom površinom praćenom odsustvom poroznosti. Pored SEM-a, EDS analiza pruža mogućnost identifikacije i semi-kvantifikacije prisutnih elemenata na površini materijala. U slučaju WSH očekivan je povišen udeo O i C (~50 wt%) zbog izraženog prisustva celuloze i hemiceluloze. Pored njih, u literaturi, kao sastavni deo soje su pronađeni i minerali (Ca, K, P, Mg, Na) i elementi u tragovima (Zn, Mn, Fe, Cu) (Ibáñez i dr., 2020), koji takođe mogu biti prisutni i u strukturi otpadnih ljuspica. Niske količine Ca, K i Al su detektovane na površini WSH.

Međutim, na snažan uticaj impregnacije uz primenu ultrazvuka ukazuju mikrografije prikazne na slici 16d (uvećane 500 i 3000 puta). Primećuje se raspadanje anatomske delova WSH, što je praćeno povećanjem specifične površine i poroznosti 3-FeWSH-US (Torres i dr., 2017; Chatel, 2019; Herde i dr., 2020). Pri uvećanju od 3000 puta može se primetiti da pripremljeni katalizator ima čestice veličine od 10-1 μm . Takođe, primenjena je EDS metoda čiji rezultati ukazuju na visok sadržaj Fe (~67%) što je praćeno smanjenjem sadržaja O i C (tokom termičke aktivacije), zatim potpunim uklanjanjem Ca i K (najverovatnije tokom koraka ispiranja katalizatora), dok je Al ostao približno isti. Chatel (2019) je u svom radu napisao da ultrazvučni talasi tokom procesa impregnacije potpomažu disperziju metalnih jona i da iz tog razloga katalitička aktivnost raste. Ova osobina je potvrđena EDS analizom i to pomoću mapiranja elemenata na površini 3-FeWSH-US (slika P-2b), gde je vidljiva homogena pokrivenost atomima Fe.

XRD

Dalja analiza površine materijala je sprovedena pomoću XRD tehnike, a dobijeni difraktogrami za WSH i 3-FeWSH-US su prikazani na slici 16e. Sirove WSH imaju semi-kristalnu strukturu sa jednim kristalnim pikom ($2\theta=34,6^\circ$) i širokim, amorfnim grbama ($2\theta=13-25^\circ$). Naime, pikovi na uglovima $2\theta=17,3^\circ$; $20,5^\circ$; $22,3^\circ$ i $34,6^\circ$ su tipični za celulozu tipa I, koja ujedno predstavlja njen najzastupljeniji prirodni kristalni polimorfni oblik (Flauzino Neto i dr., 2013; Liu i Li, 2017; Debiagi i dr., 2020; Robles Barros i dr., 2020).

Nakon hemijske modifikacije (3-FeWSH-US) dolazi do značajnih promena na difraktogramu, što govori da je semi-kristalna struktura WSH sada kristalna, zbog dekompozicije amorfnih frakcija WSH (celuloze i hemiceluloze), ali i uspešne impregnacije jonima Fe(III). Detektovani difrakcioni pikovi nakon ultrazvukom potpomognute impregnacije, $2\theta=24,2^\circ$; $33,2^\circ$; $35,7^\circ$; $40,9^\circ$; $49,5^\circ$; $54,1^\circ$; $62,7^\circ$ i $64,0^\circ$, odgovaraju hematitu (α -Fe₂O₃; JCPDS 00-033-0664). Obzirom da je i Fe-oksidi polimorf, njegove dve glavne forme su α - i γ -Fe₂O₃ (maghemit), dok je u prirodi najzastupljeniji hematit. U velikom broju radova praćen je efekat temperature kalcinacije, bilo nakon impregnacije različitih nosača Fe³⁺ ili na γ -Fe₂O₃ (Qiu i dr., 2005; Liu i dr., 2013; Wang i dr., 2013; Cao i dr., 2016; Elías i dr., 2020), gde sa povećanjem temperature žarenja Fe(OH)₃ ili Fe₂O₃ prvo dolazi do transformacije u γ -Fe₂O₃ (maghemit) (na ~200°C), pa zatim u proto-hematit zajedno sa pomešanim α - i γ - oblicima (~200-400°C), da bi na kraju nastao α -Fe₂O₃ (~400-800°C). Prema Šererovoj formuli (Wang i dr., 2013) katalizator 3-FeWSH-US ima srednju veličinu kristala od 26,2 nm što je u saglasnosti sa postulatom da su kristali <5 nm sačinjeni od amorfno Fe₂O₃ i da se sa daljim porastom prisutna forma menja u γ - (~30 nm) i α -Fe₂O₃ (>30 nm).

FTIR

Za ispitivanje hemije površinskih funkcionalnih grupa najčešće se primenjuje FTIR metoda. Dobijeni spektri za WSH i 3-FeWSH-US su prikazani na slici 16f. WSH spektar ima nekoliko specifičnih transmisionih odziva karakterističnih za različite funkcionalne grupe, gde (Flauzino Neto i dr., 2013; Wei i dr., 2014; Módenes i dr., 2015; Qing i dr., 2017; Toro-Trochez i dr., 2019; Robles Barros i dr., 2020): (1) širok pik visokog intenziteta na ~3406 cm⁻¹ predstavlja vibracije istezanja O-H grupe prisutne u celulozi, ali i molekulima vode prisutnih u sirovoj biomasi; (2) dva pika na ~2921 i 2851 cm⁻¹ su povezana sa C-H i CH₂ vibracijama asimetričnog istezanja, a koje su karakteristične za hemicelulozu. Pored njih, pik na 1749 cm⁻¹ se povezuje sa estarskim grupama, i to acetil-estar (prisutne u hemicelulozi) i/ili fenil-estar (prisutnim između hemiceluloze i lignina); (3) pik na ~1637 cm⁻¹

može poticati od istežanja molekula vode, dok u slučaju WSH on može biti detektovan zbog istežanja aromatičnog prstena u sklopu lignina (C=C) i (4) intenzivni pik na $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ potiče od vibracija C-O istežanja celuloze.

Apsorpcioni pikovi prikazani na spektru dobijenom za katalizator 3-FeWSH-US su u korelaciji sa funkcionalnim grupama WSH, ali sa приметnom razlikom u intenzitetu. Ovo može biti još jedan dokaz termičke aktivacije pored prethodno navedenih i obrađenih metoda karakterizacije. *Toro-Trochez i dr.*, (2019) su istraživali proces pirolize WSH, gde je IR spektar ukazao na značajno smanjenje intenziteta pikova od $3430\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$, što je povezano sa gubitkom kiseoničnih funkcionalnih grupa iz celuloze, hemiceluloze i bočnih lanaca lignina. Piroliza WSH na temperaturama iznad 400°C se završava kompletnom degradacijom celuloze i hemiceluloze (*Toro-Trochez i dr.*, 2019). Pored ovoga, izvedena modifikacija WSH jonima Fe(III) je potvrđena i ovom metodom, nakon identifikacije pikova na $543\text{ i }453\text{ cm}^{-1}$ koji se vezuju za vibracije istežanja Fe-O, sastavnog dela hematita (*Chernyshova i dr.*, 2007; *Mohammadifard i dr.*, 2019; *Su i dr.*, 2019).

4.2.1.3. Heterogeni Fenton-proces

Poređenje efikasnosti WSH i 3-FeWSH-US

Prvo je izvršeno poređenje efikasnosti uklanjanja RB4 boje adsorpcijom i Fenton-procesom, gde su primenjeni sirovi WSH i modifikovani 3-FeWSH-US (slika 17). Uslovi Fenton-procesa su bili isti kao i u poglavlju 4.1.1., dok je u slučaju adsorpcije izuzet dodatak H_2O_2 .

Oko 55% boje je uklonjeno primenom WSH, bilo da je primenjena adsorpcija ili Fenton-proces (razlika među njima je svega 0,2%). U sklopu poglavlja 4.1.1.2. ukazano je da su glavni elementi WSH upravo C i O, koji nisu od značaja za Fentonovu reakciju (sadržaj izluženog Fe nije praćen u ovom eksperimentu). Stoga, struktura sirovih WSH je najpre pogodna za adsorpcione tehnike. U radu *Liu i Li* (2017) dat je pregled efikasne primene WSH u adsorpciji pretežno teških metala, dok su u radu autora *Honorio i dr.*, (2016) netretirane WSH primenjene za uklanjanje reaktivne BF-5G boje, ukupnog kapaciteta $57,47\text{ mg/g}$. Takođe, WSH su korišćene kao adsorbent u procesu uklanjanja tri različite tekstilne boje (Remazol Brilliant Blue R, Safranin T i Direct Violet 51), gde je efikasnost bila 87, 91 i 97%, redom (*Rizzuti i Lancaster*, 2013). Razlog značajnog uklanjanja može biti u visokoj dozi ispitivanih WSH, koja je iznosila 3 g na 50 ml boje, za razliku od slučaja prikazanog u ovoj tezi.

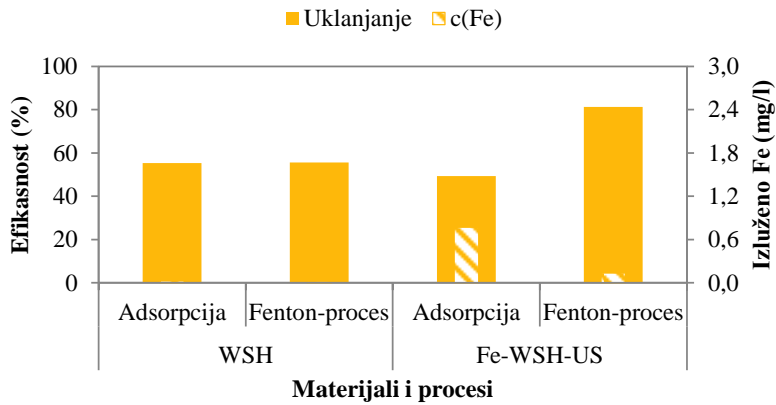
Dalje, kod 3-FeWSH-US smanjen je % adsorbovane boje na 49,3%. Pretpostavka autora *Duarte i dr.*, (2011) je da se proces adsorpcije boje

pretežno odvija u mikroporama materijala. Kao potvrda nameću se podaci HK i BJH modela (poglavlje 4.1.1.2) na osnovu kojih 3-FeWSH-US ima znatno nižu zapremnu mikropora u odnosu na mezopore. Dodatno, prilikom adsorpcije boje pri niskim pH vrednostima (<6) može doći do smanjenja kapaciteta uklanjanja molekula boje, što je izazvano povišenim koncentracijama izluženih aktivnih jona (*Li i dr., 2015b*). U slučaju 3-FeWSH-US izraženo je izluživanje Fe od 0,771 mg/l, što može dalje dovesti do destabilizacije strukture primenjenog materijala. Međutim, u prisustvu oksidanta efikasnost degradacije RB4 boje raste (81,3%) i to zbog odvijanja Fentonove reakcije. Pored efikasnosti poboljšana je i stabilnost katalizatora, gde je u vodeni rastvor izluženo samo 0,134 mg Fe/l. Ovakvim rezultatima svakako doprinosi izražena mezoporoznost 3-FeWSH-US, koja obezbeđuje dovoljno aktivnih mesta za odvijanje reakcije između $\equiv\text{Fe}$ i H_2O_2 pri čemu nastaju $\cdot\text{OH}$ radikali odgovorni za degradaciju RB4 boje.

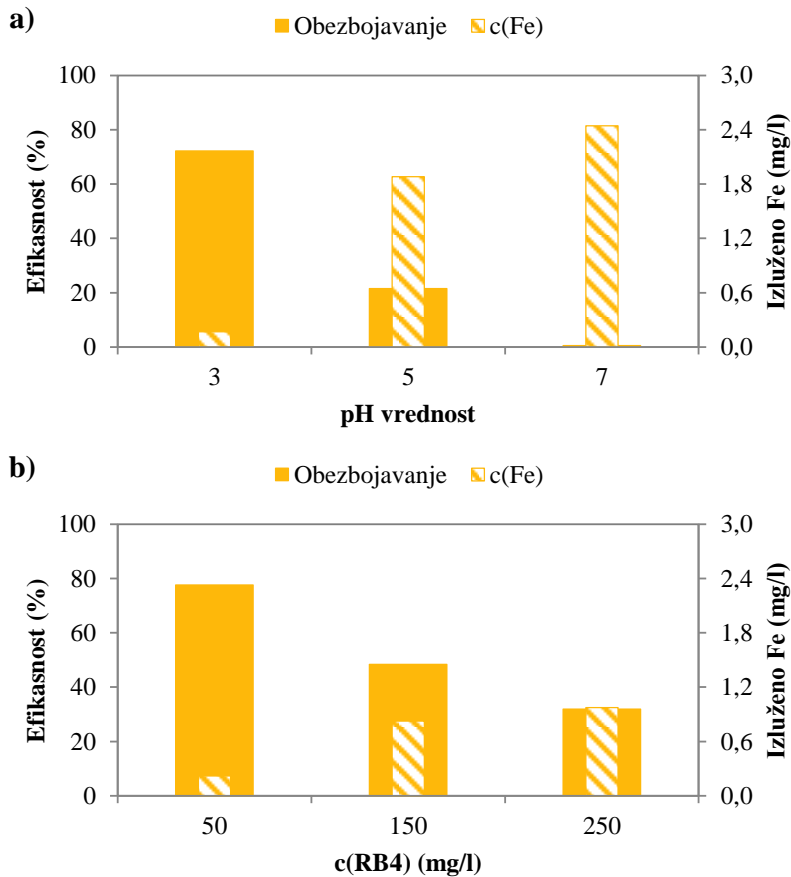
Određivanje optimalne pH vrednosti i inicijalne koncentracije RB4 boje

Na osnovu opsežnog pregleda literature (*Martins i dr., 2013; Pliego i dr., 2015; Wang i dr., 2016; Matavos-Aramyan i Moussavi 2017; Zhang i dr., 2019*) izdvojeno je nekoliko procesnih parametara heterogene Fentonove reakcije koji najviše utiču na efikasnost procesa, a to su: pH vrednost, inicijalna koncentracija polutanta, doza katalizatora, inicijalna koncentracija oksidanta i reakciono vreme. Ispitivanje uticaja pH vrednosti (3, 5 i 7) i inicijalne koncentracije RB4 boje (50, 150 i 250 mg/l) na aktivnost i stabilnost 3-FeWSH-US je izvršeno, a rezultati su prikazani na slici 18. Pomenuti uslovi reakcije su izabrani na osnovu prethodnih istraživanja o mogućnosti odvijanja heterogene Fentonove reakcije pri kiselim i neutralnim sredinama (*Wang i dr., 2016*), kao i zbog potencijalnog prisustva različitih koncentracija boja u otpadnim vodama tekstilne industrije od 10-250 mg/l (*Yaseen i Scholz, 2018*).

pH vrednost vodenog medijuma utiče na efikasnost obezbojavanja i izluživanje Fe (slika 18a), gde su najbolji rezultati postignuti pri pH=3 (72,2% i 0,167 mg/l, redom). Sa porastom pH vrednosti na 5 i 7, katalizator postaje neaktivan najpre zbog visokog stepena izluživanja Fe (1,882 i 2,445 mg/l, redom). U datim uslovima postignuto je svega 21,5 i 0,55% degradacije RB4 boje. Optimalna pH (3) heterogenog Fenton-procesa je generalno odgovorna za dovoljnu produkciju reaktivnih radikala. Neophodno je napomenuti da niže pH vrednosti od optimalne mogu doprineti odvijanju reakcije između H_2O_2 i H^+ gde nastaje stabilan oksonijum jon (H_3O_2^+), dok više vrednosti dovode do raspadanja H_2O_2 na O_2 (*Nidheesh, 2015; Wang i dr., 2016; Matavos-Aramyan i Moussavi 2017*). Takođe, pri neutralnim pH vrednostima prisutna količina OH^- jona može reagovati sa Fe^{3+} na površini 3-FeWSH-US i time inhibirati dalju produkciju $\cdot\text{OH}$ radikala (*Xiao i dr., 2018*). Dodatno, detektovana visoka



Slika 17. Primena WSH i 3-FeWSH-US u adsorpciji i Fenton-procesu



Slika 18. Uticaj: a) pH vrednosti i b) inicijalne koncentracije RB4 boje na efikasnost Fenton-procesa i stabilnost katalizatora 3-FeWSH-US

koncentracija Fe u vodenoj fazi može potpomoći reakcije „zahvatanja“ radikala ključnih za degradaciju boje (Matavos-Aramyan i Moussavi 2017; Zhang i dr., 2019; Pliego i dr., 2015).

Rezultati prikazani na slici 18b potvrđuju rezultate pojedinih autora, gde sa porastom opterećenja organskim polutantom opada efikasnost Fentonovog procesa (Matavos-Aramyan i Moussavi 2017; Zhang i dr., 2019). Opadajući trend obezbojavanja RB4 boje prati niz: 50 (77,7%) > 150 (48,4%) > 250 mg/l (31,9%). Do ove pojave dolazi zbog kompetitivne adsorpcije molekula boje, koji su prisutni u višku, a kada je konstantna doza katalizatora prisutna u reakcionom medijumu Fenton-procesa. Shodno tome, za postizanje boljih rezultata degradacije RB4 boje potrebno je produžiti vreme reakcije i/ili povećati dozu heterogenog Fentonovog reagensa (3-FeWSH-US i H₂O₂) (Becelic-Tomin i dr., 2014; Kong i dr., 2016; Matavos-Aramyan i Moussavi 2017; Wang i dr., 2018; Mohammadifard i dr., 2019). Izluživanje Fe sa površine 3-FeWSH-US kada su primenjene više koncentracije RB4 boje, iznosi ~1 mg/l, a već je pomenuto da prisustvo Fe u vodenoj fazi može negativno uticati na odvijanje Fentonove reakcije (Wang i dr., 2016; Zhao i dr., 2018a).

Rezultati dobijeni u sklopu prikazanih preliminarnih istraživanja ukazuju na mogućnost potencijalne primene 3-FeWSH-US kao katalizatora heterogene Fentonu slične reakcije, uz visoku aktivnost i stabilnost pri niskoj pH (3) i koncentraciji RB4 boje (50 mg/l). Radi pojednostavljenja narednih ispitivanja optimalnih uslova ove vrednosti su bile konstantne.

Optimizacija Fenton-procesa RSM metodom

RSM je primenjen u cilju optimizacije sledećih značajnih procesnih parametara: (A) c(H₂O₂), (B) m(3-FeWSH-US) i (C) vremena reakcije radi dobijanja zadovoljavajuće efikasnosti obezbojavanja RB4 boje. Matrica eksperimenta je prikazana u tabeli 4, zajedno sa postignutim efikasnostima heterogenog Fenton-procesa. Stepentastom regresijom unazad je izvršena procena značajnosti pojedinačnih faktora i njihovih interakcija sa ciljem uklanjanja beznačajnih varijabli.

Adekvatnost dobijenog redukovanog modela je testirana primenom analize varijanse (ANOVA) kroz testove značajnosti regresionog modela sa individualnim koeficijentima modela i nedostatka modela (eng. *lack of fit*). Rezultati ANOVA testa, statističko poređenje modela i koeficijenata na odziv, kao i dobijena funkcija efikasnosti obezbojavanja RB4 boje (u kodiranim vrednostima) su prikazani u tabeli 5. Dobijene vrednosti sa nivoom pouzdanosti do 95%, ukazuju da je redukovani model značajan (p-vrednost <0,05) sa glavnim, linearnim efektima (A) c(H₂O₂), (B) m(3-FeWSH-US) i

Tabela 4. Matrica eksperimentalnog dizajna (CCD) sa ostvarenim i predviđenim efikasnostima obezbojavanja uz primenu 3-FeWSH-US kao katalizatora Fenton-procesa

Standardni redosted proba	Redosted proba*	Faktor A: c(H ₂ O ₂) (mM)	Faktor B: m(3-FeWSH-US) (mg)	Faktor C: T (min)	Stvarni odgovori: Efikasnost (%)	Predvideni odgovori: Efikasnost (%)	Rezidual
15	<u>1</u>	6,5	75	120	70,7	62,6	8,13
8	2	10,0	100	180	79,5	80,6	-1,01
16	<u>3</u>	6,5	75	120	62,5	62,6	-0,11
9	4	0,6	75	120	70,5	66,9	3,54
4	5	10,0	100	60	67,0	66,4	0,65
3	6	3,0	100	60	75,3	71,5	3,78
5	7	3,0	50	180	55,7	58,8	-3,15
11	8	6,5	33	120	40,1	40,1	0,01
14	9	6,5	75	221	75,9	74,5	1,33
6	10	10,0	50	180	52,0	53,7	-1,73
20	<u>11</u>	6,5	75	120	59,9	62,6	-2,67
12	12	6,5	117	120	82,1	85,2	-3,07
10	13	12,4	75	120	58,8	58,3	0,49
19	<u>14</u>	6,5	75	120	61,4	62,6	-1,25
2	15	10,0	50	60	39,8	39,6	0,21
17	<u>16</u>	6,5	75	120	66,8	62,6	4,15
7	17	3,0	100	180	80,4	85,7	-5,27
13	18	6,5	75	19	44,0	50,7	-6,67
1	19	3,0	50	60	42,3	44,7	-2,35
18	<u>20</u>	6,5	75	120	67,6	62,6	5,00

*1 – faktorska proba, 1 – centralna proba i **1** – zvezda proba CCD dizajna

(C) reakcionim vremenom. Sa druge strane, dvofaktorske interakcije i efekti drugog reda nisu značajne obzirom da je dobijena p-vrednost iznad 0,1. Naime, p-vrednosti ovih koeficijenata su bile: (C²)=0,1138; (B²)=0,1734; (BC)=0,4554; (AC)=0,5667; (AB)=0,8018 i (A²)=0,9213. Prema podacima ovog testa, jasno je da su varijable (B) m(3-FeWSH-US) i (C) reakciono vreme najznačajnije za unapređenje obezbojavanja RB4 boje. Primenjenim modelom je objašnjeno 92,9% varijabilnosti rezultata na šta ukazuje izračunat koeficijent korelacije R² od 0,9289. Varijacija predviđenih efikasnosti Fenton-procesa je prikazana predviđenim R² (eng. *predicted R²*) koji iznosi 0,8937, a koji je u dobrom slaganju sa prilagođenim koeficijentom korelacije (eng. *adjusted R²*) – predstavlja varijaciju eksperimentalnih podataka.

Generalno visoke vrednosti koeficijenta korelacije R^2 , predviđenog R^2 i prilagođenog R^2 (~0,9) dodatno ukazuju na validnost redukovanog modela. Pored toga, adekvatna preciznost (eng. *adequate precision*, AP) upoređuje opseg predviđenih vrednosti (najveće i najmanje efikasnosti) sa prosečnom greškom predviđanja. Poželjan odnos šuma i signala treba biti iznad 4, a za redukovani model je dobijen odnos od 26,2 što potvrđuje adekvatnost (Savun-Hekimoğlu i Ince, 2018). Dodatan dokaz da je model značajan je i podatak da je samo 0,01% verovatnoće da je F vrednost (69,67) modela uzrokovana šumom.

Tabela 5. Rezultati ANOVA testa, statističko poređenje modela i odzivna funkcija efikasnosti obezbojavanja RB4 boje (u kodiranim vrednostima)

	Suma kvadrata odstupanja	Stepeni slobode	Srednja vrednost kvadrata	F vrednost	p-vrednost	
Model	3232	3	1077	69,67	<0,0001	značajan
A	89,34	1	89,34	5,778	0,0287	
B	2458	1	2458	159,0	<0,0001	
C	684,6	1	684,6	44,27	<0,0001	
Ostatak	247,4	16	15,46			
Nedostatak modela	159,7	11	14,52	0,828	0,6330	nije značajan
Greška	87,72	5	17,54			
Ukupno	3479	19				
Standardna devijacija		3,932			R^2	0,9289
Srednja vrednost odgovora (%)		62,61			Prilagođeni R^2	0,9156
Koeficijent varijacije (%)		6,280			Predviđeni R^2	0,8937
					Adekvatna preciznost	26,22
Efikasnost obezbojavanja (%) = 62,61 - 2,56 A + 13,42 B + 7,08 C						

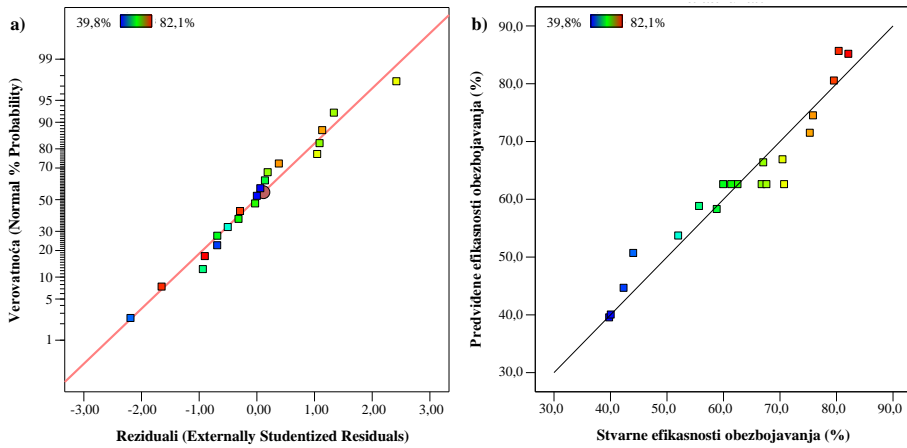
Glavni regresioni grafici su: (1) dijagram normalne raspodele reziduala (ostataka) i (2) dijagram stvarnih u odnosu na modelom predviđene vrednosti odgovora. Grafik prikazan na slici 19a ukazuje da su greške normalno distribuirane i da ostaci prate pravu liniju (Jusoh i dr., 2015). Slika 19b prikazuje odnos između modelom predviđenih i stvarnih, eksperimentalnih efikasnosti heterogenog Fenton-procesa, gde je malo rasipanje podataka iznad i ispod regresione linije uzrokovano frakcijom podataka koji nisu dobro predviđeni redukovanim modelom (tabela 5, prema vrednosti R^2 taj deo predstavlja 7,1% podataka). Na osnovu svega navedenog, redukovani model

može biti primenjen u cilju optimizacije heterogenog Fenton-procesa uz primenu 3-FeWSH-US katalizatora, zbog postignute zadovoljavajuće korelacije među podacima.

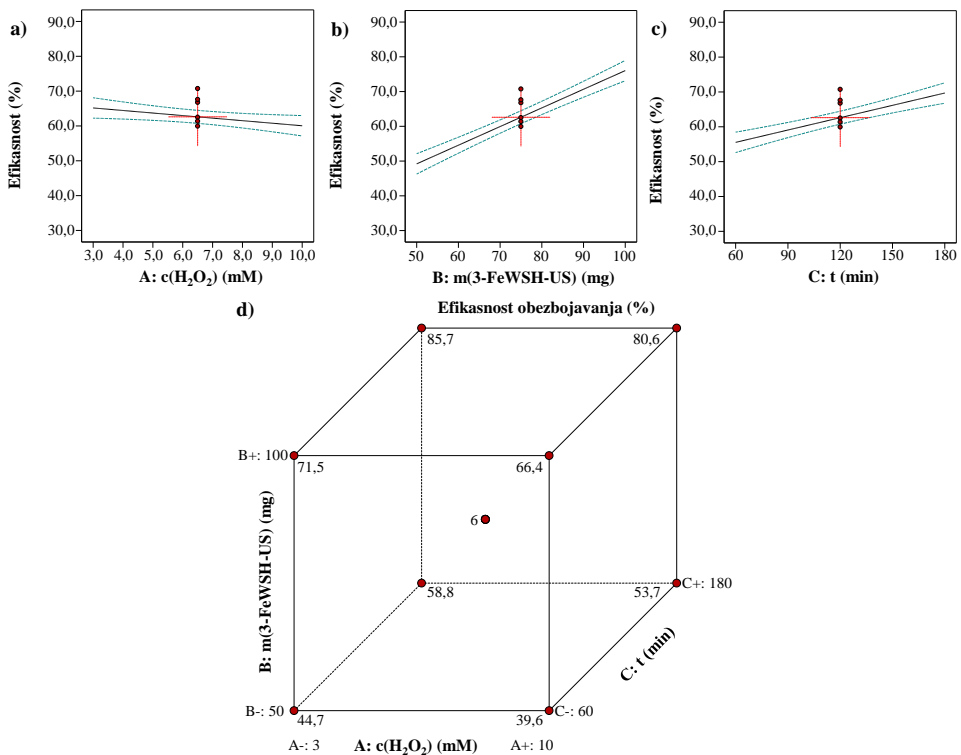
Dalja analiza uticaja tri nezavisne varijable na uklanjanje RB4 boje je prikazana na slici 20, i to u vidu grafika pojedinačnih uticaja faktora (slika 20a-c) i njihovih međusobnih interakcija (slika 20d). Tri grafika pojedinačnih uticaja ispitivanih parametara potvrđuju rezultate dobijene ANOVA testom (tabela 5), gde (A) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ ima najmanji uticaj na efikasnost obezbojavanja RB4 boje u odnosu na (B) $m(3\text{-FeWSH-US})$ i (C) reakciono vreme. Tačnije, % uklanjanja boje je niži pri višim koncentracijama oksidanta, što objašnjava negativan predznak u odzivnoj funkciji redukovano modela (tabela 5). Suprotno tome, doza katalizatora i vreme Fentonove reakcije imaju pozitivan uticaj na praćeni odgovor sa povećanjem njihovih zadatih vrednosti.

Rezultat međusobnih interakcija ispitivanih varijabli je sumiran na slici 20d (grafik u obliku kocke), gde ose predstavljaju -1 i +1 opsege tri faktora (tabela 3). Dok su modelom predviđene efikasnosti obezbojavanja (tabela 4) prikazane kao koordinatne tačke. Radi pojednostavljenja, stranice kocke su podeljene na sledeći način: faktor (A) je predstavljen levom i desnom stranicom kocke, a koje označavaju nižu (3 mM) i višu (10 mM) koncentraciju H_2O_2 ; faktor (B) je vezan za donju (50 mg) i gornju (100 mg) stranicu, odnosno dozu katalizatora i faktor (C) je predstavljen na prednjoj i zadnjoj stranici kao 60 i 180 min heterogene Fentonove reakcije. Dodatno, 3D prikaz njihovih interakcija se nalazi u prilogu (slika P-4).

Kao što se može pretpostaviti, modelom predviđeno minimalno uklanjanje RB4 boje je dobijeno pri sledećim uslovima 10 mM H_2O_2 , 50 mg 3-FeWSH-US i 60 min (39,6%), dok je maksimalno obezbojavanje predviđeno za primenu 3 mM H_2O_2 , 100 mg 3-FeWSH-US i 180 min (85,7%). Neosporno je da koncentracija oksidanta ima uticaja na efikasnost Fenton-procesa. U ovom radu najniža primenjena doza H_2O_2 obezbeđuje dovoljno $\cdot\text{OH}$ radikala za oksidaciju ispitivane boje. Kada je u Fentonovoj reakciji H_2O_2 prisutan u višku, dolazi do njegove reakcije sa produkovanim $\cdot\text{OH}$ radikalima, pri čemu se formiraju slabije reaktivne vrste poznate kao hidroperoksil radikali ($\cdot\text{OOH}$) i/ili molekuli H_2O koji zajedno doprinose smanjenom % degradacije boje (Bečelić Tomin i dr., 2017; Xiao i dr., 2018; de Matos Vargas i dr., 2019; Maleki Rizi i dr., 2019). Sličan trend je primećen i u radu *Becelic-Tomin i dr., (2014)* prilikom ispitivanja Fentonove reakcije između piritne izgoretine i RB4 boje, gde je 99,5% uklanjanja postignuto sa 4 mM H_2O_2 , dok dalje povećanje koncentracije oksidanta nije značajnije uticalo na efikasnost procesa. Pored toga, uticaj doze 3-FeWSH-US na degradaciju RB4 boje je važno u smislu obezbeđivanja dovoljno aktivnih



Slika 19. Dijagnostički grafici: a) distribucija normalne raspodele i b) odnos stvarnih i modelom predviđenih efikasnosti obezbojavanja



Slika 20. Dijagrami interakcija: a) c(H₂O₂), b) m(3-FeWSH-US), c) t(reakcije) i d) međusobne interakcije svih varijabli

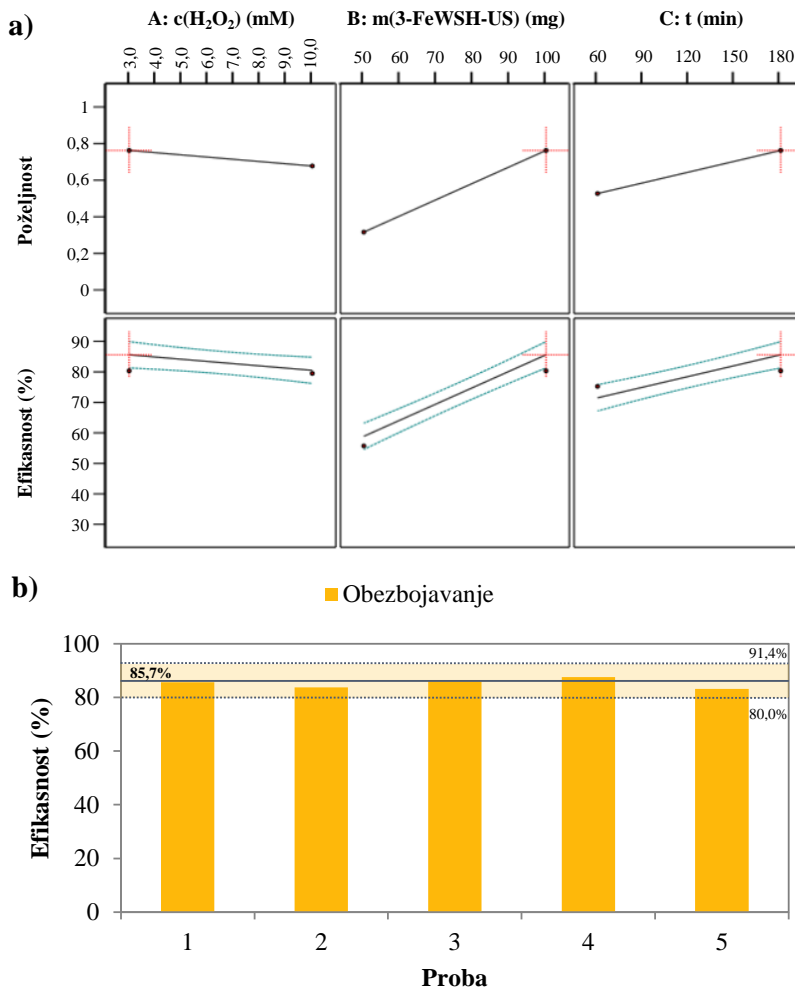
mesta za katalitičku dekompoziciju H_2O_2 i produkciju $\cdot\text{OH}$ radikala (Wang i dr., 2018; de Matos Vargas i dr., 2019; Drumm i dr., 2019; Zhang i dr., 2019). Najviše uklanjanje boje je iznosilo 82,1%, postignuto uz primenu najviše doze katalizatora (zvezda proba CCD, tabela 4). Tok heterogene Fentonove reakcije kreće sa adsorpcijom H_2O_2 na površini katalizatora, zatim sledi razmena elektrona između $\equiv\text{Fe}$ (Fe na površini materijala) i adsorbovanog oksidanta, što se završava formiranjem reaktivnih radikala (Zhao i dr., 2018a). Potencijalan broj aktivnih mesta za adsorpciju i dekompoziciju H_2O_2 je potvrđen u delu karakterizacije 3-FeWSH-US, kroz porast BET parametara na $55 \text{ m}^2/\text{g}$ (slika 16b) i detektovano prisustvo hematita (slika 16e i 16f) nakon ultrazvukom unapređene impregnacije. Još jedan važan parametar je reakciono vreme heterogenog Fenton-procesa. U ovom radu vreme reakcije između katalizatora 3-FeWSH-US i H_2O_2 ima pozitivan, linearan efekat na obezbojavanje vodenog rastvora RB4 boje: 44,0% (19 min) do 75,9% (221 min) (Tabela 4). Autori Javaid i Qazi (2019) su u svom preglednom radu dali uvid u faktore koji utiču na katalitičku aktivnost, a među njima su izdvojili i vreme reakcije. To je važan parametar za postizanje potpune degradacije molekula boje, pri čemu oksidacioni kapacitet reakcije raste sa porastom ukupnog kontaktnog vremena. Slični rezultati su primećeni u različitim studijama (Martins i dr., 2013; Akay i Demirtas, 2014; Xu i dr., 2016).

Na kraju, cilj primene RSM je maksimiziranje efikasnosti obezbojavanja RB4 boje (slika 21). Redukovani model je predložio uslove reakcije (3 mM H_2O_2 , 100 mg 3-FeWSH-US i 180 min) pri kojima je predviđeno 85,7% uklanjanja boje (vrednost funkcije poželjnosti za date uslove je iznosila 0,762). U radu de Matos Vargas i dr., (2019) je navedeno da će odgovor biti sličniji predviđenoj vrednosti što je vrednost funkcije poželjnosti bliža 1. Sprovedeno je 5 uzastopnih testova verifikacije modela (slika 21b), gde je interval predviđanja sa nivoom poverenja od 95% bio u granicama od 80,0 do 91,4%. Primećena je visoka korelacija sa predviđenom efikasnošću u iznosu od 85,2% (srednja vrednost 5 proba, opseg: 80,44-90,63%) sa niskom standardnom devijacijom (1,8%).

4.2.1.4. Evaluacija degradacije RB4 boje

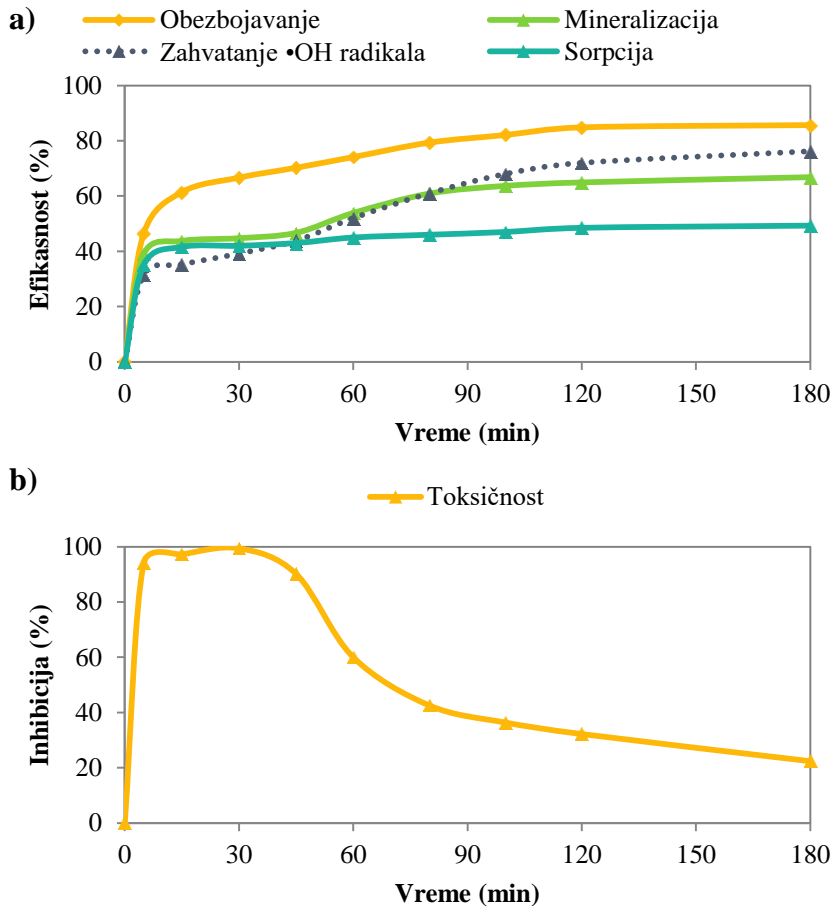
Na prvom mestu ispitana je kinetika heterogene Fentonove reakcije pri izabranim optimalnim uslovima (3 mM H_2O_2 , 100 mg 3-FeWSH-US i 180 min) u trajanju od 5 do 180 min (ukupno 9 tačaka kinetike). Rezultati na slici 22 prikazuju efikasnosti obezbojavanja i mineralizacije RB4 boje, % zahvaćenih $\cdot\text{OH}$ radikala tokom testa sa metanolom, kao i inhibiciju rasta *V. fischeri* bakterija.

Najintenzivniji porast u % obezbojavanja ispitivane boje je primećen u prvih 15 min reakcije (skok sa 46,6 na 61,4%), koji zatim raste do 100 min (81,2%) (slika 22a). U narednih 80 min reakcija je usporena i postepeno se ustaljuje (85,7%), što je karakteristično za heterogeni Fenton-proces (Mohammadifard *i dr.*, 2019). Mineralizacija RB4 boje potvrđuje i prati oksidacioni proces, gde % smanjenja TOC-a polako raste od 15 min (39,0%) do 45 min (46,7%). Do 80 min uklonjeno je 60,9% prisutnog TOC-a, a sa produžetkom reakcije primećuje se spori rast mineralizacije (66,8% nakon 180 min). Primećena razlika u kinetici obezbojavanja i mineralizacije RB4 boje (~20%) može biti zbog prisutnih različitih reakcionih puteva (Marcelo *i dr.*, 2018).



Slika 21. RSM: a) Optimizacija obezbojavanja RB4 boje i b) verifikacija predloženog modela

Jedan od procesa koji mogu imati značajan doprinos sveukupnoj efikasnosti heterogenog tretmana je sorpcija molekula boje na površini katalizatora. Stoga je na slici 22a prikazan i njen uticaj tokom 180 min reakcije. Podaci ukazuju na stabilno uklanjanje koje se nije značajno menjalo tokom vremena (raspon efikasnosti se kretao u opsegu od 35,1 do 49,3%). Dodatno, ispitan je uticaj samo H₂O₂ (3 mM) na efikasnost uklanjanja RB4 boje i ustanovljeno je da je aktivnost oksidanta niska (3,03%). Pored sorpcije i H₂O₂, a u vezi sa izluženim Fe je i uticaj homogene Fentonove reakcije, koja u ovom slučaju doprinosi ukupnom % obezbojavanja rastvora RB4 boje sa svega 1,93%.



Slika 22. Ispitivanje: a) kinetike uklanjanja RB4 boje (sorpcija, Fenton proces i mineralizacija) i zahvatanje •OH radikala, b) inhibitornog efekta reakcionih intermedijera na *V. fischeri* bakterije

Radi dokazivanja prisustva •OH radikala, ali i odvijanja Fentonove reakcije, sproveden je test njihovog zahvatanja u prisustvu metanola. U prvih 30 min postignuta je ~50% niža efikasnost. Kako je dalje tekao proces, obezbojavanje

vodenog rastvora RB4 boje je raslo, što navodi na sumnju nastanka novih reaktivnih, radikalskih vrsta. U radu *Schneider i dr., (2020)* dokazano je prisustvo hidroksimetil radikala ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) u testovima zahvatanja $\cdot\text{OH}$ radikala tokom degradacije fenola, gde ova nova vrsta radikala može doprineti rastu efikasnosti reakcije. Pored ovog testa, za uklanjanje $\cdot\text{OH}$ radikala primenjen je i RSC% test nakon 15 min heterogene Fentonove reakcije, gde je pretpostavljeno da nastaje najveća količina radikalskih vrsta. Kako je identifikovan kapacitet od 79,6%, a zajedno sa prethodno sumiranim dodatnim uticajima na Fenton-proces, može se zaključiti da je u slučaju 3-FeWSH-US katalizatora dominantna heterogena reakcija. Simultano dolazi do sorpcije molekula boje i produkcije $\cdot\text{OH}$ radikala, koji zajedno doprinose zadovoljavajućem ishodu tretmana.

Test akutne toksičnosti na *V. fischeri* bakterijama je sprovedeno u svim uzorcima u datom vremenskom intervalu. Ova vrsta testa predstavlja indirektan dokaz degradacije boje, gde je početna inhibicija rastvora RB4 boje iznosila 57,9%. Inhibiciona kriva pokazuje da su intermedijeri RB4 boje najtoksičniji u prvoj fazi reakcije (čak 99,4%). Potom inhibicija značajno opada, sve do 22,4% (180 min), gde se može reći da je toksičnost efluenta niska u odnosu na neselektivne marinske bakterije (*Abbas i dr., 2018*). Poznato je da su degradacioni intermedijeri antrahinonskih boja uglavnom toksičniji od polaznih molekula (*Yuan i dr., 2021*), te je neophodno razviti efikasan tretman koji obezbeđuje nisku toksičnost efluenta. Željeni trend se lako može uočiti na slici 22b pri korišćenju 3-FeWSH-US u heterogenom Fenton-procesu.

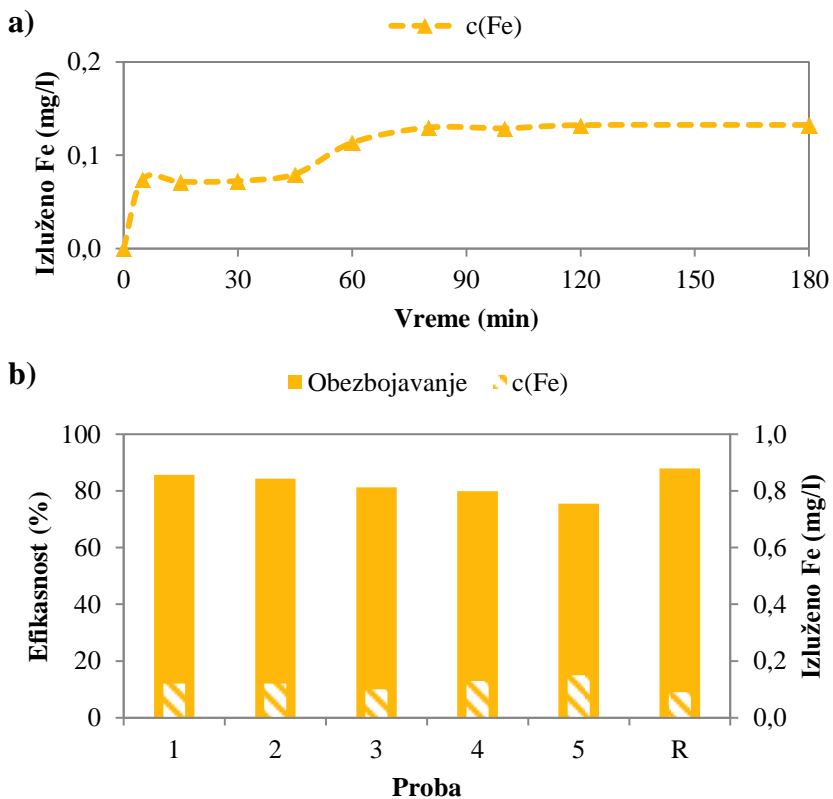
4.2.1.5. Ponovna upotreba 3-FeWSH-US

Stabilnost katalizatora 3-FeWSH-US je izražena kao sadržaj izluženog Fe u vodenom rastvoru boje. Pri optimalnim uslovima Fenton-procesa i tokom prvih 60 min, samo 0,113 mg Fe/l je detektovano u vodenoj fazi. Nakon 180 min, ukupno 0,132 mg Fe/l je izluženo, što ukazuje na zadovoljavajući nivo stabilnosti katalizatora (slika 23a).

Ispitivanje mogućnosti ponovne upotrebe sintetisanog 3-FeWSH-US je važno, kako sa ekonomskog, tako i sa stanovišta zaštite životne sredine. Dato istraživanje je sprovedeno pri optimalnim uslovima heterogene Fentonove reakcije, uz uzastopnu upotrebu 3-FeWSH-US do pet puta. Na slici 23b su dati rezultati ovog eksperimenta, gde je primetan pad u aktivnosti 3-FeWSH-US od ~10% (prva primena=85,7%; peta primena=75,5%). Njegova stabilnost je, takođe, praćena u vidu izluženog Fe, čije su vrednosti <0,15 mg/l. Stoga, može se zaključiti da katalizator 3-FeWSH-US ima izraženu fizičko-hemijsku stabilnost, ali i da do smanjenja uklanjanja ispitivane boje može doći zbog

„zaprljanja“ materijala usled adsorpcije bilo molekula boje, bilo intermedijera koji tokom procesa nastaju. Slični trendovi su potvrđeni u nekoliko različitih studija (Wei i dr., 2012; Wang i dr., 2018; Xiao i dr., 2018, Mohammadifard i dr., 2019; Zhang i dr., 2020).

Iako je postignuta zadovoljavajuća aktivnost 3-FeWSH-US pri ponovnoj upotrebi, u cilju ispitivanja što duže primene katalizatora izvršena je njegova regeneracija. U ranijim istraživanjima vršena je regeneracija različitih materijala nakon procesa adsorpcije boja (Wang i dr., 2006; Abdellaoui i dr., 2017) uz primenu visokih temperatura, a sve u cilju dekompozicije adsorbovanih molekula. Rezultat ovog testa je prikazan na slici 23b (proba R) gde je efikasnost uklanjanja RB4 boje bila 87,9%, a izluženo Fe u vodenom rastvoru svega 0,091 mg/l. Dobijene vrednosti ukazuju na visoku aktivnost i stabilnost 3-FeWSH-US. Za razliku od prethodno navedenih studija (Wang i dr., 2006; Abdellaoui i dr., 2017) u kojima je vidan pad u kapacitetu adsorpcije boja.



* R – Proba heterogenog Fenton procesa nakon regeneracije 3-FeWSH-US

Slika 23. a) Stabilnost 3-FeWSH-US i b) ponovna upotreba katalizatora pri optimalnim uslovima Fentonove reakcije

Rezultati dobijeni u sklopu istraživanja mogućnosti primene WSH u Fenton-procesu obezbojavanja sintetičke boje ukazuju na sledeće zaključke:

- *Izabrana metoda modifikacije (ultrazvukom unapređena impregnacija) omogućava dodatnu primenu odabranog poljoprivrednog nusprodukta (WSH) kao nosača jona Fe. Time se obezbeđuje prostor za dodatno iskorišćenje otpada uz njegovu konverziju u novi proizvod.*
 - *Na osnovu detaljne karakterizacije WSH i 3-FeWSH-US potvrđen je uticaj ultrazvuka na povećanje specifične površine usled mehaničkog raspadanja nosača na sitnije čestice. Dok, termička aktivacija pri 350°C utiče na povećanje mezoporoznosti usled dekompozicije konstituenta WSH i produkciju aktivne vrste (hematita) sposobne za aktivaciju heterogene Fentonove reakcije.*
 - *Optimizacija različitih procesnih parametara je sprovedena primenom OFAT i RSM metodologija. Redukovani model je predložio sledeće uslove tretmana: 3 mM H₂O₂, 100 mg 3-FeWSH-US, 180 min, pri konstantnim pH 3, 50 mg RB4/l i sobnoj temperaturi. Pri datim uslovima postignuto je obezbojavanje i mineralizacija RB4 boje od 85,7 i 66,8%, redom, dok je katalizator pokazao visoku stabilnost, a produkti degradacije nisu imali izražen inhibitorni efekat na *V. fischeri* bakterije. Niža potreba za oksidantom čini heterogeni Fenton-proces ekonomičnijim, kao i obezbeđivanje što efikasnije, kaskadne upotrebe otpadnog materijala u industrijskoj simbiozi.*
-

4.2.2. Otpadni papirni mulj

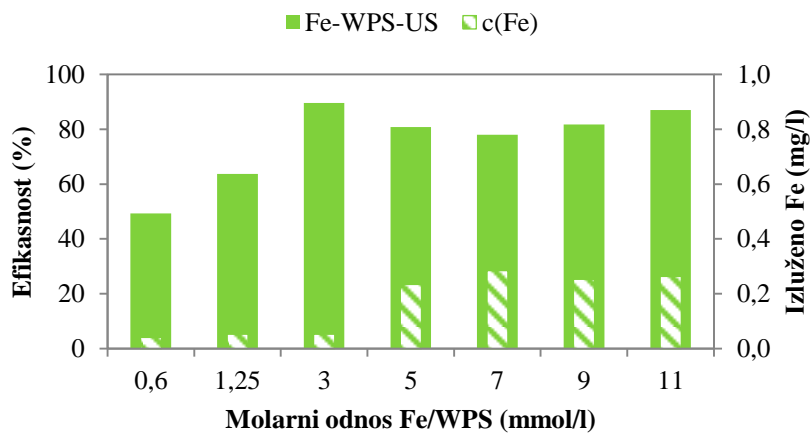
4.2.2.1. Uticaj ultrazvukom unapredene impregnacije na katalitičku aktivnost Fe-WPS

Slično otpadnim sojinim ljuspicama, kalcinacija hemijski modifikovanog WPS je izvedena pri 350°C. Data temperatura je izabrana na osnovu rezultata prikazanih u sklopu poglavlja 4.1.1. (slika 13b). Sa ciljem dodatnog unapređenja aktivnosti i stabilnosti pripremljenih katalizatora u heterogenom Fenton-procesu, ispitan je uticaj ultrazvuka tokom impregnacije jonima Fe(III). Uslovi oksidacionog tretmana su bili sledeći: [RB4]=50 mg/l, pH=3, m(katalizatora)=100 mg, [H₂O₂]=10 mM, t=180 min. Prikupljeni rezultati serije katalizatora Fe-WPS-US su grafički prikazani na slici 24.

Trend obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje je bio rastući sa porastom molarnog odnosa Fe/WPS prilikom konvencionalne metode impregnacije (Fe-WPS-350, slika 13b). U poređenju sa datom serijom uzoraka, u slučaju

Fe-WPS-US pri nižim inicijalnim koncentracijama Fe (od 0,6 do 3 mmol/g) vidan je porast efikasnosti obezbojavanja RB4 boje od ~20%. Sa daljim porastom molarnog odnosa Fe/WPS nisu primećene značajne razlike u aktivnosti. Prosečna efikasnost ultrazvukom unapređenih katalizatora je bila ~82%. Iako je stabilnost katalizatora pripremljenih konvencionalnom metodom impregnacije bila zadovoljavajuća, nakon primene ultrazvuka, sadržaj izluženog Fe u gotovo svim slučajevima opada. Unapređena aktivnost i stabilnost Fe-WPS-US katalizatora ukazuje na uspešno sprovedenu modifikaciju ovog otpadnog materijala.

Za dalja istraživanja izabran je optimalan molarni odnos Fe i WPS od 3 mmol/g (u daljem tekstu: 3-FeWPS-US), uz čiju primenu je postignuto obezbojavanje od 89,6% i izrazito nisko izluživanje Fe od 0,053 mg/l. Pored toga, važna je i ušteda u vremenu neophodnom za pripremu katalizatora (proces mokre impregnacije je trajao 45 min), ali i generalno niska inicijalna koncentracija Fe potrebna za obezbeđivanje dovoljno reaktivnih mesta za odvijanje Fentonove reakcije.



Slika 24. Uticaj ultrazvukom unapređenog procesa impregnacije WPS na aktivnost i stabilnost sintetisanih katalizatora

4.2.2.2. Karakterizacija WPS i 3-FeWPS-US

Pregled rezultata dobijenih istraživanjem osnovnih karakteristika materijala (sadržaj vlage i organske materije), zatim termalnih, teksturalnih, morfoloških osobina i hemijske strukture primenom različitih tehnika (TG/DTA, BET, SEM/EDS, XRD i FTIR) će biti dat u ovom poglavlju. Prikupljeni podaci su prikazani na slici 25, gde su podaci vezani za sirove WPS (tamnosiva) poređeni sa katalizatorom 3-FeWPS-US (zelena linija).

Sadržaj vlage i organske materije

Po prijemu u laboratoriju određen je sadržaj vlage WPS, koji je iznosio 69,3%. Slične vrednosti su predstavljene u različitim studijama sa sirovim muljem iz papirne industrije, sa opsegom od 46 do 78% (Hamzeh i dr., 2011; Jiang i Ma, 2011; Reckamp i dr., 2014; Abdullah i dr., 2015; Du i dr., 2020). Preostala suva materija je sačinjena od organske (većinski celulozna vlakna poreklom iz recikliranog papira) i neorganske frakcije (najčešće dodate tokom proizvodnje, a čine je CaCO_3 , kaolinit, talk, itd.) (Abdullah i dr., 2015). Upravo je prisustvo neorganskih minerala uticao na sadržaj organske materije, koji je u slučaju WPS iznosio 67,9%. Što je, očekivano, u poređenju sa prethodno istraživanim organskim otpadnim sojinim ljuspicama bilo ~30% niže.

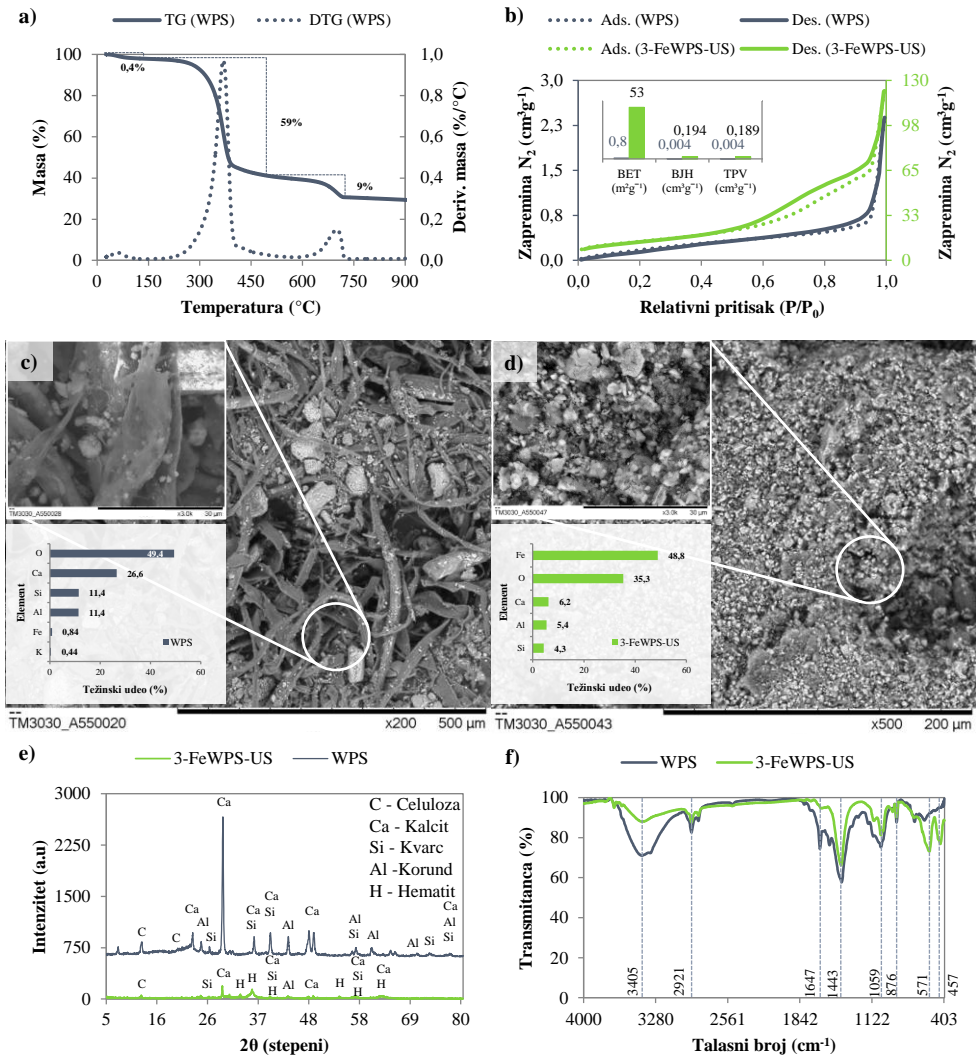
TG/DTA

Radi praćenja ponašanja sirovog WPS tokom termičkog tretmana izvršena je termička analiza u inertnoj atmosferi azota. Dobijene su termogravimetrijska (TG) i derivativna TG (DTG) kriva, prikazane na slici 25a. Detektovana su tri stupnja gubitka mase na TG krivoj (Méndez i dr., 2009; Lin i dr., 2015; Fang i dr., 2016; Fang i dr., 2017; Kwon i dr., 2020): (1) neznatan gubitak mase od samo 0,4% u temperaturnom intervalu od 30-180°C (pik DTG krive na 47°C) je povezan sa isparavanjem minimalne količine prisutne vlage. U ovom testu je primenjen WPS nakon ispiranja sa DI i sušenja, što je bila procedura pripreme materijala pre hemijske modifikacije, te je to glavni razlog značajne razlike u sadržaju vlage detektovane analitičkom i TG/DTA metodom; (2) u intervalu od 180-514°C dolazi do razgradnje celuloznih vlakana, ali i ostalih prisutnih ugljenohidratnih i volatilnih ugljeničnih jedinjenja. Maksimum DTG pika se nalazi na 365°C, a najveći gubitak mase iznosi 59%; (3) slično WSH, dekompozicija prisutnog lignina se odvija u intervalu od 515-710°C, na šta ukazuje pik DTG krive na 696°C uz gubitak mase od 9%. Dodatno, DSC kriva prikazana na slici P-5, u prilogu, upravo potvrđuje značajnost odvijanja procesa dekompozicije celuloze i lignina u otpadnom papirnom mulju. Tačnije, endotermni toplotni efekti sa detektovanim pikovima na 365 i 696°C. Sa finalnim porastom temperature pirolize WPS ne dolazi do oslobađanja egzotermnog toplotnog efekta, najpre zbog niskih količina nastalog biouglja. Naime, čvrsti ugljenični ostatak nakon termičke analize može imati i tragove različitih neorganskih minerala.

BET

U daljem tekstu biće izvršeno poređenje WPS i 3-FeWPS-US različitim tehnikama za karakterizaciju površine materijala. Teksturalne osobine početnog WPS i pripremljenog katalizatora su ispitane pomoću BET metode

(analiza adsorpcije i desorpcije gasa N₂ na 77 K), a rezultati su prikazani na slici 25b. Prema IUPAC-u sirov papirni mulj ima izotermu tipa II, karakterističnu za makroporozne ili neporozne materijale (Alothman, 2012). Završetak faze jednoslojne adsorpcije gasa N₂ i početak sorpcije u više slojeva se dešava između 0,5 i 0,6 P/P₀. Na ubačenom grafiku, se može videti da WPS imaju izrazito nisku specifičnu površinu (0,8 m²/g), što je praćeno niskim zapreminama prisutnih pora, kako mikro- tako i mezopora (0,0002 i 0,004 cm³/g, redom), te je ukupna zapremina pora bila izjednačena sa BJH parametrom (0,004 cm³/g). Niska proznost početnog materijala je praćena srednjim radijusom pora od 9 nm.



Slika 25. Karakterizacija WSH i 3-FeWSH-US: a) TG/DTA; b) BET; c i d) SEM/EDS; e) XRD i f) FTIR tehnikom

Izoterma Fe-impregnisanog WPS pripada tipu IV, odnosno ukazuje na izraženu mezoporoznost katalizatora. Početni deo izoterme je reverzibilan do $\sim 0,5 P/P_0$, histereza je zatvorena, što dalje znači da sa porastom relativnog pritiska dolazi do adsorpcije N_2 na zidovima prisutnih mezopora. Sorpcija je limitirana pri $0,98 P/P_0$, označavajući potpunu kondenzaciju pora. Prema IUPAC klasifikaciji petlja adsorpcione histereze spada u H_1 tip i povezana je sa dobro definisanim cilindričnim poroznim kanalima ili aglomeratima približno uniformnih sfera (Alothman, 2012). Kao što se očekivalo, primenjena hemijska modifikacija je uticala na povećanje specifične površine ($53 \text{ m}^2/\text{g}$) i zapremine pora ($TPV=0,189 \text{ cm}^3/\text{g}$, mikropore= $0,0194 \text{ cm}^3/\text{g}$ i mezopore= $0,194 \text{ cm}^3/\text{g}$), sa čime je u vezi i smanjenje APR parametra na $7,6 \text{ nm}$. U zavisnosti od osobina početnog papirnog mulja, proces impregnacije jonima Fe(III) može rezultovati i smanjenjem specifične površine. Upravo ovakav, suprotan, efekat je prikazan u radu Zhou i dr., (2016) u kom su autori ispitivali aktivnost impregnisanog ali prethodno kalcinovanog WPS na 350°C . Naime, ispitivani materijali su bili mezoporozni, međutim došlo je do popunjavanja (tzv. blokiranja) pora atomima Fe što je rezultovalo smanjenjem BET parametra sa $18,6$ na $16,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Drastičnije smanjenje je prikazano u radu autora Chaukura i dr., (2016), gde je kao početni materijal primenjen biougalj proizveden iz papirnog mulja pri 750°C (pad specifične površine je bio sa 174 na $15 \text{ m}^2/\text{g}$). U slučaju 3-FeWPS-US na porast mezoporoznosti i specifične površine može uticati i primenjen ultrazvuk u koraku impregnacije WPS. Time je obezbeđena podloga za „razbijanje“ celuloznih vlakana na sitnije čestice, čijom kalcinacijom u daljim koracima dolazi do stvaranja značajnog broja pora.

SEM/EDS

Dodatan uvid u promene na površini materijala je dat pomoću SEM/EDS metode. Mikrografski snimci početnog WPS materijala, uvećani 200 i 3000 puta (slika 25c) jasno prikazuju prisustvo vlaknastih, celuloznih formi, koje imaju relativno glatku površinu. Njihov prosečan dijametar je $\sim 20 \mu\text{m}$, dok im dužina varira od kraćih do dužih vlakana ($>500 \mu\text{m}$). Sličan izgled WPS je prikazan u različitim studijama (Méndez i dr., 2009; Calisto i dr., 2014; Yaraş i Arslanoğlu, 2018), a dodatna potvrda prisustva celuloznih vrsta je data prethodno objašnjenom TGA analizom. Pored pretežno zastupljenih vlakana prisutne su i sitnije čestice koje predstavljaju aglomerate minerala dodatih tokom proizvodnje papirnih proizvoda. EDS metodom (mapiranjem elemenata, slika P-6 u prilogu) je identifikovano prisustvo O, Ca, Si, Al, Fe i K, a zatim je izvršena i njihova semi-kvantifikacija čiji su rezultati prikazani na umetnutom grafiku (slika 25c). U slučaju WPS ispitivanog u ovoj tezi, najveći procenat zauzima O sa $49,4 \text{ wt.}\%$. Potom slede Ca, Si, Al, uobičajeni predstavnici dodataka u papirnoj industriji (Kaur i dr., 2020).

Na slici 25d date su mikrografije (uvećanje 500 i 3000 puta) nakon sprovedene hemijske modifikacije WPS uz primenu ultrazvuka. Lako je primetiti da je došlo do gotovo potpune dekompozicije početnog materijala, što je svakako uslovalo povećanje poroznosti i specifične površine 3-FeWPS-US (slika 25b). Pri uvećanju od 3000 puta, može se reći da je katalizator sačinjen od čestica $\leq 10 \mu\text{m}$, što je potvrđeno i nakon sprovedene impregnacije otpadnih sojinih ljuspica. Ovakva sličnost se može povezati sa efektom termičkog tretmana na materijale sa značajnim udelom organske materije (Hou i dr., 2017), gde su prisutna organska jedinjenja karbonizovana i prostor koji su nekada zauzimale sada ostaje prazan (eng. *open space*). Za razliku od WPS, EDS metodom je sada potvrđena homogena pokrivenost katalizatora Fe, O, Ca, Al i Si (prilog, slika P-6), a čiji se udeli nalaze na ubačenom grafiku (slika 25d). Po dodatku Fe, očekivan je njegov porast (48,8 wt.%) uz praćenje povišenog sadržaja O (35,3 wt.%). Uticaj impregnacije na Ca, Al i Si je izražen, a njihovi udeli su smanjeni u odnosu na početni WPS. Pretpostavlja se da je njihovo uklanjanje uzrokovano kako samim procesom impregnacije, tako i korakom ispiranja 3-FeWPS-US.

XRD

Pored SEM/EDS metode izvršena je i analiza površine materijala pomoću XRD tehnike, gde su dobijeni difraktogrami prikazani na slici 25e. Za razliku od prethodno analiziranih otpadnih sojinih ljuspica, WPS ima kristalnu strukturu. Potvrđeno je najznačajnije podudaranje sa karticom JCPDS 00-005-0586 (mineral kalcit - CaCO_3), koji pored $2\theta=23,0^\circ$; $36,1^\circ$; $39,5^\circ$; $47,6^\circ$; $48,7^\circ$; $64,7^\circ$ i $77,1^\circ$, ima najizraženiji pik ($2\theta=29,5^\circ$). Obzirom da je EDS metodom ukazano na značajno prisustvo Ca, očekivan je ovakav rezultat. Takođe, prisutni su i minerali kvarc (SiO_2 , JCPDS 00-033-1161; $2\theta=26,7^\circ$; $36,1^\circ$; $39,6^\circ$; $57,5^\circ$; $65,7^\circ$; $73,2^\circ$ i $77,1^\circ$) i korund (Al_2O_3 , JCPDS 00-010-0173; $2\theta=24,9^\circ$; $43,3^\circ$; $57,5^\circ$; $60,9^\circ$; $70,3^\circ$ i $77,1^\circ$). Pored njih, a poređenjem difraktograma sa rezultatima u radu autora French (2014), utvrđena su i dva pika vezana za celulozu II tipa ($2\theta=12,4^\circ$; $20,1^\circ$), čije prisustvo je očekivano zbog primene recikliranog papira u industrijskoj proizvodnji. U suprotnom, datom tehnikom je moguće potvrditi prisustvo celuloze tipa I (Du i dr., 2020), karakterističnom za proizvodnju papira iz drvne mase.

Značajne izmene u intenzitetu difraktograma 3-FeWPS-US, dovode do zaključka da je ultrazvukom potpomognuta impregnacija papirnog mulja bila uspešna. Smanjenje intenziteta i broja detektovanih pikova koji su vezani za kalcit potvrđuju EDS semi-kvantifikaciju Ca, ali i Si i Al (slika 25d). Pikovi koji se nalaze na $2\theta=33,1^\circ$; $35,6^\circ$; $39,4^\circ$; $54,0^\circ$; $57,4^\circ$ i $62,8^\circ$ ukazuju na prisustvo hematita (JCPDS 00-033-0664). Kao što je već rečeno, Fe-oksidi su polimorfni i u prirodi se mogu naći u dve glavne forme (α - i γ - Fe_2O_3), a tokom

sinteze čvrstih katalizatora na oblik Fe-oksida najviše utiče temperatura kalcinacije (Qiu i dr., 2005; Liu i dr., 2013; Wang i dr., 2013; Cao i dr., 2016; Elías i dr., 2020). Šererova formula daje uvid u veličinu produkovanih kristala nakon procesa impregnacije, koja je direktno povezana sa formom, odnosno oblikom oksida. U slučaju 3-FeWPS-US izračunata je veličina kristala od 41,2 nm, što potvrđuje prisustvo hematita (α -Fe₂O₃).

FTIR

FTIR metoda daje uvid u prisustvo dostupnih funkcionalnih grupa, a slika 25f predstavlja dobijene spektre za WPS i 3-FeWPS-US. Naime, širok pik (~ 3405 cm⁻¹) se vezuje za prisutnu hidroksilnu grupu (vibracije istezanja i savijanja O-H), koja najčešće potiče od prisutne vlage. Na njeno prisustvo dodatno ukazuje i pik na ~ 1647 cm⁻¹ (Zhou i dr., 2016; Nandiyanto i dr., 2019), kod oba materijala, ali uz razliku u detektovanim intenzitetima. Potom, dva pika na ~ 2910 cm⁻¹ se vezuju za asimetrične vibracije istezanja C-H u sklopu CH₂ grupe, koja je prisutna u hemicelulozi. C-O vibracije istezanja celuloze (~ 1059 cm⁻¹) vidljive su kod oba materijala, čime je dodatno potvrđeno prisustvo celuloze II. Obzirom da je EDS i XRD tehnikama (slika 25c-e) utvrđeno prisustvo i oblik Ca, na FTIR spektrima su izražena dva pika (1443 i 876 cm⁻¹) koja ukazuju na prisustvo savijanja C-O poreklom iz karbonatnog jona (Abdullah i dr., 2015; Yaraş i Arslanoğlu, 2018; Nandiyanto i dr., 2019). Pošto je cilj procesa impregnacije WPS bilo inkorporiranje jona Fe u i na površinu nosača, pikovi na 571 i 457 cm⁻¹ potvrđuju vibracije Fe-O istezanja katalizatora, a time i uspešnost sinteze katalizatora. Iako je do sada u literaturi prikazana primena papirnog mulja nakon pirolize (uglavnom temperature preko 500°C) i u procesu adsorpcije raznih polutanata, samo u radu autora Chaukura i dr., (2016) je potvrđeno prisustvo Fe-O veze nakon dodatne impregnacije biouglja.

Prema podacima prikazanim u sklopu karakterizacije WPS i katalizatora 3-FeWPS-US, može se pretpostaviti da će pozitivan efekat na odvijanje budućeg tretmana obojenog rastvora boje imati kako specifična površina, tako i značajna količina detektovanog hematita.

4.2.2.3. Heterogeni Fenton-proces

Poređenje efikasnosti WPS i 3-FeWPS-US

Radi potvrde prethodne pretpostavke, sprovedeni su testovi adsorpcije i oksidacije RB4 boje sa početnim i modifikovanim materijalima. Uslovi Fentonove reakcije su predstavljeni na slici 12, dok je u slučaju adsorpcije izuzet je dodatak oksidanta. Dobijeni rezultati efikasnosti obezbojavanja i sadržaja izluženog Fe su prikazani na slici 26.

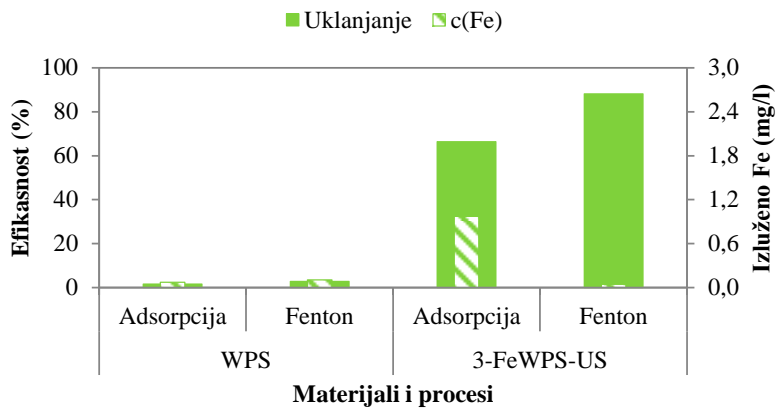
Primenom sirovog WPS u procesu adsorpcije RB4 boje i Fenton-procesu postignuto je uklanjanje manje od 3%. Kako je korišćenim tehnikama karakterizacije materijala prikazano prisustvo Ca, Al, Si (EDS i FTIR, slika 25c i 25f), ali i izražen sadržaj karbonata (XRD, slika 25e), može se pretpostaviti da je površina WPS alkalna (Chen i dr., 2019). Prema tome moguće je da dolazi do elektrostatičkog odbijanja molekula RB4 (anjonske) boje (Bhatnagar i dr., 2007). U slučaju kada se sirovi papirni mulj koristi u procesu adsorpcije katjonskih boja, kao u radu autora Yaraş i Arslanoğlu (2018), postiže se uklanjanje od ~60% pri inicijalnoj pH vrednosti 3. Takođe, detektovana količina Fe od samo 0,84 wt.% (EDS, slika 25c) nije dovoljna za iniciranje Fentonove reakcije na površini WPS, najverovatnije zbog efekta „maskiranja“ karbonatnih jona. Pored postignute niske efikasnosti procesa, u oba slučaja sadržaj izluženog Fe nije prešao 0,1 mg/l.

Značajna promena u hemiji, kao i porast specifične površine katalizatora 3-FeWPS-US su uticali na njegovu aktivnost u obezbojavanju vodenog rastvora RB4 boje. Zbog navedenih karakteristika, a time i smanjenog uticaja karbonatnog jona, % adsorbovane boje je značajno porastao (66,4%). Bitno je ukazati na pojavu narušavanja stabilnosti katalizatora izluživanjem Fe u vodenu sredinu (0,970 mg/l). Razlog tome može biti favorizovana reakcija između $\equiv\text{Fe}_2\text{O}_3$ i H^+ jona prisutnih u kiseloj sredini. Međutim, kada je u reakcionom medijumu dodat H_2O_2 , pretpostavka je da odigravanje Fentonove reakcije ima prioritet u odnosu na gorepomenutu reakciju koja dovodi do izluživanja Fe sa površine materijala. U ovom slučaju zanemarljivo niska količina Fe je detektovana u rastvoru (0,042 mg/l). U pogledu stabilnosti 3-FeWPS-US ima značajnu prednost, obzirom da su autori Zhou i dr., (2016) detektovali preko 2 mg/l izluženog Fe sa impregnisanog papirnog mulja nakon foto-degradacije Orange II boje. Pored poboljšane stabilnosti katalizatora vidljiv je i porast od ~22% u efikasnosti obezbojavanja u poređenju sa sorpcijom RB4 boje. Dobijeni rezultati daju osnovu za dalju primenu 3-FeWPS-US kao katalizatora Fenton-procesa.

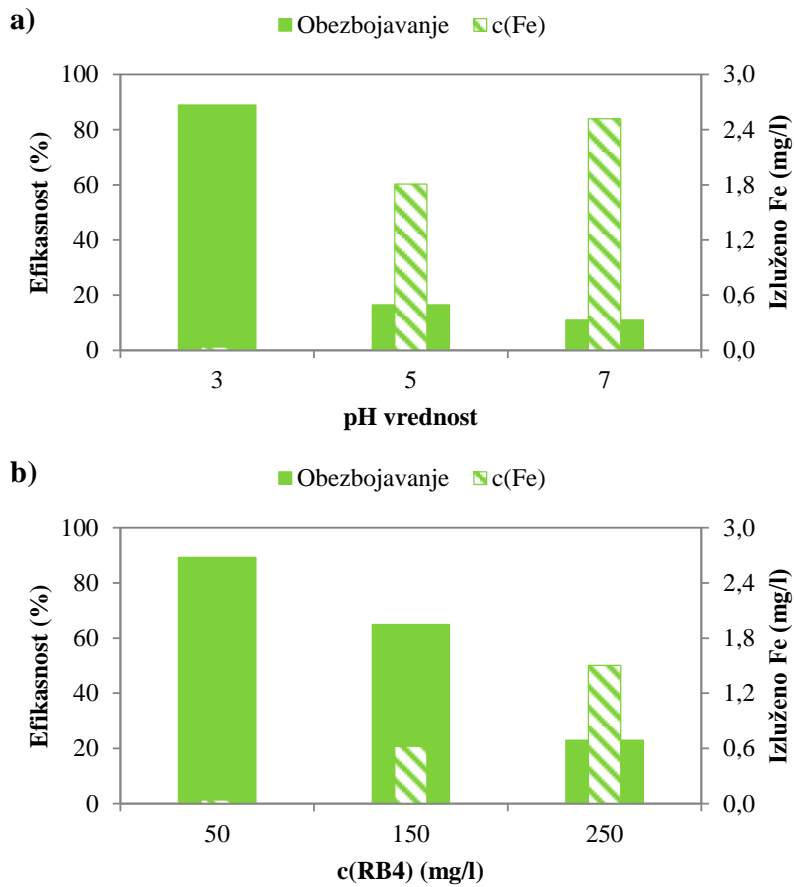
Određivanje optimalne pH vrednosti i inicijalne koncentracije RB4 boje

Kao što je već ranije navedeno, istraživana je uticaj nekoliko procesnih parametara na efikasnost heterogenog Fenton-procesa (pH vrednost, inicijalna koncentracija RB4 boje, doza katalizatora, inicijalna koncentracija oksidanta i reakciono vreme). Rezultati ispitivanja uticaja pH vrednosti (3, 5 i 7) i inicijalne koncentracije RB4 boje (50, 150 i 250 mg/l) na aktivnost i stabilnost 3-FeWSH-US su prikazani na slici 27.

Jedan od faktora koji ima najizraženiji uticaj je svakako pH vrednost reakcionog medijuma. Na slici 27a je prikazana postignuta degradacija RB4 boje od 89,0% pri pH 3, gde je i izluživanje aktivnog jona bilo veoma nisko



Slika 26. Primena WPS i 3-FeWPS-US u procesu adsorpcije i Fentona



Slika 27. Uticaj: a) pH vrednosti i b) inicijalne koncentracije RB4 boje na efikasnost Fenton-procesa i stabilnost katalizatora 3-FeWPS-US

(0,035 mg/l). Situacija se drastično menja sa povećanjem pH vrednosti na 5 i 7, pošto je stabilnost katalizatora narušena (1,808 i 2,520 mg/l, redom). Već je navedeno da visoke koncentracije izluženog Fe negativno utiču na efikasnost Fenton-procesa, zbog reakcija u kojima učestvuju produkovani $\cdot\text{OH}$ radikali i Fe (Pliago i dr., 2015; Zhang i dr., 2019), što je u ovom slučaju potvrđeno (16,5 i 11,0%, redom). Naravno, postoji mogućnost odvijanja i drugih inhibitornih reakcija pri kojima nastaju manje reaktivne radikalske vrste (Wang i dr., 2016; Matavos-Aramyan i Moussavi 2017). Sličan trend je prikazan i u radovima autora Bhatnagar i dr., (2007) i Zhou i dr., (2016) u kojima je takođe korišćen impregnisani papirni mulj.

U slučaju variranja inicijalne koncentracije RB4 boje, slika 27b prikazuje sličan trend. Sa njenim povećanjem opada aktivnost 3-FeWSH-US sa 89,3 na 23,0%, dok sadržaj izluženog Fe raste (0,040 do 1,502 mg/l). Do ovakvog ishoda dovodi kompeticija između molekula RB4 boje i H_2O_2 , među kojima raste samo koncentracija polutanta. Da bi efikasnost Fenton-procesa bila bolja pri visokom opterećenju RB4 boje neophodno je optimizovati, ali najpre povećati doze katalizatora i oksidanta (3-FeWPS-US i H_2O_2) (Wang i dr., 2018; Mohammadifard i dr., 2019).

Kako bi bila pojednostavljena dalja ispitivanja optimalnih uslova Fentonove reakcije, pH vrednost reakcionog medijuma (3) i inicijalna koncentracija RB4 boje (50 mg/l) su držane konstantnim. Ove vrednosti su izabrane na osnovu najviših vrednosti % obezbojavanja i stabilnosti 3-FeWPS-US.

Optimizacija Fenton-procesa RSM metodom

Primenom RSM metodologije dat je pregled uticaja preostalih značajnih procesnih parametara: (A) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$, (B) $m(3\text{-FeWSH-US})$ i (C) vremena reakcije na efikasnost obezbojavanja RB4 boje. Matrica eksperimenta je prikazana tabelarno (tabela 6) sa postignutim efikasnostima heterogenog Fenton-procesa. Stepentastom regresijom unazad je određen redukovani model čija adekvatnost je testirana primenom analize varijanse. Sprovedeni su ANOVA testovi određivanje značajnosti regresionog modela sa individualnim koeficijentima i nedostatkom modela, a dobijeni rezultati su prikazani u tabeli 7.

Dobijene vrednosti, sa nivoom pouzdanosti od 95% (p-vrednost $<0,05$), ukazuju da je redukovani model značajan sa glavnim, linearnim efektima (B) $m(3\text{-FeWPS-US})$ i (C) reakcionim vremenom, kao i kvadratnim efektom (C^2). Sa druge strane, faktor (A) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$, zatim dvofaktorske interakcije i efekti drugog reda nisu značajni obzirom da je dobijena p-vrednost iznad 0,1. Naime, p-vrednosti ovih koeficijenata su bile: (BC)=0,4318; (AB)=0,5263; (B^2)=0,6439; (A)=0,6626; (AC)=0,7182 i (A^2)=0,8991. Slično rezultatima

Tabela 6. Matrica eksperimentalnog dizajna (CCD) sa ostvarenim i predviđenim efikasnostima obezbojavanja uz primenu 3-FeWPS-US kao katalizatora Fenton-procesa

Standardni redosted proba	Redosted proba*	Faktor A: c(H ₂ O ₂) (mM)	Faktor B: m(3-FeWPS-US) (mg)	Faktor C: T (min)	Stvarni odgovori: Efikasnost (%)	Predvideni odgovori: Efikasnost (%)	Rezidual
15	<u>1</u>	6,5	75	120	95,45	88,06	7,40
8	2	10,0	100	180	89,20	94,25	-5,04
16	<u>3</u>	6,5	75	120	82,39	88,06	-5,67
9	4	0,6	75	120	79,83	88,06	-8,23
4	5	10,0	100	60	75,28	77,11	-1,82
3	6	3,0	100	60	81,25	77,11	4,14
5	7	3,0	50	180	81,25	81,98	-0,73
11	8	6,5	33	120	69,89	77,74	-7,86
14	9	6,5	75	221	84,38	78,40	5,98
6	10	10,0	50	180	77,84	81,98	-4,14
20	<u>11</u>	6,5	75	120	79,55	88,06	-8,51
12	12	6,5	117	120	97,73	98,37	-0,64
10	13	12,4	75	120	94,32	88,06	6,26
19	<u>14</u>	6,5	75	120	91,76	88,06	3,71
2	15	10,0	50	60	74,72	64,84	9,88
17	<u>16</u>	6,5	75	120	94,03	88,06	5,98
7	17	3,0	100	180	96,31	94,25	2,06
13	18	6,5	75	19	39,77	49,57	-9,80
1	19	3,0	50	60	71,31	64,84	6,47
18	<u>20</u>	6,5	75	120	88,64	88,06	0,58

*1 – faktorska proba, 1 – centralna proba i **1** – zvezda proba CCD dizajna

dobijenim u slučaju otpadnih sojnih ljuspica, i kod 3-FeWPS-US je vidan uticaj faktora (B) m(3-FeWPS-US) i (C) reakcionog vremena na unapređenje obezbojavanja RB4 boje. Prema koeficijentu korelacije ($R^2=0,7825$) redukovanim modelom je objašnjeno 78,3% varijabilnosti rezultata. Varijacija modelom predviđenih efikasnosti heterogenog Fenton-procesa (predviđeni $R^2=0,5332$) i varijacija eksperimentalnih podataka (prilagođeni $R^2=0,7418$) nisu tako blizu jedna drugoj kako bi se moglo očekivati, pošto je razlika među njima 0,2. Ovakav odnos govori o verovatno smanjenom uklapanju modela kada se isti primenjuje na nove podatke, što će u ovom radu biti ispitano testovima verifikacije modela u daljem tekstu. Adekvatna preciznost od 16,3, dobijena poređenjem predviđenih vrednosti najveće i najmanje efikasnosti) sa

Tabela 7. Rezultati ANOVA testa, statističko poređenje modela i odzivna funkcija efikasnosti obezbojavanja RB4 boje (u kodiranim vrednostima)

	Suma kvadrata odstupanja	Stepeni slobode	Srednja vrednost kvadrata	F vrednost	p-vrednost	
Model	2580	3	860,0	19,19	<0,0001	značajan
B	513,6	1	513,6	11,46	0,0038	
C	1003	1	1003	22,39	0,0002	
C ²	1063	1	1063	23,72	0,0002	
Ostatak	717,0	16	44,81			
Nedostatak modela	509,9	11	46,35	1,119	0,4821	nije značajan
Greška	207,1	5	41,42			
Ukupno	3297	19				
Standardna devijacija		6,694			R ²	0,7825
Srednja vrednost odgovora (%)		82,24			Prilagođeni R ²	0,7418
Koeficijent varijacije (%)		8,139			Predviđeni R ²	0,5332
					Adekvatna preciznost	16,302
Efikasnost obezbojavanja (%) = 88,06 + 6,13 B + 8,57 C – 8,51 C²						

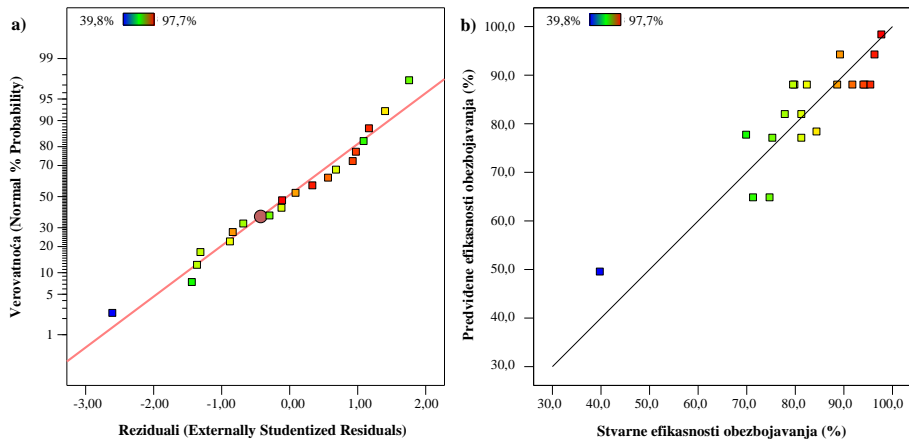
(prosečnom greškom predviđanja, potvrđuje adekvatnost modela (odnos šuma i signala treba biti iznad 4). Dodatno, podatak da nedostatak modela nije značajan (0,4821), kao i da postoji samo 0,01% verovatnoće da je F vrednost (19,19) modela uzrokovana šumom, ukazuju da je redukovani model značajan (Karimifard i Moghaddam, 2018).

Pored predstavljenih osnovnih statističkih parametara ANOVA testa, značajnost modela se može dokazati i dijagnostičkim graficima. Naime, glavni regresioni grafici su: (1) dijagram normalne raspodele reziduala (ostataka) i (2) dijagram stvarnih u odnosu na modelom predviđene vrednosti odgovora (slika 28). Grafik prikazan na slici 28a ukazuje da su greške normalno distribuirane i da ostaci prate pravu liniju. Zatim, odnos između modelom predviđenih i stvarnih efikasnosti heterogenog Fenton-procesa (slika 28b), daje uvid u nisko rasipanje podataka ispod i iznad regresione linije, a koje može biti uzrokovano frakcijom podataka koji nisu dobro predviđeni redukovanim modelom (tabela 7, prema vrednosti R² taj deo predstavlja 21,7% podataka). Na osnovu prikazanih rezultata i njihove zadovoljavajuće korelacije, redukovani model može biti primenjen u cilju optimizacije

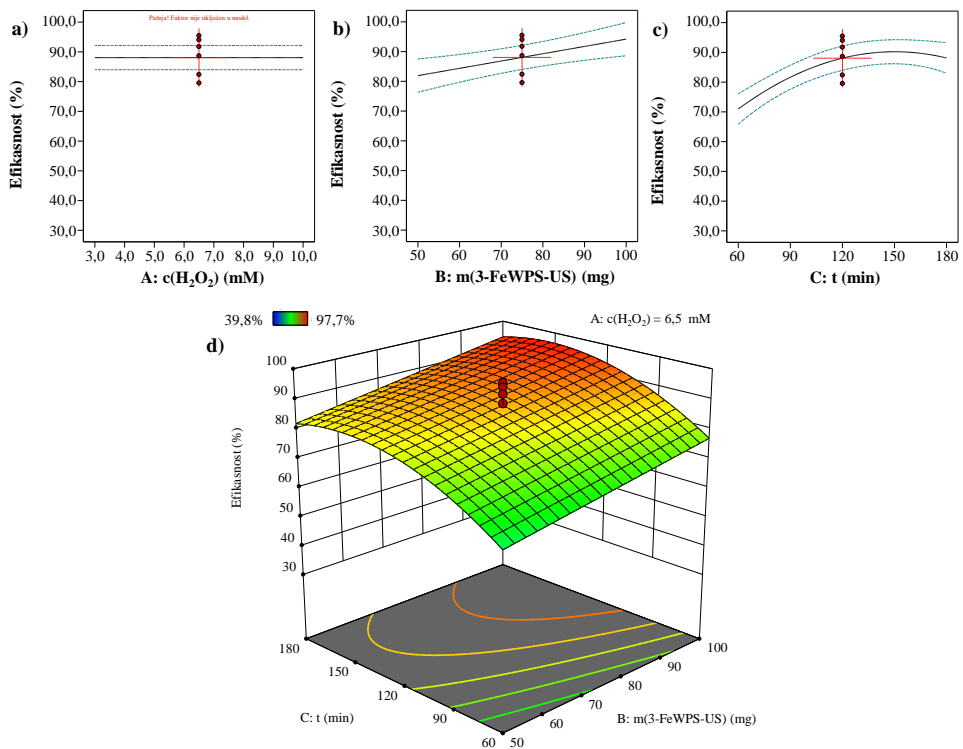
heterogenog Fenton-procesa, kada se kao čvrst katalizator koristi 3-FeWPS-US.

Dalja analiza uticaja tri nezavisne varijable na uklanjanje RB4 boje je prikazana na slici 29, i to u vidu grafika pojedinačnih uticaja faktora (slika 29a-c) i 3D grafika međusobnih interakcija B i C faktora (slika 29d). Pošto je stepenastom regresijom unazad faktor (A) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ isključen iz modela, njegov uticaj na efikasnost Fentonove reakcije se može videti iz rezultata prikazanih u tabeli 6. Naime, razlika među „zvezda“ probama inicijalne koncentracije H_2O_2 (4 i 13, redom) je najmanja u poređenju sa istim probama u kojima je ispitan uticaj doze katalizatora 3-FeWPS-US i reakcionog vremena. Na osnovu čega se može zaključiti zašto je ANOVA testom detektovana niska značajnost faktora (A) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ (tabela 7). Dodatno, u prilogu na slici P-8 je dat prikaz 3D grafika međusobnih uticaja AB i AC faktora.

Rezultat međusobnih interakcija dve statistički značajne varijable je sumiran na slici 29d (3D grafik), gde je inicijalna koncentracija oksidanta bila 6,5 mM. Faktori B i C imaju pozitivan predznak za linearne efekte u odzivnoj funkciji redukovano modela, koji ukazuje da sa njihovim povećanjem raste i efikasnost heterogenog Fenton-procesa. Što se i moglo pretpostaviti, posmatrajući rezultate karakterizacije katalizatora nakon ultrazvukom potpomognute impregnacije. Značajno izmenjena površina materijala, praćena povišenjem BET parametra i poroznosti, uz prisustvo dovoljne količine jona Fe koji se ponašaju kao aktivna mesta za odvijanje Fentonove reakcije. Najviši % uklonjene boje je postignut pri primeni najveće doze 3-FeWPS-US (97,7%; proba 12, tabela 6), čime se potvrđuje da na površini impregnisiranog papirnog mulja ima dovoljno mesta za adsorpciju H_2O_2 i njegovu dalju dekompoziciju do reaktivnih $\cdot\text{OH}$ radikala (*Zhou i dr., 2016; Hou i dr., 2017*). U literaturi je usaglašeno shvatanje da sa produžetkom reakcije dolazi do potpune degradacije polutanta heterogenim Fenton-procesom (*Javaid i Qazi, 2019*). U slučaju 3-FeWPS-US, najniža vrednost obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje je postignuta pri reakciji u trajanju od 19 min (39,8%; proba 18, tabela 6). Upravo ova „zvezda“ proba je označena plavom bojom na slici 28 i predstavlja uslove Fentonove reakcije koji imaju najveće odskakanje od ostalih prikupljenih podataka. Takođe, drugi ispitivani ekstrem varijable C (221 min; proba 9, tabela 6) se može povezati sa zakrivljenjem odzivne površine nadole, sa povećanjem reakcionog vremena, kao i sa negativnim predznakom u odzivnoj funkciji redukovano modela za kvadratni efekat (tabela 7). Zbog primenjene srednje doze 3-FeWPS-US (75 mg) u pomenutim testovima, došlo je do primećenih nižih vrednosti efikasnosti ispitivanog tretmana, a to je dalje uslovalo predviđen efekat smanjenja % degradacije RB4 boje.

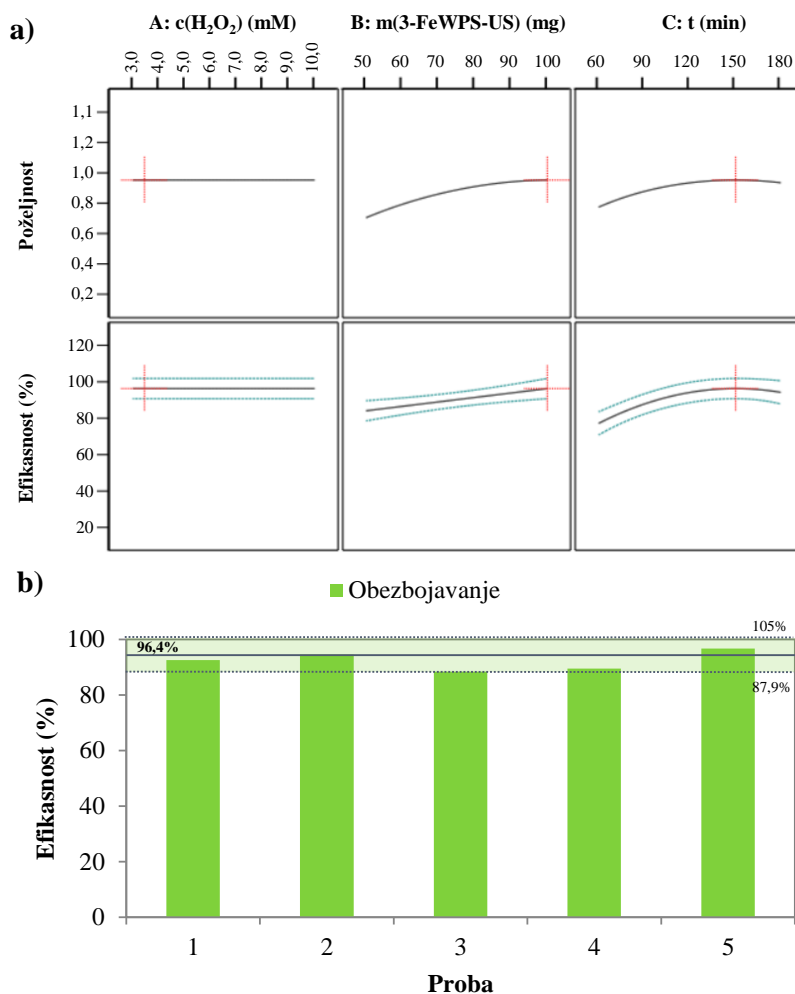


Slika 28. Dijagnostički grafici: a) distribucija normalne raspodele i b) odnos stvarnih i modelom predviđenih efikasnosti obezbojavanja



Slika 29. Dijagrami interakcija: a) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$, b) $m(3\text{-FeWPS-US})$, c) $t(\text{reakcije})$ i d) međusobne interakcije B i C faktora

Kako je cilj primene RSM metodologije maksimiziranje obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje, rezultati testa poželjnosti kojim se određuju optimalni uslovi reakcije su prikazani na slici 30a. Primenjenim redukovanim modelom je predviđena efikasnost heterogenog Fenton-procesa uz primenu 3-FeWPS-US kao katalizatora od 96,4%. Reakcioni uslovi su bili sledeći: 3,57 mM H_2O_2 , 100 mg 3-FeWPS-US i 150,2 min. Vrednost funkcije poželjnosti je bila na zadovoljavajućem nivou, a iznosila je 0,939. Interval predviđanja, sa nivoom poverenja od 95%, je bio u opsegu od 87,9 do 104,8%. Verifikacija modela je sprovedena na 5 uzastopnih proba (slika 30b), gde je primećena visoka korelacija sa modelom predviđenom efikasnošću tretmana (92,3%, srednja vrednost 5 proba), opseg dobijenih rezultata se kretao u



Slika 30. RSM: a) Optimizacija obezbojavanja RB4 boje i b) verifikacija predloženog modela

opsegu od 88,4 do 96,7% sa relativno niskom standardnom devijacijom od 3,4%.

4.2.2.4. Evaluacija degradacije RB4 boje

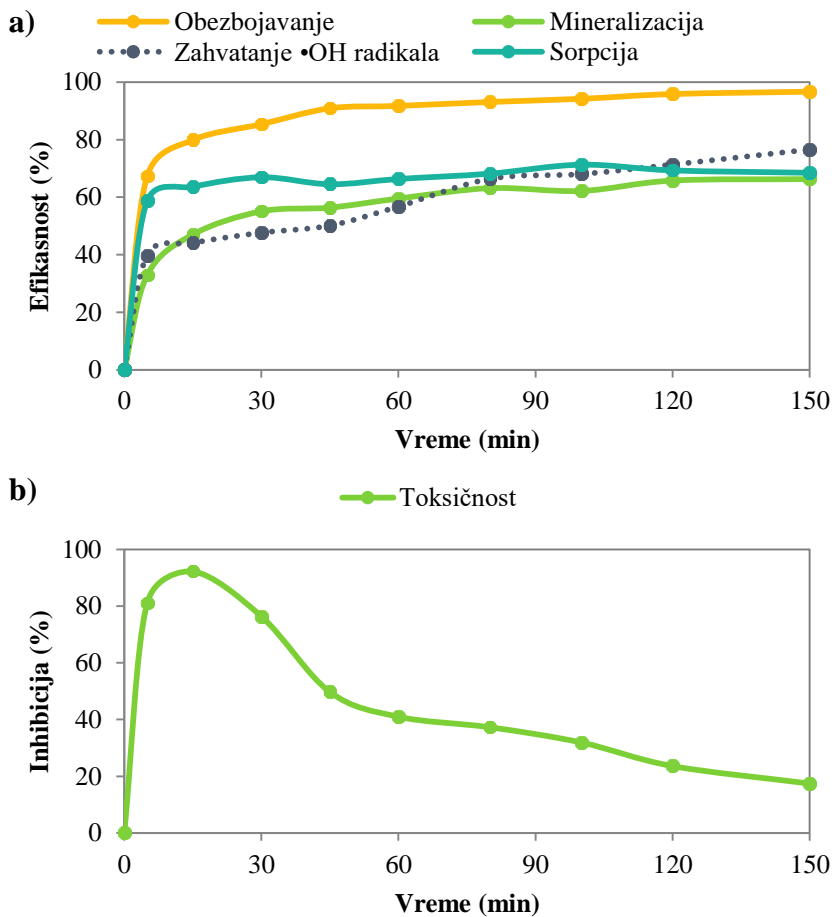
Optimalni uslovi heterogene Fentonove reakcije (3,57 mM H₂O₂, 100 mg 3-FeWPS-US i 150,2 min) su primenjeni i u testovima kinetike obezbojavanja, mineralizacije RB4 boje, zahvatanja produkovanih [•]OH radikala i inhibicije rasta *V.fischeri* bakterija. Praćeno je ukupno 9 tačaka kinetike (5-150 min), a rezultati su prikazani na slici 31.

Efikasnost obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje ima rastući trend, gde je značajan porast primećen u prvom delu kinetike. Od 5 do 30 min % oksidovane boje je porastao sa 67,2 na 85,4%. Pretpostavka je da u ovom periodu dolazi do najveće produkcije [•]OH radikala odgovornih za uspešnost Fentonove reakcije. Zatim sledi period usporene reakcije koja se postepeno ustaljuje. Ovakav trend efikasnosti Fenton-procesa je karakterističan kada se primenjuje heterogeni tip reakcije. Mineralizacija RB4 boje prati oksidacioni tretman, gde je od početka reakcije (5 min; 32.9%) uklonjeno 66,3% TOC-a koji potiče od sintetičke, tekstilne boje. Razlika između ukupnog obezbojavanja i mineralizacije RB4 boje (~30%) se može naći u objašnjenju da se obezbojavanje vodenog rastvora postiže relativno jednostavnim raskidanjem veze između hromofore i ostatka molekula RB4 boje, dok je sa druge strane mineralizacija izražena preko TOC-a koji detektuje i prisustvo različitih degradacionih produkata.

Pošto se u primenjenom tretmanu koristi čvrsti, mezoporozni materijal važno je ispratiti i proces sorpcije polutanta na njegovoj površini (slika 31a). Sorpcija RB4 boje raste u prvih 30 min reakcije, a potom je relativno ustaljena. Putem sorpcije uklonjeno je 68,5% RB4 boje iz vodenog rastvora nakon 150 min reakcije. U pojedinim studijama papirni mulj je korišćen u svrsi adsorbenta tekstilnih boja, gde se nakon termičke modifikacije pokazao uspešnim (Bhatnagar i dr., 2007; Chaukura i dr., 2016; Yaraş i Arslanoğlu, 2018). Takođe, ispitan je i uticaj oksidanta na efikasnost oksidacije RB4 boje, gde se pri 3,57 mM H₂O₂ postiže svega 3,58% degradacije. Dodatno, uticaj homogene Fentonove reakcije nije detektovan, najpre zbog izrazito niskog stepena izluživanja Fe sa primenjenog 3-FeWPS-US katalizatora u datim reakcionim uslovima.

Kako bi se dokazao značaj heterogene Fentonove reakcije izvršeno je ispitivanje zahvatanja [•]OH radikala uz prisustvo metanola. U prvih 60 min reakcije ne dolazi do značajne promene efikasnosti obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje (~45%), dok nakon toga najverovatnije dolazi do formiranja

novih reaktivnih vrsta sa metanolom (Schneider i dr., 2020), a koje doprinose porastu efikasnosti oksidacionog procesa. Sprovedena je još jedna potvrda prisustva $\cdot\text{OH}$ radikala, i to RSC% testom. Nakon 15 min je detektovan kapacitet zahvatanja $\cdot\text{OH}$ radikala od 74,9%, što dodatno potvrđuje odvijanje Fentonove reakcije uz prisustvo modifikovanog 3-FeWPS-US. Kako je i bilo za očekivati, simultano se odvijaju sorpcija i oksidacija RB4 boje u datim uslovima, što ujedno objašnjava značajan uticaj doze primenjenog katalizatora.



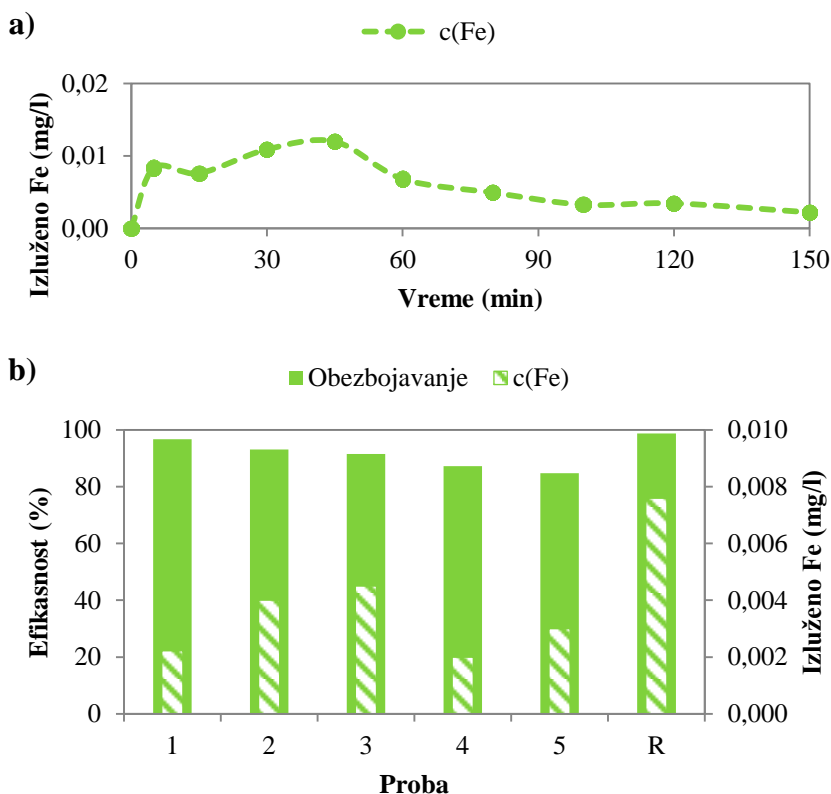
Slika 31. Ispitivanje: a) kinetike uklanjanja RB4 boje (sorpcija, Fenton proces i mineralizacija) i zahvatanje $\cdot\text{OH}$ radikala, kao i b) inhibitornog efekta reakcionih intermedijera na *V. fischeri* bakterije

Na slici 31b su prikazani rezultati akutnog testa toksičnosti na *V. fischeri* bakterije nakon ispraćene kinetike heterogenog Fenton-procesa. Kako je prethodnim eksperimentima dokazano, da u prvom delu reakcije dolazi do

značajne produkcije $\cdot\text{OH}$ radikala, tako je za očekivati povećana produkcija reakcionih intermedijera. Poznato je da oksidacioni procesi mogu uticati na pojavu toksičnijih produkata degradacije (u ovom slučaju inhibicija vodenog rastvora RB4 boje je bila 57,9%). Pri korišćenju 3-FeWPS-US kao katalizatora već do 45 min dolazi do smanjenja toksičnosti (sa 92,2 na 76,4%), a koja na kraju iznosi 17,4%. Prema autorima *Abbas i dr., (2018)* ovakav efluent se može svrstati u grupu netoksičnih otpadnih voda.

4.2.2.5. Ponovna upotreba 3-FeWPS-US

Tokom 150 min heterogene Fentonove reakcije praćen je i sadržaj izluženog Fe, koji je od važnosti za procenu stabilnosti primenjenog katalizatora (slika 32a). Pri optimalnim uslovima i u 45 min reakcije detektovana je najviša koncentracija Fe od svega 0,012 mg/l. Do kraja ispitivanog vremenskog perioda izluživanje aktivnog jona se smanjuje i dostiže finalnu koncentraciju od 0,002 mg/l. Ovakav trend je moguće pripisati mogućoj adsorpciji izluženih



* R – Proba heterogenog Fenton procesa nakon regeneracije 3-FeWPS-US

Slika 32. a) Stabilnost 3-FeWPS-US i b) ponovna upotreba katalizatora pri optimalnim uslovima Fentonove reakcije

jona Fe na površinu 3-FeWPS-US. Svakako, izrazito niske vrednosti ukazuju na visoku stabilnost impregnisanog papirnog mulja, kao i na beznačajan uticaj homogenog Fenton-procesa.

U svrhu dodatnog pokazatelja stabilnosti 3-FeWPS-US primenjen je test ponovne upotrebe (5 uzastopnih proba; slika 32b) pri optimalnim uslovima heterogenog Fenton-procesa. Sa porastom broja ponovne upotrebe efikasnost procesa opada (za 11,9%, odnosno sa 96,7 na 84,8% za prvu i petu primenu, redom). Sličan trend je primećen i u radovima autora *Zhou i dr., (2016)* i *Hou i dr., (2017)*, koji su takođe ispitivali primenu papirnog mulja u oksidacionom tretmanu boja. Njegova stabilnost je blago varirala sa probama, ali nije prelazila 0,005 mg Fe/l.

Iako su postignuti zadovoljavajući rezultati, izvršena je i regeneracija 3-FeWPS-US katalizatora (proba R; slika 32b). Primenom kratkog termičkog tretmana (30 min), ne bi trebalo da dolazi do značajne promene u strukturi čvrstog materijala, tako je detektovana visoka efikasnost procesa (98,8%), ali uz nešto viši sadržaj izluženog Fe (0,008 mg/l). Obzirom da je u sferi istraživanja čvrstih katalizatora neophodno akcentirati aktivne i stabilne materijale, kao odličan primer se može uzeti impregnisan WPS unapređenom metodom impregnacije prikazanog u ovoj disertaciji.

Rezultati prikazani u sklopu istraživanja mogućnosti primene WPS u Fenton-procesu obezbojavanja sintetičke boje, ukazuju na nekoliko zaključaka:

- *Izabrana metoda modifikacije (ultrazvukom unapređena impregnacija) omogućava valorizaciju organskog industrijskog otpada (WPS). Njegova primena kao nosača jona Fe i katalitička primena daju prostor za dodatno iskorišćenje ovog otpada.*
- *Karakterizacija početnog WPS i sintetisanog katalizatora (3-FeWPS-US) ukazuje na značajan uticaj procesa impregnacije na pozitivne morfološke i teksturalne izmene. Detektovan je porast specifične površine, meziporoznosti, sadržaja Fe, kao i njegovog oblika (α -Fe₂O₃) na površini katalizatora.*
- *Uticaj različitih procesnih parametara heterogenog Fenton-procesa su ispitani OFAT i RSM metodologijama. Predloženi su sledeći optimalni uslovi: 3,57 mM H₂O₂, 100 mg 3-FeWPS-US, 150,2 min, pri konstantnim pH 3, 50 mg RB4/l i sobnoj temperaturi. 3-FeWPS-US je pokazao visoku aktivnost (96,7% RB4 boje je obezbojeno) i stabilnost (samo 0,002 mg Fe/l je izluženo u vodeni rastvor). Pored toga, postignuta je mineralizacija ispitivane boje od 66,3%, sa niskim*

inhibitornim efektom zaostalih produkata degradacije (17,4%) na V. fischeri bakterije.

4.2.3. Komercijalni Na-bentonit

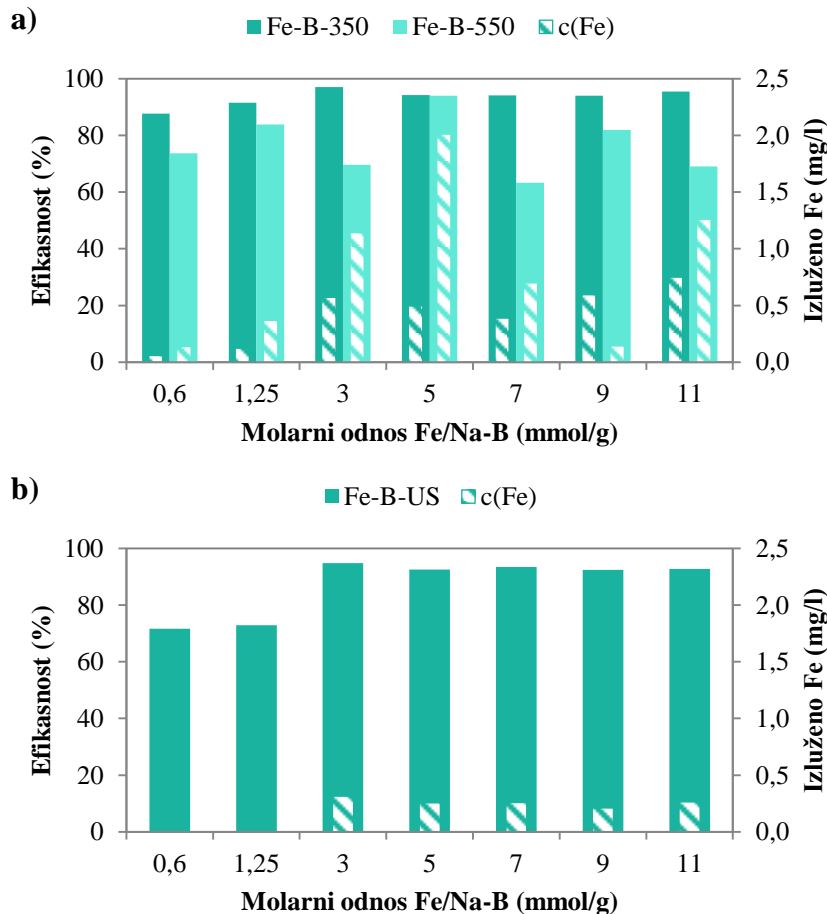
Ispitivanje uticaja konvencionalne i ultrazvukom unapređene metode impregnacije je sprovedeno i sa komercijalno dostupnom smektitnom glinom. Iako se, strukturno gledajući, dati materijal značajno razlikuje od prethodno opisanih otpadnih ostataka organskog porekla, zajednička im je karakteristika niskog sadržaja Fe. Stoga, je bilo potrebno hemijskim putem inkorporirati aktivna mesta za potencijalno odvijanje Fentonove reakcije. Slično otpadnim materijalima, nakon sprovedenog procesa impregnacije jonima Fe(III) izvršena je detaljna karakterizacija i primena odabranog katalizatora u heterogenoj Fentonovoj reakciji.

4.2.3.1. Uticaj procesa impregnacije na katalitičku aktivnost Fe-B

Kao i u slučaju industrijskih otpadnih materijala, tokom konvencionalne metode impregnacije varirana je temperatura završnog koraka – kalcinacije (350 i 550°C) sa ciljem produkcije aktivnih oblika Fe-oksida. Tako pripremljene serije uzoraka su korišćene u heterogenom Fenton-procesu, a uslovi istog su bili sledeći (slika 12): [RB4]=50 mg/l, pH=3, m(katalizatora)=100 mg, [H₂O₂]=10 mM, t=180 min. Postignute efikasnosti obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje i sadržaja izluženog Fe su prikazani na slici 33a.

Sveukupno posmatrajući, temperatura kalcinacije komercijalnog Na-B ima uticaja na efikasnost ispitivanog tretmana. Primenom serije katalizatora Fe-B-550 vidljive su značajne promene u % oksidovane boje, ali i u stabilnosti materijala sa različitim inicijalnim koncentracijama Fe. Do datih rezultata dolazi zbog degradacije međuslojeva gline pri visokim temperaturama. Na prvom mestu zbog isparavanja prisutnih molekula vode (dehidracija), dok sa višim temperaturama može doći i do faznih promena (dehidroksilacija minerala) (Yilmaz, 2011; Orolínová i dr., 2012; Ayodele i Togunwa, 2014; Aazmi i dr., 2014; Alexander i dr., 2019). Primenjena niža temperatura kalcinacije (Fe-B-350), kao i varijacija molarnog odnosa Fe/Na-B ne izazivaju negativne strukturne promene koje mogu uticati na promenu u aktivnosti pripremljene serije katalizatora (srednja vrednost svih proba je 93,4%). Međutim, uviđa se porast u koncentraciji izluženog Fe (od 0,057 do 0,751 mg/l) sa porastom molarnog odnosa. Poređenjem sa prethodno opisanim otpadnim materijalima (WSH i WPS; slika 13), može se zaključiti da izabrani

proces hemijske modifikacije rezultuje izmenom površine pogodnom za odvijanje Fentonove reakcije.



Slika 33. Aktivnost i stabilnost Fe-B katalizatora nakon primene:
a) konvencionalne i b) ultrazvukom unapređene metode impregnacije

Slično otpadnom papirnom mulju i sojinim ljuspicama, i u slučaju komercijalnog materijala, izabrana je niža temperatura kalcinacije (350°C) za dalje ispitivanje uticaja ultrazvuka radi unapređenja impregnacione metode (slika 33b). Primenom molarnih odnosa 0,6 i 1,25 mmol/g, postignut je niži % degradacije RB4 boje (za ~17%) u odnosu na iste uzorke serije Fe-B-350. Dalji porast inicijalne koncentracije Fe dovodi do izjednačenja u efikasnosti Fenton-procesa, gde je najbolji katalitički učinak ostvaren pri 3 mmol/g (94,8%). Kao što je prikazano u poglavljima 4.2.1.1. i 4.2.2.1., sa ultrazvukom potpomognutom impregnacijom, vidno je smanjeno izluživanje Fe u vodeni rastvor. Na unapređenje stabilnosti katalizatora može uticati primenjena

kavitacija, zbog poboljšane inkorporacije aktivnih jona Fe u strukturu ispitivanog materijala (*Girish, 2018; Zhang i dr., 2018; Chatel, 2019*).

Kako radi poređenja sa impregniranim otpadnim materijalima, tako i u cilju odabira najpogodnijeg materijala za primenu u heterogenom Fenton-procesu – u daljim istraživanjima je korišćen uzorak molarnog odnosa 3 mmol Fe/g, nazvan 3-FeB-US.

4.2.3.2. Karakterizacija Na-B i 3-FeB-US

Osnovne osobine i karakteristike Na-bentonita su ispitane različitim tehnikama, od sadržaja vlage i organske materije do hemijske strukture, morfologije, termalnih i teksturalnih osobina. Primenjene su TG/DTA, BET, SEM/EDS, XRD i FTIR instrumentalne tehnike, a prikupljeni rezultati su prikazani na slici 34 (krive tamnosive boje su vezane za Na-B, a tirkizne za 3-FeB-US).

Sadržaj vlage i organske materije

Jedna od karakteristika dobijenih od proizvođača Na-B je sadržaj vlage, koji u ovom slučaju iznosi 8-10%. Svakako, izvršeno je laboratorijsko merenje vlage, a dobijena vrednost je nešto niža (4,21%). Generalno, nije praksa da se određuje vlaga u bentonitu radi njihovog poređenja sa ostalim glinama, već isključivo iz ekonomskih razloga, pošto se cena formira na osnovu mase (*Karnland, 2010*). Udeo organske materije u Na-B je bio svega 9,94%, što je dosta niže u poređenju sa otpadnim sojinim ljuspicama i papirnim muljem (97,0 i 67,9%, redom). Naravno, drastična razlika u strukturi početnih materijala je odgovorna za prikazane rezultate. Sa druge strane, to je ipak karakteristična vrednost za ispitivanu smektitnu glinu (*Karnland, 2010*).

TG/DTA

U istraživanjima uticaja termičkog tretmana na strukturu bentonita, najčešće se primenjuje termogravimetrijska analiza, kao brza i pouzdana tehnika. Na slici 34a su prikazane termogravimetrijska (TG) i derivativna TG (DTG) kriva dobijene u slučaju Na-B uzorka. Identifikovana su tri značajna DTG pika, ujedno i gubitak mase, koji su redom povezani sa (*Caglar i dr., 2009; Yilmaz, 2011; Martinez Stagnaro i dr., 2012; Ayodele i Togunwa, 2014, Caglar i dr., 2015; Zivica i Palou, 2015*): (1) isparavanjem površinski vezanih molekula vode, odnosno dehidracije (u opsegu od 30-100°C – DTG pik na 60,1°C), detektovan je gubitak mase od 0,79%. Niska vrednost je u korelaciji sa prethodno određenim sadržajem vlage. (2) U literaturi se, generalno, može naći objašnjenje za dva DTG pika sa maksimumima na 455,6 i 654,2°C u vidu procesa dehidroksilacije smektitne strukture (gubitak OH⁻). Međutim, u radu autora *Bounab i dr., (2017)* su njihovi uticaji razdvojeni na (i) uklanjanje vode

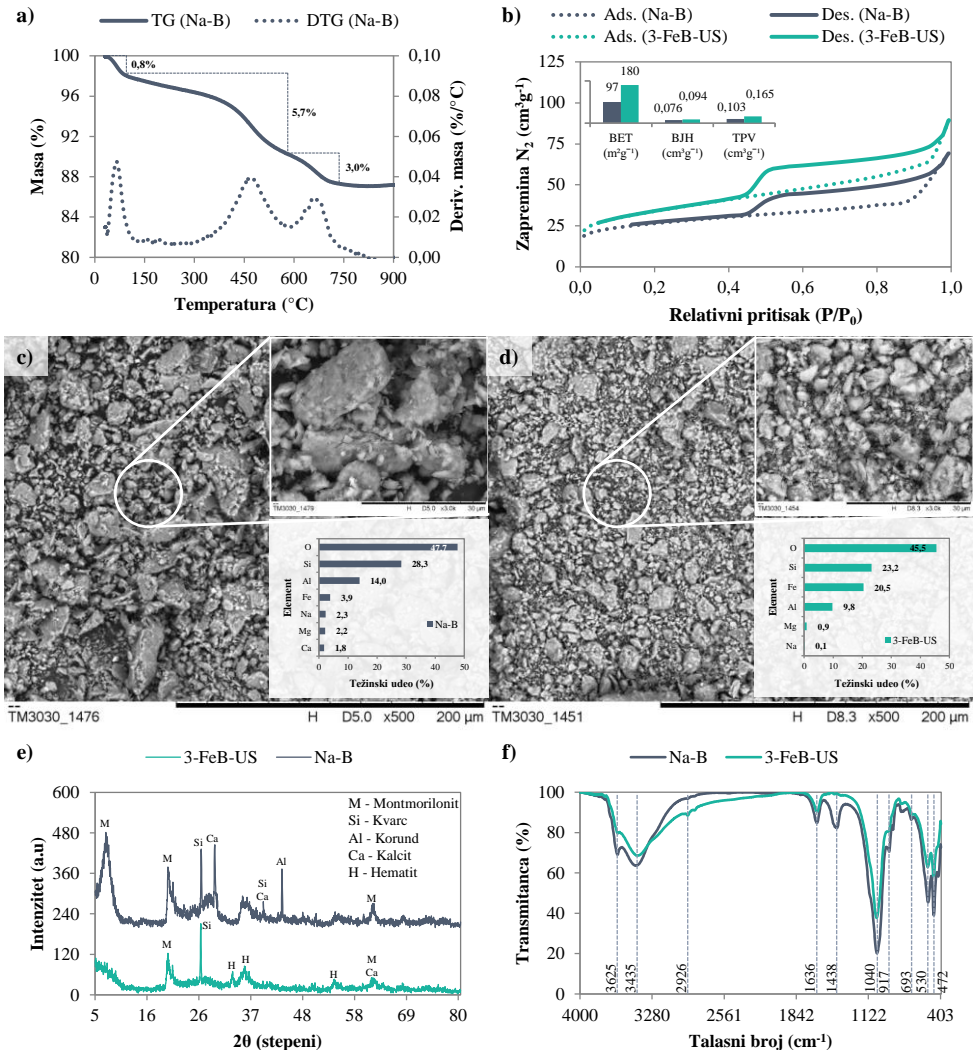
iz međuprostora gline koji ne utiču na destrukciju strukture iste i na (ii) razaranje kristalne strukture bentonita hidroksilacijom. Prikazan gubitak strukturno vezane vode od 8,7% je u skladu sa literaturom (Yilmaz, 2011). Takođe, prikazani podaci, kao i prema DSC krivoj (slika P-9 u prilogu), ukazuju na izražene endotermne efekte porasta temperature termičkog tretmana, od početka analize ($\sim 30^{\circ}\text{C}$) pa sve do $861,9^{\circ}\text{C}$, gde se javlja egzotermni efekat zbog moguće kristalizacije strukture bentonita. Kako je TG/DTA analizom ukazano na proces degradacije strukture Na-B pri visokim temperaturama, tako je dodatno potvrđen negativan uticaj kalcinacije pri 550°C na stabilnost sintetisanih katalizatora (slika 33). Podatak koliki je ostatak materijala nakon TG analize, takođe, govori o njegovoj stabilnosti. Naime, u slučaju otpadnih materijala WSH i WPS (20,1 i 29,0%, redom) zaostala niska masa se može povezati sa značajnim sadržajem organskih materija (uglavnom celulozna jedinjenja), za razliku od Na-B (87,2%) koji je pretežno neorganske strukture.

BET

Analizom adsorpcije i desorpcije gasa N_2 na 77 K ispitane su teksturalne osobine Na-B i 3-FeB-US (slika 34b). Za razliku od ispitivanih otpadnih materijala, dobijena izoterma sirovog Na-B se ne razlikuje značajno od sintetisanog katalizatora. Prema IUPAC-u spada u tip IV, karakterističan za mezoporozne materijale, dok je histereza tipa H_2 (višeslojna adsorpcija gasa počinje na $0,45 P/P_0$ i završava se kondenzacijom pora na $0,98 P/P_0$). Njen oblik se vezuje za pore uskog otvora, a koje mogu biti međusobno povezane (Alothman, 2015; Laysandra i dr., 2017). Ovakva petlja potvrđuje smektitnu strukturu Na-B. U poređenju sa WSH i WPS, primećuje se značajno povećanje adsorpcije gasa N_2 pri niskim vrednostima relativnog pritiska, što je odlika materijala koji imaju mikro- i mezoporoznu teksturu. Detektovana je visoka specifična površina (BET=98 m^2/g), izražena zapremina mikro- (HK=0,041 cm^3/g) i mezopora (BJH=0,076 cm^3/g), a što je dalje uticalo na ukupnu zapreminu pora (TPV=0,103 cm^3/g). Prema autoru Alothman (2012) gline prema veličini dominantnih pora mogu se svrstati i u mikro- (≤ 2 nm) i u mezoporozne (2-50 nm) materijale. U slučaju Na-B srednja veličina pora je iznosila 2,1 nm.

Daljom analizom 3-FeB-US potvrđuje se uspešnost unapređenog procesa impregnacije, jer dolazi do značajnog porasta specifične površine (BET=180 m^2/g), kao i poroznosti materijala pretežno u pogledu mikropora (HK=0,071 cm^3/g ; BJH=0,094 cm^3/g). Ukupna zapremina pora (TPV=0,165 cm^3/g) je uticala na povećanje količine adsorbovanog gasa, što se može primetiti na slici 34b. Izoterma uzorka 3-FeB-US spada u tip IV sa petljom histereze H_2 (višeslojna adsorpcija gasa počinje na $0,40 P/P_0$ i

završava se na 0,98 P/P₀). Pomenuto povećanje zapremine mikropora je doprinelo smanjenju srednje veličine pora (APR=1,68 nm). Prema ovom parametru 3-FeB-US se može svrstati u grupu mikroporoznih katalizatora, iako je tip izoterme isključivo vezan za mezoporozne materijale. Razlog tome može biti generalno mala veličina pora početnog Na-B, te bi svakako porast zapremine mikropora rezultovao smanjenim APR parametrom.



Slika 34. Karakterizacija Na-B i 3-FeB-US: a) TG/DTA; b) BET; c i d) SEM/EDS; e) XRD i f) FTIR tehnikom

SEM/EDS

Morfologija sirovog Na-B (slika 34c) se drastično razlikuje od otpadnih sojinih ljuspica i papirnog mulja, čije organsko poreklo tome doprinosi. Mikrografskim snimcima (uvećanja 500 i 3000 puta) uočava se veći broj krpunijih čestica ($>20\ \mu\text{m}$), čija površina izgleda ravno i blago hrapavo. Pored njih, postoji i velik broj sitnijih čestica. Stoga, nije začuđujuća detektovana visoka specifična površina i poroznost Na-B. Slična zapažanja su pronađena u više radova (*Hassan i Hameed, 2011; Azmi i dr., 2014; Zivica i Palou, 2015; Boutra i Trari., 2017*). Primenjena EDS metoda daje uvid u elementarni sastav površine materijala, gde su glavni konstituenti Na-B: O, Si i Al (47,7; 28,3 i 14,0%, redom). Naime, odnos Si/Al od 2,03 govori da je u pitanju dioktaedaska smektitna glina. Ista se sastoji od jedne oktaedarske rešetke između dva tetraedarska sloja, a otuda i odnos 2:1 (*Azmi i dr., 2014*). U njihov sastav ulaze upravo tri glavna elementa prikazana grafički na slici 34c. Pored njih, a u sklopu izveštaja proizvođača, detektovano je i prisustvo Fe, Na, Ca i Mg sa zajedničkim udelom od 10,1%. U prilogu ovog rada dat je prikaz testa mapiranja elemenata na slici P-10, gde je samo Fe uniformno raspoređeno na česticama.

Mikrografije sintetisanog katalizatora (uvećanje 500 i 3000 puta) su prikazane na slici 34d. Uticaj procesa impregnacije, ujedno i ultrazvuka i termičkog tretmana, rezultuje smanjenom veličinom čestica 3-FeB-US katalizatora ($<20\ \mu\text{m}$). Njihova površina ima blago paperjast izgled, što je sigurno uticalo na poroznost materijala (potvrda BET metode). U pogledu elementarnog sastava, izražen je porast udela Fe, kao i smanjenje O, Si i Al. Dok su Ca, Na i Mg na granici detekcije i to zbog uspešne izmene sa jonima Fe tokom impregnacije. Poređenjem sa sojinim ljuspicama i papirnim muljem, sastav Fe nakon hemijske modifikacije je opadao u sledećem nizu FeWSH (66,9%)> FeWPS (48,8%)> FeB (20,5%). Ovakvi rezultati se mogu povezati sa razlikom u strukturi materijala, gde što je veći udeo organske materije to je više Fe detektovano EDS metodom. Takođe, može se zaključiti da je glina u najvećoj meri očuvala svoju početnu strukturu.

XRD

Mineralni sastav materijala je ispitan XRD tehnikom, a prikupljeni difraktogrami su prikazani na slici 34e. Kod sirovog Na-B detektovani su ključni elementi, i to: montmorilonit ($2\theta=7,3; 20,2$ i $62,0^\circ$) (*Hou i dr., 2011*), kvarc ($2\theta=26,7$ i $39,5^\circ$; JCPDS 00-033-1161), kalcit ($2\theta=29,5$ i $39,5^\circ$; JCPDS 00-005-0586) i korund ($2\theta=43,3^\circ$; JCPDS 00-010-0173). Ovim je dodatno potvrđena struktura bentonita, a pored TG/DTA i SEM/EDS tehnika.

Do promena u intenzitetu i brojnosti pikova dolazi nakon primene ultrazvukom unapređene metode impregnacije materijala. Naime, prethodno najintenzivniji pikovi montmorilonita i kvarca sada su smanjeni, dok korund i kalcit nisu detektovani korišćenim softverom. Naravno, kao potvrda uspešne impregnacije Fe(III), vidljivo je prisustvo hematita na 2θ uglovima od 33,1; 35,6 i 54,1° (JCPDS 00-033-0664). Kako je Fe-oksidi polimorf, izvršeno je izračunavanje veličine kristala hematita primenom Šererove formule (Wang i dr., 2013). Dobijena je značajno visoka vrednost, od 144 nm, što potvrđuje α -oblik Fe₂O₃. Slično prethodnim poređenjima, i u ovom slučaju vrednosti rastu u nizu FeWSH > FeB, što takođe govori o mogućoj inkorporaciji atoma Fe tokom modifikacije u strukturu nosača. Obzirom da je u ovom slučaju korišćena glina koja ima sposobnost bubrenja, ali i da poseduje uzane i međusobno povezane pore, koje zajedno sa dodatim Fe nakon termičkog tretmana formiraju značajno krupnije kristale.

FTIR

Hemijski vezane površinske funkcionalne grupe materijala se mogu uspešno detektovati FTIR tehnikom. Rezultati ove analize su prikazani na slici 34f. Spektar Na-B ima nekoliko karakterističnih pikova (Li i dr., 2015a; Gao i dr., 2016; Idrissi i dr., 2016; Nandiyanto i dr., 2019), koji se vezuju za: (1) vibracije istezanja O-H veza koje potiču od hidroksilne grupe. Naime, u literaturi se pikovi na 3626 i 917 cm⁻¹ vezuju za istezanje strukturne hidroksilne grupe (Al-OH_{surf}) i deformaciju Al-Al-OH u oktaedralnoj rešetci. Takođe, pikovi na 3443 i 1637 cm⁻¹ predstavljaju vibracije istezanja O-H grupe površinski adsorbovanih molekula vode i vode prisutne u međuslojevima bentonita, redom. Dodatno, pik koji je detektovan samo kod Na-B na 1438 cm⁻¹ je povezan sa vibracijama savijanja fizisorbovane vode na površini slobodnih silikata (Idrissi i dr., 2016). Najintenzivniji pik (1038 cm⁻¹) ukazuje na Si-O asimetrične vibracije istezanja, a dodatna potvrda silikatne strukture su pikovi na 696, 471 cm⁻¹ (Si-O-Si) i 528 cm⁻¹ (Al-O-Si).

Spektar dobijen za uzorak 3-FeB-US se ne razlikuje značajno od početnog bentonita, što svakako ukazuje na očuvanje strukture nosača Fe. Nakon ultrazvukom unapređene impregnacije, smanjuju se intenziteti i blago pomeraju maksimumi pikova vibracija hidroksilne grupe zbog uklanjanja prisutne vlage (već prikazano TG/DTA i BET tehnikama). Takođe, transmisioni odzivi prisutnih silikata, odnosno Si-O istezanja, su smanjeni i pomereni, te kao takvi potvrđuju sprovedenu hemijsku modifikaciju. Pored njih, javljaju se pikovi slabog intenziteta na 2926 i 2857 cm⁻¹ koji se povezuju sa vibracijama istezanja C-H veza, a koje mogu poticati od prisutnih organskih nečistoća nakon sprovedenog termičkog tretmana u trajanju od 2 h pri 350°C (Aroke i dr., 2013). Naime, FTIR tehnikom nisu detektovane veze Fe-O, koje

bi dodatno ukazale na uspešnost impregnacije, najverovatnije zbog njihovog maskiranja prisutnim Si-O vezama u predelu od 600-400 cm^{-1} .

Iako FTIR metodom nije dokazano prisustvo Fe-O veza, prethodno opisanim instrumentalnim tehnikama je ukazano na porast poroznosti i specifične površine (BET i SEM/EDS), kao i prisustvo kristala hematita (XRD) na površini 3-FeB-US katalizatora. U daljem radu, ispitana je mogućnost njegove primene u oksidacionom tretmanu vodenog rastvora sintetičke, tekstilne boje.

4.2.3.3. Heterogeni Fenton-proces

Poređenje efikasnosti Na-B i 3-FeB-US

U daljim istraživanjima izvršeno je poređenje efikasnosti uklanjanja RB4 boje Fenton-procesom i adsorpcijom, prvenstveno jer su korišćeni porozni materijali. Uslovi procesa su bili sledeći: $[\text{RB4}]=50 \text{ mg/l}$, $m(\text{materijal})=100 \text{ mg}$, $\text{pH}=3$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=10 \text{ mM}$, $t=180 \text{ min}$, a radi iniciranja adsorpcije boje izuzet je dodatak H_2O_2 . Dobijeni rezultati efikasnosti obezbojavanja i sadržaja izluženog Fe su prikazani na slici 35.

Sirovi Na-B, iako je materijal sa izraženom poroznošću u poređenju sa neporoznim WSH i WPS, nije se pokazao aktivnim ni u adsorpciji ni u degradaciji RB4 boje. Dobijene efikasnosti obezbojavanja su bile ispod 5%. Slično otpadnom papirnom mulju, detektovana značajna količina silikata različitim tehnikama (EDS, XRD, FTIR; slika 34), sastavnog dela smektitne gline, mogu uticati na povišenu vrednost naelektrisanja površine Na-B. Stoga, moguće je elektrostatičko odbijanje bentonita i negativno naelektrisanih molekula RB4 boje (Bhatnagar i dr., 2007). U radu autora Boutra i Trari (2017) ispitana je mogućnost primene bentonita u uklanjanju anjonske boje (Solophenyl Red 3BL) u procesima adsorpcije i fotodegradacije. Naime, postignute su zanemarljive efikasnosti upravo iz navedenih razloga. Kako je težinski udeo Fe nizak (3,9%; EDS; slika 34c), odnosno nedovoljan za produkciju željene količine $\cdot\text{OH}$ radikala sposobnih za obezbojavanje veće količine molekula boje, očekivana je niska efikasnost Na-B u Fenton-procesu. Pored toga, sadržaj izluženog Fe je iznosio 0,543 i 0,393 mg/l u adsorpciji i Fentonovoj reakciji, redom. Ove, generalno, niske vrednosti su ipak više u odnosu na sirovi WPS (slika 26).

Nakon primenjene hemijske modifikacije Na-B, povišen je sadržaj Fe na površini, kao i aktivna specifična površina katalizatora 3-FeB-US. Slika 35 prikazuje nezatno povećanje efikasnosti adsorpcije RB4 boje, do svega 10,2%. Ovakav rezultat ukazuje da ultrazvukom unapređena impregnacija bentonita ne doprinosi razvoju aktivnog adsorbenta anjonske boje. Pogotovo jer se javlja i porast izluženog Fe sa površine materijala (0,759 mg/l) u vodeni

rastvor. Sličan efekat je primećen u radu autora *Azmi i dr., (2014)* koji su primenjivali konvencionalnu metodu impregnacije jonima Fe(III) na lokalno dostupnoj glini. Po dodatku oksidanta, radi iniciranja Fentonove reakcije, primetan je značajan porast u obezbojavanju vodenog rastvora sintetičke boje (čak 92,8%). Pored toga, detektovana je duplo manja koncentracija izluženog Fe (0,416 mg/l). Iz ovih podataka se može zaključiti da je 3-FeB-US znatno poboljšao oksidacionu sposobnost H₂O₂, katalitičkim reakcijama u porama katalizatora.

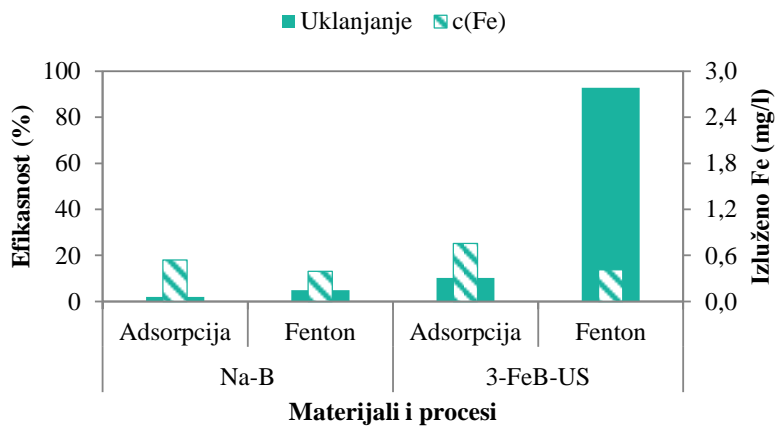
Upoređivanjem impregniranih otpadnih materijala i komercijalnog bentonita, može se izvući zaključak da u reakciji između katalizatora i molekula RB4 boje (adsorcija) pripremljeni materijali nisu pokazali dobre rezultate. Naime, iako je u slučaju WSH i WPS postignuto obezbojavanje od 49,3 i 66,4%, stabilnost materijala je generalno narušena izluživanjem Fe u vodeni rastvor (0,771 i 0,970 mg/l, redom). Njihovom daljom primenom u Fenton-procesu stiže se uvid u potencijalno favorizovanje reakcije između $\equiv\text{Fe}_2\text{O}_3$ i H₂O₂ (heterogeni Fentonov reagens), gde je pored porasta efikasnosti obezbojavanja rastvora reaktivne boje znatno poboljšana i stabilnost ispitivanih katalizatora. Verovatno jer molekuli boje većinski reaguju sa $\cdot\text{OH}$ radikalima u vodenoj sredini.

Određivanje optimalne pH vrednosti i inicijalne koncentracije RB4 boje

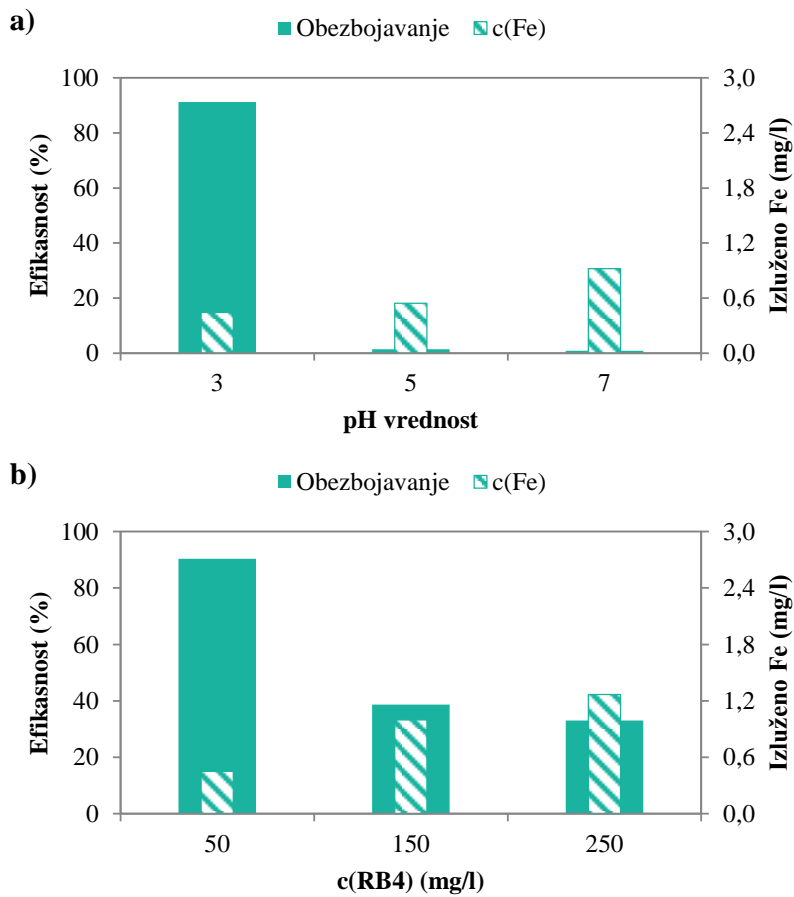
U okviru ispitivanja optimalnih uslova heterogene Fentonove reakcije, izvršeno je praćenje uticaja nekoliko procesnih parametara na efikasnost heterogenog Fenton-procesa (pH vrednost, inicijalna koncentracija RB4 boje, doza katalizatora, inicijalna koncentracija oksidanta i reakciono vreme). OFAT metodologija je primenjena kod pH vrednosti (3, 5 i 7) i inicijalne koncentracije RB4 boje (50, 150 i 250 mg/l), a rezultati su prikazani na slici 36.

Između navedenih parametara, pH vrednost vodenog medijuma ima najizraženiji uticaj na efikasnost heterogenog Fenton-procesa (slika 36a). Primenom 3-FeB-US katalizatora u kiselj sredini (pH=3) postiže se 91,2% obezbojavanja i 0,444 mg/l izluženog Fe, dok sa daljim porastom pH vrednosti sredine aktivnost (<2%) i stabilnost materijala (izluživanje do 1 mg Fe/l) drastično opadaju. Pri neutralnim sredinama prisutna količina OH⁻ jona može reagovati sa $\equiv\text{Fe}_2\text{O}_3$ i time inhibirati dalju produkciju $\cdot\text{OH}$ radikala (*Xiao i dr., 2018*). Takođe, više pH vrednosti od optimalne dovode do raspadanja H₂O₂ na O₂ (*Nidheesh, 2015; Wang i dr., 2016; Xu i dr., 2016; Matavos-Aramyan i Moussavi 2017*).

Isti trend je uočen prilikom povećanja inicijalne koncentracije polutanta, RB4 boje, a rezultati su prikazani na slici 36b. U ovom testu primećeno je



Slika 35. Primena Na-B i 3-FeB-US u adsorpciji i Fenton-procesu



Slika 36. Uticaj: a) pH vrednosti i b) inicijalne koncentracije RB4 boje na efikasnost Fenton-procesa i stabilnost katalizatora 3-FeB-US

narušavanje stabilnosti 3-FeB-US, gde sadržaj izluženog Fe pri 150 i 250 mg RB4/l prelazi 1 mg/l. U datim uslovima može doći do kompetitivne adsorpcije molekula boje, koji su prisutni u višku, a kada je konstantna doza katalizatora prisutna u reakcionom medijumu Fenton-procesa, kao i reakcija „zahvatanja“ produkovanih $\cdot\text{OH}$ radikala od strane izluženog Fe (Matavos-Aramyan i Moussavi 2017; Wang i dr., 2018; Mohammadifard i dr., 2019; Zhang i dr., 2019).

Daljim poređenjem katalizatora, gde su kao nosači prelaznog metala korišćeni komercijalni Na-B i otpadni WSH i WPS, primećuje se izražen uticaj pH vrednosti vodenog medijuma na aktivnost i stabilnost impregniranih materijala. Naime, pripremljeni katalizatori pokazuju afinitet ka Fentonovoj reakciji, čije se odvijanje favorizuje na niskim pH vrednostima. Dok u slučaju povećanja opterećenja organskim polutantom, postoji mogućnost poboljšanja ishoda tretmana povećanjem doze Fentonovog reagensa (mase dodatog katalizatora i inicijalne koncentracije oksidanta).

Slično rezultatima prethodnih istraživanja (poglavlja 4.1.1.3 i 4.1.2.3), u testovima u kojima je implemetirana RSM metodologija, primenjene su konstantne vrednosti pH i inicijalne koncentracije RB4 boje (pH=3 i 50 mg RB4/l). Zbog uspešnog obezbojavanja vodenog rastvora tekstilne boje i zadovoljavajuće stabilnosti 3-FeB-US.

Optimizacija Fenton-procesa RSM metodom

Radi postizanja visokog procenta obezbojavanja sintetičke boje primenom heterogenog Fenton-procesa, ispitan je uticaj (A) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$, (B) $m(3\text{-FeB-US})$ i (C) vremena reakcije na efikasnost reakcije. Matrica eksperimenta je prikazana u tabeli 8, sa dobijenim rezultatima. Redukovani kvadratni model je dobijen stepenastom regresijom unazad, dok je ANOVA korišćena za određivanje značajnosti istog. Rezultati ovog testa su prikazani u tabeli 9, kao i podaci statističkog poređenja modela i koeficijenata na odziv i funkcija efikasnosti obezbojavanja RB4 boje (u kodiranim vrednostima), koja je primenjena u procesu predviđanja efikasnosti obezbojavanja.

Redukovani model je značajan prema dobijenim vrednostima (p-vrednost $<0,05$) sa uključenim linearnim efektima (B) $m(3\text{-FeB-US})$ i (C) reakcionim vremenom, kao i kvadratnim efektom (A^2) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$. Iz toga se može zaključiti da dvofaktorske interakcije i efekti drugog reda nisu značajni, a na to ukazuju i dobijene p-vrednosti: (AB)=0,1672; (B^2)=0,3255; (A)=0,3563; (BC)=0,6997; (C^2)=0,8958; (AC)=0,9599. Prema koeficijentu korelacije ($R^2=0,8068$) redukovanim modelom je objašnjeno 80,7% varijabilnosti rezultata. Varijacija modelom predviđenih efikasnosti heterogenog Fenton-procesa (predviđeni $R^2=0,6728$) i varijacija eksperimentalnih

podataka (prilagođeni $R^2=0,7705$) su u dobrom slaganju jer je razlika među njima $<0,2$. Pored zadovoljavajućih vrednosti koeficijenta korelacije, AP vrednost (14,05; dobijena poređenjem predviđenih vrednosti (najveće i najmanje efikasnosti) sa prosečnom greškom predviđanja) dodatno potvrđuje adekvatnost modela. Takođe, F vrednost modela (22,27) govori da je model značajan jer samo 0,01% modela može biti uzrokovano šumom.

Tabela 8. Matrica eksperimentalnog dizajna (CCD) sa ostvarenim i predviđenim efikasnostima obezbojavanja uz primenu 3-FeB-US kao katalizatora Fenton-procesa

Standardni redosled proba	Redosled proba*	Faktor A: c(H ₂ O ₂) (mM)	Faktor B: m(3-FeB-US) (mg)	Faktor C: T (min)	Stvarni odgovori: Efikasnost (%)	Predviđeni odgovori: Efikasnost (%)	Rezidual
15	<u>1</u>	6,5	75	120	88,35	84,03	4,32
8	2	10,0	100	180	96,88	96,81	0,06
16	<u>3</u>	6,5	75	120	88,64	84,03	4,61
9	4	0,6	75	120	69,60	74,93	-5,33
4	5	10,0	100	60	78,69	81,89	-3,20
3	6	3,0	100	60	87,22	81,89	5,32
5	7	3,0	50	180	88,64	79,73	8,91
11	8	6,5	33	120	69,32	69,66	-0,35
14	9	6,5	75	221	96,31	96,57	-0,27
6	10	10,0	50	180	69,89	79,73	-9,84
20	<u>11</u>	6,5	75	120	81,82	84,03	-2,21
12	12	6,5	117	120	92,90	98,39	-5,50
10	13	12,4	75	120	81,53	74,93	6,60
19	<u>14</u>	6,5	75	120	83,52	84,03	-0,51
2	15	10,0	50	60	56,53	64,81	-8,28
17	<u>16</u>	6,5	75	120	87,22	84,03	3,19
7	17	3,0	100	180	97,16	96,81	0,35
13	18	6,5	75	19	72,73	71,48	1,24
1	19	3,0	50	60	67,90	64,81	3,09
18	<u>20</u>	6,5	75	120	81,82	84,03	-2,21

*1 – faktorska proba, 1 – centralna proba i **1** – zvezda proba CCD dizajna

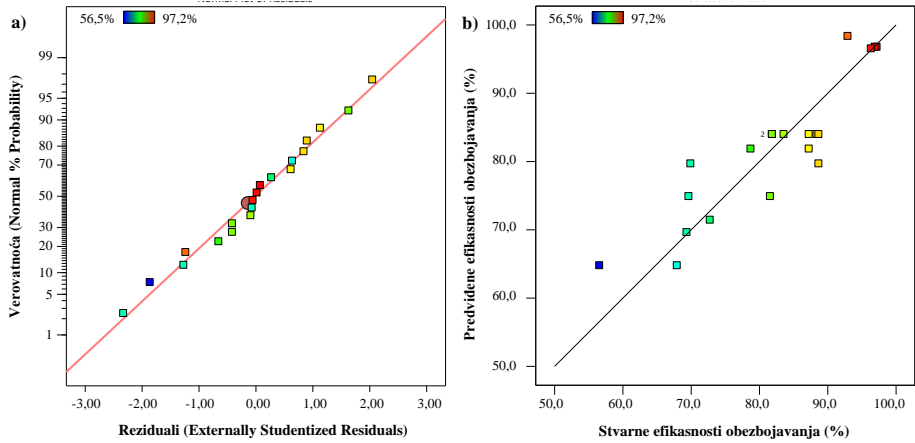
Zaključci na osnovu ANOVA testa se mogu potvrditi dijagnostičkim graficima, koji su zasnovani na dijagramima normalne raspodele reziduala (ostataka) i odnosu stvarnih i modelom predviđenih vrednosti efikasnosti obezbojavanja RB4 boje u vodenom rastvoru (slike 37a i 37b, redom).

Identifikovani ostaci su normalno distribuirani jer prate pravu liniju, dok je rasipanje stvarnih i predviđenih vrednosti heterogenog Fenton-procesa umereno, što može biti uzrokovano delom podataka koji nisu dobro predviđeni modelom (prema vrednosti R^2 taj deo predstavlja 19,3% podataka; tabela 9). Prema navedenim rezultatima statističke analize, zaključuje se da redukovani model može biti primenjen u daljim testovima optimizacije Fentonove reakcije uz primenu 3-FeB-US.

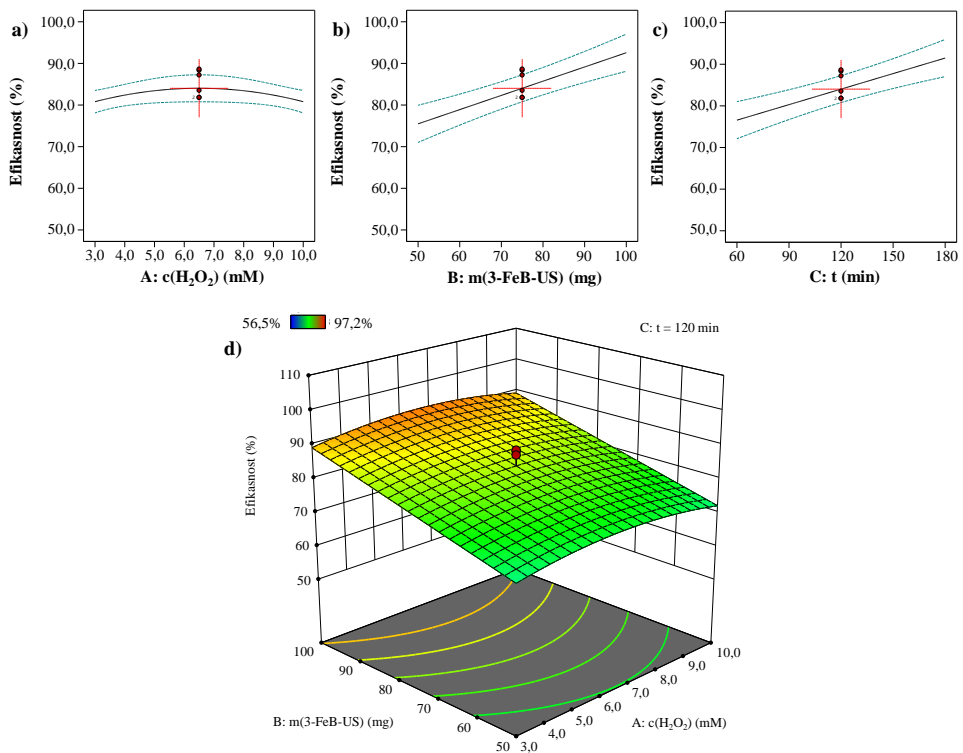
Tabela 9. Rezultati ANOVA testa, statističko poređenje modela i odzivna funkcija efikasnosti obezbojavanja RB4 boje (u kodiranim vrednostima)

	Suma kvadrata odstupanja	Stepeni slobode	Srednja vrednost kvadrata	F vrednost	p-vrednost	
Model	1908	3	636,0	22,27	<0,0001	značajan
B	996,3	1	996,3	34,88	<0,0001	
C	759,9	1	759,9	26,60	<0,0001	
A ²	151,8	1	151,8	5,315	0,035	
Ostatak	457,0	16	28,56			
Nedostatak modela	405,5	11	36,86	3,580	0,0851	nije značajan
Greška	51,49	5	10,30			
Ukupno	2365	19				
Standardna devijacija		5,344			R^2	0,8068
Srednja vrednost odgovora (%)		81,83			Prilagođeni R^2	0,7705
Koeficijent varijacije (%)		6,531			Predviđeni R^2	0,6728
					Adekvatna preciznost	14,05
Efikasnost obezbojavanja (%) = 84,03 + 8,54 B + 7,46 C – 3,22 A²						

Na slici 38 su prikazani pojedinačni uticaji tri nezavisne varijable na odgovor (efikasnost obezbojavanja RB4 boje), kao i 3D grafik međusobnih interakcija A i B faktora. U odzivnoj funkciji redukovanog modela (tabela 9) pozitivan predznak imaju B i C faktori, što znači da sa njihovim povećanjem dolazi do porasta u obezbojavanju rastvora boje, što je ilustrovano slikama 38b i 38c. Obzirom da je kvadratni efekat inicijalne koncentracije oksidanta izdvojen u dobijenoj funkciji, a čiji je predznak negativan, dalje utiče na konkavan izgled pojedinačnog uticaja (slika 38a) na efikasnost procesa, kao i na 3D odzivnu površinu (slika 38d). U prilogu ovog rada, na slici P-12, dat je grafički prikaz međusobnih uticaja AC i BC faktora.



Slika 37. Dijagnostički grafici: a) distribucija normalne raspodele i b) odnos stvarnih i modelom predviđenih efikasnosti obezbojavanja

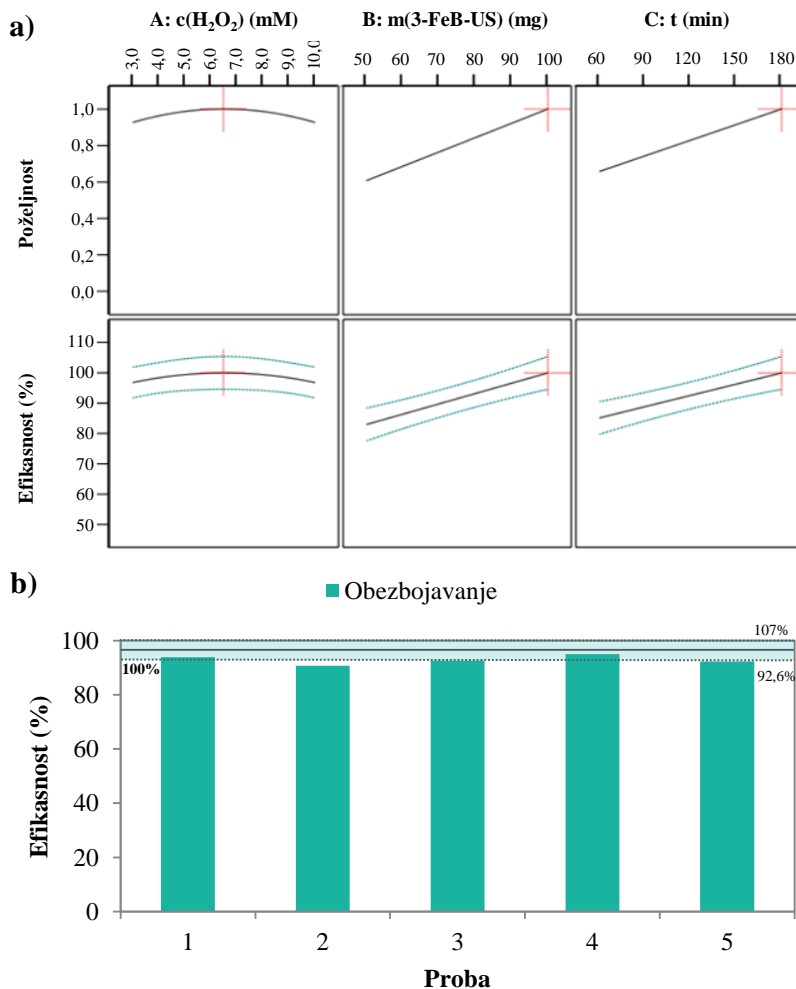


Slika 38. Dijagrami interakcija: a) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$, b) $m(3\text{-FeB-US})$, c) t (reakcije) i d) međusobne interakcije A i B faktora

Interakcija između činilaca Fentonovog reagensa (3-FeB-US i H₂O₂) je veoma važna. Na slici 38d vidljiv je linearan uticaj doze impregnisanog katalizatora, najpre zbog povećanja specifične površine pokrivena aktivnim mestima ($\equiv\text{Fe}_2\text{O}_3$) slobodnim za reakciju sa dodatim oksidantom. Podaci prikazani u sklopu studije karakterizacije primenjenog katalizatora (poglavlje 4.1.3.2) idu u prilog izabranom heterogenom, oksidacionom tretmanu. Prema tome, pri probama sa najvećom dozom 3-FeB-US i vremenom reakcije, prikazanim u tabeli 8, postižu se najviše vrednosti efikasnosti obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje. U slučaju varijable (A) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ uočena je optimalna vrednost, gde pri dodatku nižih koncentracija oksidanta produkcija $\cdot\text{OH}$ radikala ne zadovoljava ukupnu potrebu za degradaciju prisutnih molekula boje u reakcionom medijumu. Dok sa druge strane, dalje povećanje koncentracije H₂O₂ iznad optimalne dovodi do, između ostalog, formiranja manje reaktivnih radikalskih vrsta (hidroperoksil radikala, $\cdot\text{OOH}$) ili pak molekula vode koji zajedno doprinose smanjenju efikasnosti Fentonove reakcije (slika 38).

Sa ciljem maksimiziranja efikasnosti heterogenog Fenton-procesa obezbojavanja RB4 boje, sproveden je test poželjnosti RSM metodologijom. Rezultati optimizacije tretmana su prikazani na slici 39a. Redukovanim modelom su izdvojeni sledeći uslovi reakcije: $[\text{H}_2\text{O}_2]=6,52\text{ mM}$, $m(3\text{-FeB-US})=100\text{ mg}$, $t=180\text{ min}$, a predviđena efikasnost procesa iznosi 100% (vrednost funkcije poželjnosti za date uslove je iznosila 0,999). Interval predviđanja, sa nivoom poverenja od 95%, je bio u opsegu od 92,6 do 107,4%. Sprovedeno je 5 verifikacionih testova modela (slika 39b), gde je primećena zadovoljavajuća korelacija sa modelom predviđenim ishodom optimizacije. Naime, rezultati su se kretali u opsegu od 90,8 do 95,0% (92,9%, srednja vrednost 5 proba), a standardna devijacija je takođe bila u odgovarajućem opsegu (1,6%).

Poređenjem optimizacije heterogenog Fenton-procesa u kojima su primenjeni katalizatori sa otpadnim materijalima kao nosačima jona Fe(III), stiće se uvid u neophodnost dovoljne količine čvrstog materijala i dužine reakcije. Sa druge strane, inicijalna koncentracija oksidanta je imala manji uticaj na ishod Fentonove reakcije. Teorijski, razlog može biti u kompleksnom mehanizmu oksidacionog tretmana, gde reakcioni put može rezultovati nepovoljnim radikalskim vrstama. Dok u slučaju doze katalizatora i vremena reakcije, može doći do poboljšanja efikasnosti uklanjanja RB4 boje. Najpre zbog povećanja aktivne specifične površine, za simultano odvijanje sorpcije i oksidacije boje, kao i vremena za reakciju između katalizatora, oksidanta i polutanta.



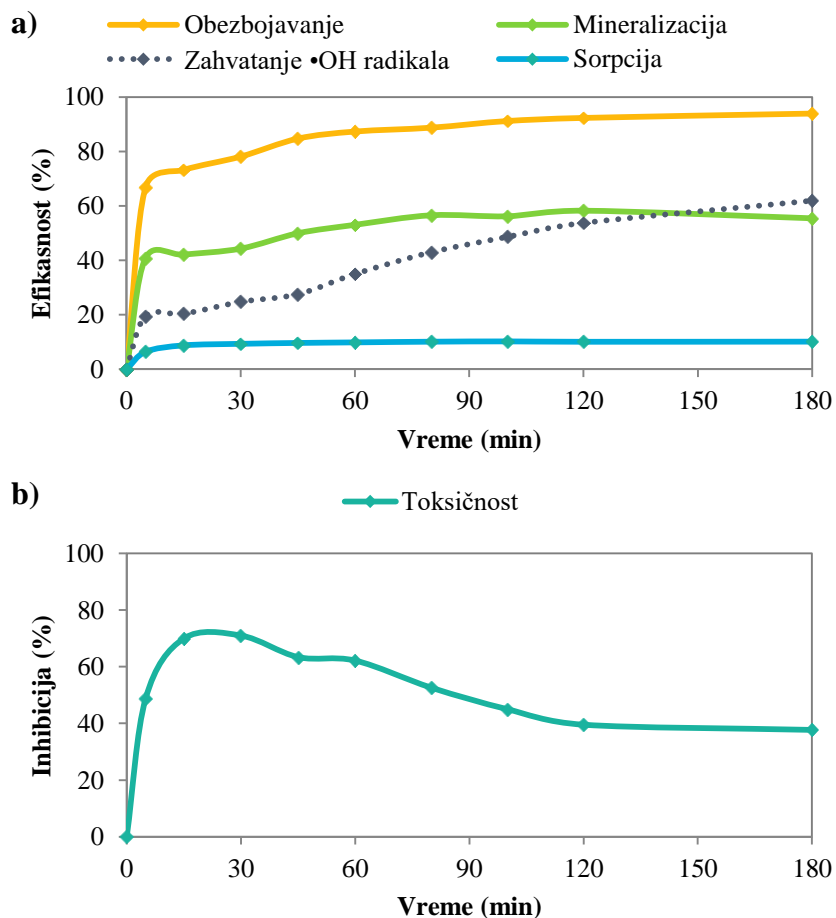
Slika 39. RSM: a) Optimizacija obezbojavanja RB4 boje i b) verifikacija predloženog modela

4.2.3.4. Evaluacija degradacije RB4 boje

Kinetika heterogenog Fenton-procesa ispitana je pri dobijenim optimalnim uslovima RSM metodologijom (6,52 mM H_2O_2 , 100 mg 3-FeB-US i 180 min) u trajanju od 5 do 180 min – 9 tačaka kinetike. Rezultati su prikazani grafički (slika 40), a pored efikasnosti obezbojavanja prikazana je i mineralizacija RB4 boje, % zahvaćenih $\cdot\text{OH}$ radikala (test sa metanolom) i inhibicija rasta *V. fischeri* bakterija.

Efikasnost Fentonove reakcije već na početku iznosi 66,9% (5 min) i ima rastući trend sve do 45 min (84,7%). Potom sledi deo sporije reakcije, gde je

obezbojavanje RB4 boje iznosilo 87,3% (60 min) i na kraju 94,0% (180 min). U literaturi je potvrđen sličan trend brze i spore reakcije (Gao i dr., 2015; Mohammadifard i dr., 2019). Kao što je očekivano, mineralizacija boje potvrđuje odvijanje oksidacionog tretmana, jer procenat uklonjenog TOC-a raste od 40,9% (5 min) do 55,5% (180 min). Značajna razlika u efikasnosti obezbojavanja i mineralizacije boje može biti u povećanom broju produkata degradacije organske RB4 boje, a sa time u vezi i različitih reakcionih puteva.



Slika 40. Ispitivanje: a) kinetike uklanjanja RB4 boje (sorpcija, Fenton proces i mineralizacija) i zahvatanje $\cdot\text{OH}$ radikala, kao i b) inhibitornog efekta reakcionih intermedijera na *V. fischeri* bakterije

U cilju dokazivanja heterogene reakcije važno je ispitati uticaj sorpcije, oksidanta i homogene Fentonove reakcije na ukupnu efikasnost obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje. Kinetika sorpcije boje je prikazana na slici 40a i njen udeo polako raste i ustaljuje se na 10,1% posle 3 h reakcije. Slični

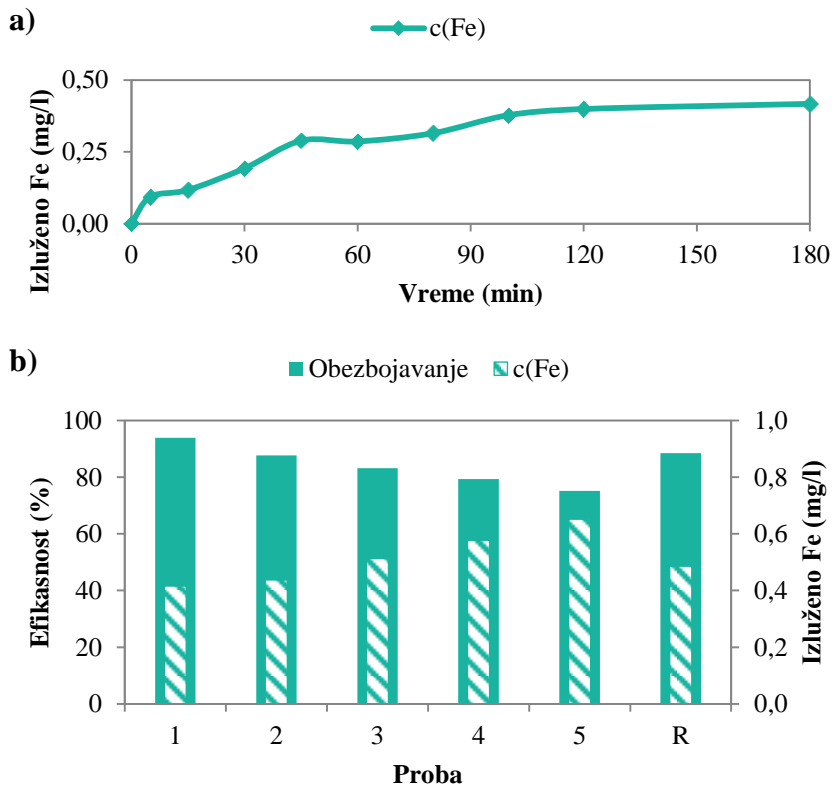
rezultati su prikazani u različitim studijama sa impregnisanom glinom (Hassan i Hameed, 2011; Azmi i dr., 2014; Gao i dr., 2015). Uticaj oksidanta (6,52 mM) na ukupnu efikasnost je bio svega 5,51%. Dok je izluženo Fe sa 3-FeB-US u koncentraciji od 0,417 mg/l obezbojilo svega 4,96% prisutne RB4 boje. Prema tome, može se zaključiti da je u slučaju ultrazvukom unapređene impregnacije komercijalnog bentonita dominantno odvijanje heterogene Fentonove reakcije.

Dokazivanje prisustva $\cdot\text{OH}$ radikala je sprovedeno testom njihovog zahvatanja od strane dodatog metanola u reakcionom medijumu (slika 40a). Rezultati ukazuju na rast u efikasnosti obezbojavanja od 10% u prvih 45 min reakcije, a zatim sledi značajan porast (61,9%). Postoje dva razloga za ovakvu krivu. Naime, u početku inhibirana je produkcija hidroksilnih radikala prisustvom metanola, kako u vodenoj fazi, tako i na površini 3-FeB-US. Dok do porasta % obezbojavanja dolazi zbog mogućeg nastanka novih reaktivnih radikalskih vrsta – hidroksimetil radikala ($\cdot\text{CH}_2\text{OH}$) koji direktno potiče od metanola (Schneider i dr., 2020). Kao i ranije, sproveden je još jedan test potvrde prisustva $\cdot\text{OH}$ radikala u reakcionoj suspenziji heterogenog Fenton-procesa – RSC% test. Uzorak u kom je određen kapacitet zahvatanja $\cdot\text{OH}$ radikala je 45 min kinetike, gde je detektovan najznačajniji porast efikasnosti obezbojavanja RB4 boje. RSC% testom je potvrđeno zahvatanje od 62,6%, što daje uvid u odvijanje Fentonove reakcije.

Nakon utvrđivanja značaja heterogenog tretmana, sproveden je i test toksičnosti u uzorcima nakon ispraćene kinetike Fentonove reakcije (slika 40b). Kako je u početnim vremenima obezbojavanje raslo zbog izražene produkcije $\cdot\text{OH}$ radikala, tako je bio očekivan porast u inhibiciji rasta *V. fischeri* bakterija u datim vremenima. Najviše vrednosti su detektovane u vremenskom periodu od 15 do 60 min (62,2-71,0%), a koje su bile nešto više od inicijalne toksičnosti samog rastvora RB4 boje (57,9%). U poslednjoj probi kinetike inhibicija je opala na 37,7%, što može svrstati dobijeni efluent u grupu umereno do nisko toksičnih otpadnih voda (Abbas i dr., 2018).

4.2.3.5. Ponovna upotreba 3-FeB-US

Pored izražene aktivnosti katalizatora, za dalju primenu na većoj skali, važna je i njegova stabilnost. U slučaju 3-FeB-US stabilnost je praćena kao sadržaj izluženog Fe u svim prethodno opisanim tačkama kinetike, a rezultati su prikazani na slici 41a. Izluživanje aktivnog jona raste sa vremenom u opsegu od 0,093 do 0,417 mg/l. Data vrednost, iako viša u odnosu na postignutu stabilnost sa otpadnim sojinim ljuspicama i papirnim muljem, ipak nije drastično visoka da izaziva zabrinutost.



* R – Proba heterogenog Fenton procesa nakon regeneracije 3-FeWPS-US

Slika 41. a) Stabilnost 3-FeB-US i b) ponovna upotreba katalizatora pri optimalnim uslovima Fentonove reakcije

Dalje, ispitana je i mogućnost ponovne upotrebe 3-FeB-US pri dobijenim optimalnim uslovima heterogenog Fenton-procesa, a gde je jedna doza materijala primenjena u 5 uzastopnih proba (slika 41b). Sa porastom broja ponovnih upotreba opada efikasnost primenjenog katalizatora, ovom slučaju za ~20% (sa 94,0% na 75,1%, za prvu i petu probu, redom). Pored aktivnosti, opada i stabilnost 3-FeB-US jer sadržaj izluženog Fe raste, od 0,416 do 0,652 mg/l. Prikazani trendovi se mogu povezati, jer sa povećanim izluživanjem Fe smanjuje broj aktivnih mesta na katalizatoru. Kako 3-FeB-US nije podoban za sorpciju boje, tako heterogena Fentonova reakcija gubi na efikasnosti. U radu autora *Hassan i Hameed (2011)* primećen je isti trend, a koristili su impregnisan bentonit kao katalizator i RB4 boju kao model polutant u svojim istraživanjima. Razlika je u količini izluženog Fe, koja kod njih raste i do 4 mg/l, a razlog može biti u primenjenim metodama impregnacije.

Radi dekompozicije potencijalno adsorbovanih molekula oksidacionih intermedijera i RB4 boje, nakon provere ponovne upotrebe izvršena je regeneracija materijala primenom visoke temperature (550°C). Na slici 41b ova proba je označena slovom R. Efikasnost obezbojavanja RB4 boje je porasla u odnosu na 5. ponovnu primenu (88,5%), a primećen je i blagi pad izluženog Fe (0,486 mg/l). Prikazani rezultati ukazuju na potencijalno ograničenu primenu komercijalnog bentonita zbog postepenog gubitka aktivnih jona.

Istraživanje mogućnosti primene Na-B u heterogenom Fenton-procesu obezbojavanja RB4 boje, navodi na nekoliko zaključaka:

- *Ultrazvukom unapređena impregnacija kao izabrana metoda modifikacije komercijalnog bentonita utiče na značajan porast specifične površine, smanjenje veličine čestica katalizatora, kao i na prisustvo aktivnih mesta u vidu kristala hematita.*
 - *Ispitivanjem njegove primene u procesu adsorpcije i oksidacije boje Fentonovom reakcijom, uviđa se njegov značajan potencijal u oksidacionom tretmanu.*
 - *Različiti procesni parametri heterogeneog Fenton-procesa su imali uticaja na aktivnost i stabilnost 3-FeB-US. Optimalni uslovi reakcije su bili sledeći: 6,52 mM H₂O₂, 100 mg 3-FeB-US i 180 min, pri konstantnim pH 3, 50 mg RB4/l i sobnoj temperaturi. Postignuto je visoko obezbojavanje vodenog rastvora RB4 boje (94,0%) sa realativno niskim stepenom izluživanja aktivnog jona (0,417 mg/l). Dodatnim testovima ukazano je na odvijanje degradacije tekstilne boje, pri čemu nastaje umereno do nisko toksičan efluent.*
 - *Poređenjem efikasnosti pripremljenih impregnisanih materijala, a u smislu njihove primene u oksidacionom tretmanu, otpadni papirni mulj se može izdvojiti kao superioran primer.*
-

4.3. Primena termički tretiranih materijala u oksidacionom tretmanu

U ovom poglavlju je dat pregled rezultata dobijenih prilikom istraživanja fizičke modifikacije i mogućnosti primene industrijskih otpadnih ostataka u heterogenom Fenton-procesu. Na osnovu rezultata prikazanih u sklopu poglavlja 4.1.2. u slučaju otpadnih materijala neorganskog porekla (WRM i WFS), odabrani su potencijalni katalizatori za dalja istraživanja primene u oksidacionom tretmanu. Važno je napomenuti da su ispitivani otpadni materijali poređeni sa komercijalno dostupnim Fe(III)-oksidom (Fe_2O_3). Slično poglavlju 4.2, rezultati u nastavku su podeljeni prema.

4.3.1. Otpadni crveni mulj

4.3.1.1. Karakterizacija WRM i WRM-550

Ispitivanje osnovnih karakteristika otpadnog crvenog mulja, kao i analiza termalnih, teksturalnih, morfoloških osobina i hemijske strukture izvršeno je primenom analitičkih (sadržaj vlage i organske materije) i različitih instrumentalnih tehnika (TG/DTA, BET, SEM/EDS, XRD i FTIR). Prikupljeni rezultati su prikazani na slici 42, gde su podaci vezani za sirovi WRM (tamnosiva) poređeni sa WRM-550 (žuta boja linije).

Sadržaj vlage i organske materije

Sadržaj vlage uzorka WRM je izmeren neposredno po dopremanju u laboratoriju i iznosio je 47,1%. Nešto viša vrednost je primećena u radu autora *Newson i dr.*, (2006), gde je izvršeno *in situ* merenje sadržaja vlage (57%). Kako se ne očekuje prisustvo materija organskog porekla u datom otpadu (*Newson i dr.*, 2006; *Antunes i dr.*, 2012; *Feng i Yang*, 2018), nije začuđujuća dobijena vrednost od svega 1,04% nakon žarenja uzorka na 550°C. U daljim ispitivanjima primenjen je ispran i osušen WRM, prema proceduri datoj u poglavlju 3.3.2.

TG/DTA

U ovom delu istraživanja primenjen je samo termički tretman u cilju produkcije aktivne površine otpadnih materijala za heterogenu Fentonovu reakciju, sa time u vezi je određivanje termogravimetrijskih (TG) i derivativnih TG krivih. Rezultati dobijeni nakon merenja u inertnoj struji azota su prikazani na slici 42a. Identifikovana su tri značajna pada mase uzorka WRM, a koji su dalje povezani sa (*Krimalis i dr.*, 2008; *Oliveira i dr.*, 2011; *Antunes i dr.*, 2012; *Ye i dr.*, 2012; *Busto i dr.*, 2016; *Ahmed i dr.*, 2020): (1) niskim sadržajem adsorbovane vlage, do 170°C gubitak mase je bio

manji od 1%, najpre zbog koraka pripreme materijala koji su prethodili termičkom tretmanu, te se razlika između analitičke i TG/DTA metode može time objasniti. Dalje, DTG pik na 270°C ujedno označava gubitak mase od 2,9%, a u literaturi se povezuje sa faznim promjenama oksida i hidroksida Fe i Al. Prema diferencijalnoj skenirajućoj kalorimetriji, upravo u ovom opsegu dolazi do značajnih endotermnih promena (slika P-13 u prilogu rada), te je njihov značaj ovim putem potvrđen. (2) U temperaturnom opsegu od 270-670°C izražen je DTG pik na 660°C. Prema autorima *Antunes i dr., (2012)* dekompozicija kalcita se dešava pri temperaturama >600°C, pri čemu nastaje CaO. (3) Sa daljim porastom toplote, i vremena zadržavanja na visokim temperaturama, generalna je pretpostavka da dolazi do faznih promena Fe-oksida (hematit prelazi u magnetit (Fe₃O₄)). Da bi potvrdili odvijanje dekompozicije pomenutih minerala, neophodno je sprovesti dodatnu karakterizaciju i termički tretiranog WRM.

BET

Teksturalne osobine WRM i WRM-550 su ispitane primenom analize adsorpcije i desorpcije gasa N₂ na 77 K (slika 42b). Kako sa otpadnim crvenim muljem nije sprovedena hemijska modifikacija uz dodatak Fe, ne primećuje se velika razlika između dobijenih izoterma početnog i termički tretiranog WRM. Zajednička im je i visoka zapremina adsorbovanog gasa (123 i 134 cm³/g, redom). Takođe, izoterme prema IUPAC-u pripadaju tipu II za neporozne materijale, dok se histereze tipa H₃ najčešće vezuju za pore u obliku proreza. Ovakve pore se mogu javiti na „pločastim“ česticama (*Alothman, 2012*). Prema pojedinim autorima, po dodatku foto-aktivnog ZnO crvenom mulju površina istog postaje mezoporozna, što je primećeno iz oblika izoterma (*Li i dr., 2019; Li i dr., 2020*).

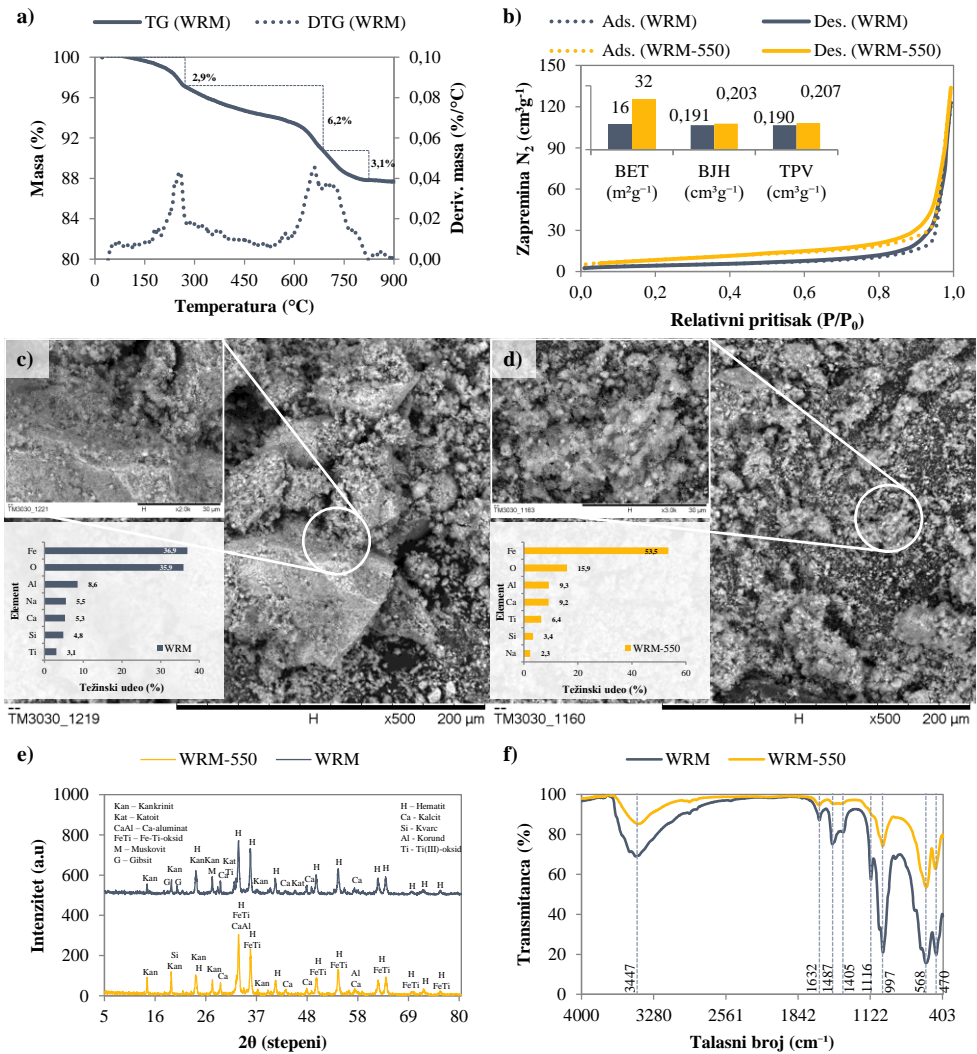
Suprotno otpadnim sojinim ljuspicama i papirnom mulju, gde je pored izoterme tipa II dobijena izrazito niska zapremina pora, u slučaju početnog WRM detektovana je značajna zapremina mezopora (BJH=0,191 cm³/g) koja je i uticala na ukupnu zapreminu pora (TPV=0,190 cm³/g), pogotovo jer je zapremina mikropora bila niska (HK=0,006 cm³/g). Specifična površina je iznosila 16 m²/g (BET). Dodatno, u mezoporozne materijale se WRM može svrstati i na osnovu srednjeg radijusa pora (APR=24,1 nm). Nakon primenjenog termičkog tretmana pri 550°C dolazi do porasta BET parametra na 32 m²/g. Zatim, blago povećanje ukupne zapremine pora (TPV=0,207 cm³/g) je praćeno zapreminom mikro- i mezopora (0,012 i 0,203 cm³/g, HK i BJH, redom). Zbog porasta prisutnih mikropora, smanjuje se srednji radijus pora na 13,1 nm. Do datih promena može doći zbog primenjenog ispiranja WRM HCl kiselinom (*Castaldi i dr., 2008; Busto i dr., 2016*), ali naravno i zbog termički prouzrokovanih faznih transformacija

minerala na površini materijala (*Antunes i dr., 2012*). Suprotno ovome, u radu autora *Costa i dr., (2010)*, nakon primenjene redukcije crvenog mulja uz prisustvo H₂ tokom termičkog tretmana (200-600°C) došlo je do pada specifične površine materijala, što su autori povezali sa degradacijom Al-hidroksida, redukcijom Fe-oksida i sinterovanjem čestica crvenog mulja.

SEM/EDS

Pored određivanja specifične površine, važno je izvršiti uvid u morfologiju materijala, kao i elementarni sastav istog. Mikrografski snimci WRM, pri uvećanju od 500 i 2000 puta, su prikazani na slici 42c. Oba snimka ukazuju na prisustvo velikih, čvrstih aglomerata koji su prekriveni slojevima sitnijih čestica rastresite strukture. U literaturi je potvrđen sličan izgled crvenog mulja (*Newson i dr., 2006; Oliveira i dr., 2011; Wei i dr., 2017; Feng i Yang, 2018; Domingues i dr., 2019; Li i dr., 2019*). EDS metodom su mapirani prisutni elementi na WRM (slika P-14a u prilogu), a rezultati njihove kvantifikacije su prikazani na umetnutom grafiku (slika 42c). Nusproizvod Bajеровog procesa, WRM, ima visok sadržaj prisutnog Fe, koji daje osnovu za njegovo ispitivanje u tretmanima zasnovanim na Fentonovoj reakciji (*Dias i dr., 2016; Shao i dr., 2016; Li i dr., 2020; Nanda i dr., 2020*). Naravno, detektovan je i Al (8,6 wt%), a zatim i Na, Ca, Si i Ti čije prisustvo i udeo variraju od kvaliteta boksitne rude. U prethodno navedenim radovima se prisustvo Na vezuje za visoku alkalnost WRM, obzirom da se u formi hidroksida isti primenjuje u procesu ekstrakcije Al.

Prikazana morfologija WRM-550 ukazuje na potencijalno povećanje specifične površine (slika 42d, uvećanje 500 i 3000 puta), što je BET metodom dokazano. Sa primenom termičkog tretmana primećuje se znatno smanjenje veličine čestica ($\leq 30 \mu\text{m}$), koje sada primarno imaju prethodno primećenu rastresitu strukturu (*Shao i dr., 2016; Wei i dr., 2017*). Kao i kod WRM, EDS metoda je primenjena u cilju određivanja elementarnog sastava (rezultati mapiranja elemenata su prikazani na slici P-14b u prilogu), a rezultati semi-kvantifikacije su prikazani grafički na slici 42d. Uviđa se porast u sadržaju Fe (sa 36,9 na 53,5 wt%) i opadanje udela O (sa 35,9 na 15,9 wt%) nakon ispiranja i termičkog tretmana. Pored njih vidljive su promene manjeg intenziteta u udelima Al, Ca, Ti, Si i Na. Ove promene mogu se povezati sa TG/DTA analizom, gde je bilo reči o faznim promenama Al, Fe i Ca. U različitim studijama sa crvenim muljem (*Qian i dr., 2014; Shao i dr., 2016; Wei i dr., 2017; Li i dr., 2019*), a nakon sprovedenih hemijskih/termičkih procesa. Primećuje se smanjenje sadržaja Na koje je najčešće uslovljeno korakom ispiranja WRM.



Slika 42. Karakterizacija WRM i WRM-550: a) TG/DTA; b) BET; c i d) SEM/EDS; e) XRD i f) FTIR tehnikom

XRD

Dalja ispitivanja su zasnovana na primeni XRD tehnike, koja se generalno primenjuje u studijama karakterizacije crvenog mulja. Radi tačnijeg uvida u mineralni sastav WRM pre i posle tretmana, izvršeno je ispitivanje XRD difraktograma (slika 42e). Već je rečeno da sastav WRM direktno zavisi od kompozicije i kvaliteta početne rude, a u slučaju ispitivanom u ovom radu glavni konstituenti WRM su bili: hematit (Fe₂O₃; 2θ=24,2°; 33,1°; 35,6°; 40,9°; 49,5°; 54,1°; 62,5°; 64,1°; 69,5°; 71,9°; 75,5°; JCPDS 00-033-0664), kankrinit (Al₃Na₄O_{14,35}Si₃; 2θ=14,0°; 19,1°; 24,3°; 27,6°; 35,7°; COD 00-900-

4241), kalcit (CaCO_3 ; $2\theta=29,4^\circ$; $43,0^\circ$; $47,4^\circ$; $57,6^\circ$; JCPDS 00-005-0586), zatim slede katoit ($\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{Si}_3$; $2\theta=32,3^\circ$; $45,0^\circ$; COD 00-900-2703), gipsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$; $2\theta=19,0^\circ$; $20,3^\circ$; COD 00-120-0016), muskovit ($\text{Al}_3\text{KO}_{12}\text{Si}_3$; $2\theta=27,7^\circ$; COD 00-901-6412) i Ti(III)-oksid (Ti_2O_3 ; $2\theta=32,4^\circ$; COD 00-153-2065). Stoga, može se zaključiti da je WRM sačinjen kako od hematita, tako i od aluminosilikata, kacita i ostalih faza. Slični rezultati XRD analize su prikazani u različitim studijama (*Castaldi i dr., 2008; Krimpalis i dr., 2008; Ye i dr., 2012; Pepper i dr., 2016; Feng i Yang, 2018; Domingues i dr., 2019; Zhou i dr., 2019*).

Sa primenom termičkog tretmana (550°C , 2 h) ne dolazi do drastičnih promena u difraktogramu katalizatora WRM-550, obzirom da je hematit, kao glavni mineral, zadržao svoju strukturu ($2\theta=24,2^\circ$; $33,2^\circ$; $35,7^\circ$; $40,9^\circ$; $49,5^\circ$; $54,2^\circ$; $62,5^\circ$; $64,1^\circ$; $69,7^\circ$; $72,0^\circ$; $75,5^\circ$; JCPDS 00-033-0664). Prema Šererovoj formuli srednja veličina kristala je 26,2 nm, što ukazuje na prisustvo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sa Fe u vezi je i nastanak Ti-supstituisanog Fe_2O_3 , a čiji se pikovi većinski podudaraju sa hematitom ($\text{Fe}_{1,696}\text{O}_3\text{Ti}_{0,228}$; $2\theta=33,3^\circ$; $35,8^\circ$; $49,5^\circ$; $54,1^\circ$; $62,5^\circ$; $64,1^\circ$; $69,9^\circ$; $75,6^\circ$; COD 00-152-0848). Formirane nove Fe-vrste su svakako doprinele povišenju sadržaja Fe, koje je potvrđeno EDS analizom. Pored hematita, da je kankrinit zadržao svoj oblik ukazuju gotovo nepromenjene pozicije pikova ($2\theta=14,0^\circ$; $19,0^\circ$; $24,3^\circ$; $27,7^\circ$; $35,8^\circ$; COD 00-900-4241). Posmatranjem ostalih promena uočava se fazna promena gipsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) u korund (Al_2O_3 ; $2\theta=57,7^\circ$; JCPDS 00-900-7634), do koje dolazi i pri nižim temperaturama (do 300°C , TG/DTA analiza) (*Ye i dr., 2012; Busto i dr., 2016; Ahmed i dr., 2020*). Jedna od aluminosilikatnih faza (katoit) je najverovatnije transformisana u korund (Al_2O_3 ; $2\theta=43,2^\circ$; $57,7^\circ$; JCPDS 00-010-0173), Ca(III)-aluminat ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$; $2\theta=33,2^\circ$; JCPDS 00-901-4359), kalcit ($2\theta=29,4^\circ$; $43,1^\circ$; $47,5^\circ$; $57,7^\circ$; JCPDS 00-005-0586) i kvarc (SiO_2 ; $2\theta=19,1^\circ$; COD 00-412-4075) nakon termičkog tretmana.

FTIR

Analizom prisutnih funkcionalnih grupa WRM moguće je potvrditi prethodno dobijene rezultate XRD tehnikom. Spektri početnog i termički obrađenog crvenog mulja su prikazani na slici 42f. Širok pik (3460 cm^{-1} WRM i 3433 cm^{-1} WRM-550), čiji se intenzitet smanjuje i blago pomera nakon kalcinacije ukazuje na vibracije istezanja i savijanja O-H grupe. Takođe, pik na $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ kod oba materijala dodatno potvrđuje prisustvo hidroksilne grupe, pošto oba pika ukazuju na prisustvo vlage (*Castaldi i dr., 2008; Nandiyanto i dr., 2019; Zhou i dr., 2019; Ahmed i dr., 2020*). Vibracija istezanja O-C-O veze je izražena kod početnog WRM (1501 cm^{-1}) čiji se intenzitet značajno smanjuje sa primenjenim tretmanom (1472 cm^{-1} , WRM-550) zbog dekompozicije otpadnog materijala (*Ahmed i dr., 2020*). Sa

C u vezi su još dva pika, 1393 i 875,4 cm^{-1} (WRM), koji ukazuju na savijanje C-O poreklom iz karbonatnog jona. Kod WRM-550 njihovi intenziteti su smanjeni, a pikovi pomereni – 1416 i 871,8 cm^{-1} . Datim vibracijama je dokazano prisustvo kalcita (slika 42e). Kako se vibracije u predelu 1100-900 cm^{-1} vezuju za silikatni jon (*Nandiyanto i dr., 2019*), kod uzorka WRM izdvajaju se pikovi asimetričnih vibracija istezanja Si-O-Al (1116 cm^{-1}) i Al(Si)-O-Si (997 cm^{-1}) (*Castaldi i dr., 2008; Ahmed i dr., 2020*). Na 998 cm^{-1} se nalazi pik smanjenog intenziteta za WRM-550, kojim se potvrđuje delimična termička dekompozicija aluminosilikatne strukture crvenog mulja. Pikovi koji se javljaju u regionu nižih talasnih dužina su povezni sa vibracijama metal-oksid veza. Naime, dva pika 679 i 617 cm^{-1} se vezuju za Al-O veze, koji sa žarenjem nestaju zbog faznih transformacija (*Hu i dr., 2017*). Dalje, pikovi na 569 i 466 cm^{-1} (WRM), kao i 566 i 475 cm^{-1} (WRM-550) se vezuju za Si-O i Fe-O vibracije istezanja, gde pikovi na ~568 cm^{-1} imaju nešto više intenzitete zbog mogućeg preklapanja pomenutih vibracija.

Na osnovu studije površinskih osobina WRM-550 može se zaključiti da je zbog značajnog udela Fe ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) i izražene mezoporoznosti isti moguće primeniti u odabranom oksidacionom tretmanu.

4.3.1.2. Heterogeni Fenton-proces

Poređenje efikasnosti WRM i WRM-550

Pošto je primenjenim termičkim tretmanom dvostruko porasla specifična površina WRM-550, kao i mezoporoznost istog, pre primene u heterogenom Fenton-procesu izvršeno je poređenje efikasnosti početnog i modifikovanog materijala. Izabrani procesi, adsorpcija i Fentonova reakcija, su sprovedeni pri uslovima prikazanim na slici 12 (prilikom testa adsorpcije RB4 boje nije dodat oksidant). Dobijeni rezultati efikasnosti obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje, ali i sadržaj izluženog Fe su prikazani na slici 43.

U preglednom radu autora *Wang i dr., (2019)* između ostalih primena crvenog mulja, dat je i pregled uspešnosti prilikom uklanjanja boja. Naime, zaključili su da se ovaj materijal nije pokazao efikasnim u procesu adsorpcije molekula boja različitih struktura. Rezultati primene WRM ispitivanog u ovom radu, je u korelaciji sa prethodnim istraživanjima, obzirom da efikasnost obezbojavanja rastvora RB4 boje nije bila viša od 30% (*Costa i dr., 2010; Dias i dr., 2016*). U slučaju WRM-550 dolazi do povišenja % adsorbovane boje (47,9%). Predstavljeni podaci karakterizacije datih materijala su ukazali na prvenstveno heterogenu strukturu crvenog mulja, sa prisutnim aluminosilikatnim fazama, kao i karbonatnim jonima (rezultati EDS, XRD,

FTIR tehnika; slika 42). Pretpostavka je da zbog potencijalno negativnog naelektrisanja WRM dolazi do elektrostatickog odbijanja, takođe, negativno naelektrisanih molekula RB4 boje. Stabilnost korišćenih materijala je izražena kroz sadržaj izluženog Fe, kao najzastupljenijeg elementa na površini WRM (EDS analiza; slika 42). Detektovane koncentracije ovog metala nakon testa adsorpcije RB4 boje su bile do 0,312 mg/l, što se može smatrati zadovoljavajućom vrednošću.

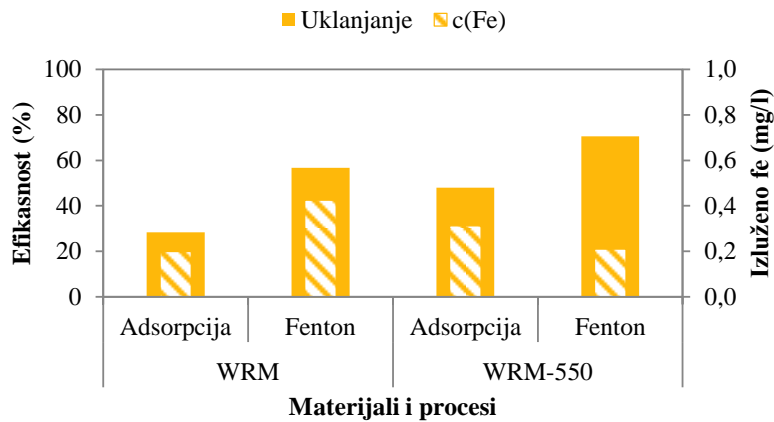
Kada su WRM i WRM-550 primenjeni kao katalizatori heterogene Fentonove reakcije, primetan je porast efikasnosti obezbojavanja. Sa početnim WRM postignuta je oksidacija 56,7% prisutne boje, dok je sadržaj Fe bio najviši od svih ispitivanih proba (0,424 mg/l). Nakon primenjenog termičkog tretmana vidan je porast aktivnosti (70,5%) i stabilnosti (0,209 mg/l) modifikovanog materijala (WRM-550). Prema tome, može se reći da su koraci ispiranja i kalcinovanja crvenog mulja doveli do unapređenja sirovog WRM, i time omogućili primenu u oksidacionom tretmanu otpadnih voda. Slični rezultati nakon različitih modifikacionih procesa su prikazani u radovima pojedinih autora (*Costa i dr., 2010; Dias i dr., 2016; Wei i dr., 2017*).

Određivanje optimalne pH vrednosti i inicijalne koncentracije RB4 boje

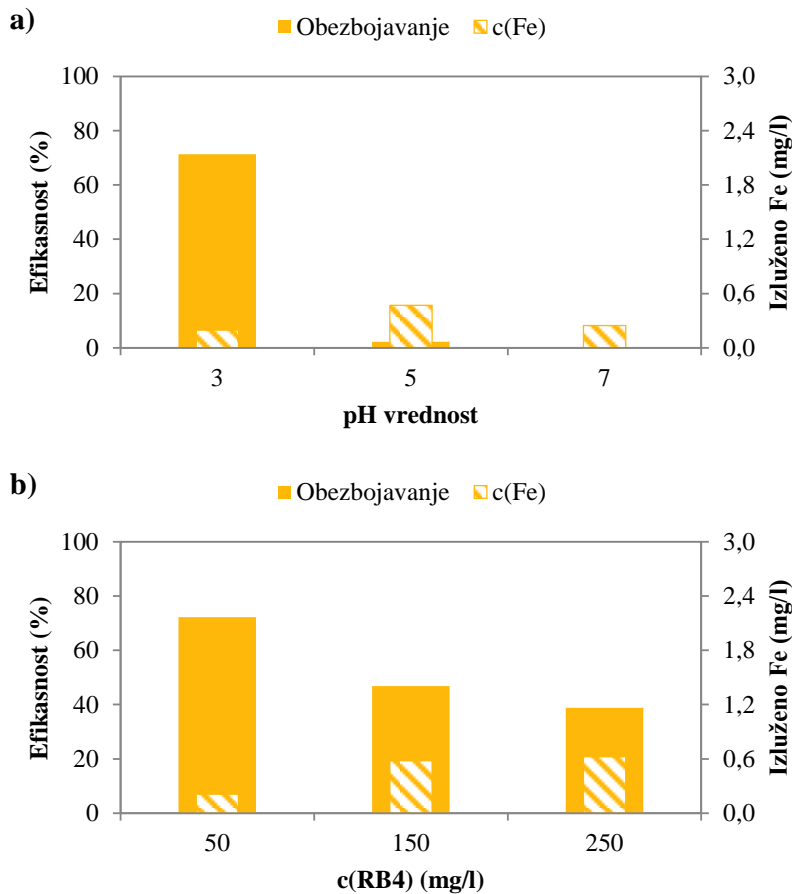
Sa ciljem optimizacije heterogenog Fenton-procesa sprovedeni su eksperimenti primenom OFAT i RSM metodologija. Slika 44 daje uvid u uticaj pH vrednosti reakcionog medijuma i inicijalne koncentracije RB4 boje na efikasnost obezbojavanja i stabilnost katalizatora, ispitane prvom metodom.

Varijacijom pH vrednosti, od kisele do neutralne sredine (3, 5, 7), ispituje se verovatnoća odvijanja Fentonove reakcije radi moguće primene u realnim uslovima. Primenom WRM-550 u ovom testu dobijen je isti trend kao i sa prethodno impregnisanim materijalima (slika 44a). Naime, efikasnost Fenton-procesa drastično opada sa porastom pH vrednosti rastvora, sa 71,4 na 2,2%, pri pH 3 i 5 redom. Poznato je da kisela sredina pogoduje produkciji reaktivnih vrsta, iz čega proizilazi shvatanje da pri višim pH vrednostima ili ne nastaju dovoljne količine $\cdot\text{OH}$ radikala ili dolazi do raspadanja oksidanta (*Dias i dr., 2016; Wang i dr., 2016*). U ispitivanim probama sadržaj izluženog Fe nije prelazio 0,5 mg/l. Može se zaključiti da katalizator WRM-550 iako redukovane aktivnosti prema reaktivnoj boji, održava stabilnost na zadovoljavajućem nivou.

Prema rezultatima prikazanim na slici 44b, gde je ispitan uticaj različitih inicijalnih koncentracija RB4 boje (50-250 mg/l), takođe je uočen trend opadajuće aktivnosti WRM-550. Efikasnosti obezbojavanja su opadale u sledećem nizu: 50 mg/l (72,2%) > 150 mg/l (46,8%) > 250 mg/l (38,8%).



Slika 43. Primena WRM i WRM-550 u adsorpciji i Fenton-procesu



Slika 44. Uticaj: a) pH vrednosti i b) inicijalne koncentracije RB4 boje na efikasnost Fenton-procesa i stabilnost katalizatora WRM-550

Sa druge strane, sadržaj izluženog Fe raste u istom nizu, od 0,210 do 0,623 mg/l. Dati trendovi narušavanja aktivnosti katalizatora su primećeni i kod ranije opisanih impregniranih materijala. Stoga, dobijeni rezultati navode na zaključak da je kompeticija između molekula RB4 boje i oksidanta značajna u smislu njihove reakcije sa katalizatorom WRM-550, što negativno utiče kako na aktivnost, tako i na stabilnost.

Prema podacima dobijenim OFAT metodologijom, a na osnovu efikasnosti obezbojavanja i sadržaja izluženog Fe u vodeni rastvor, izabrane su pH=3 i inicijalna koncentracija RB4 boje od 50 mg/l za dalju optimizaciju heterogenog Fenton-procesa uz primenu WRM-550 kao katalizatora.

Optimizacija Fenton-procesa RSM metodom

Daljom primenom RSM metodologije su optimizovane vrednosti (A) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$, (B) $m(\text{WRM-550})$ i (C) vremena reakcije. Tabela 10 predstavlja matricu eksperimenta u kojoj su prikazane i dobijene efikasnosti obezbojavanja RB4 boje. Statistička značajnost redukovanog modela, individualnih koeficijenata, kao i nedostataka modela su određeni ANOVA testom (tabela 11).

Redukovani model je značajan prema p-vrednosti, do čega dovode uključeni B i C faktori (doza WRM-550 i vreme reakcije). Njihova međusobna interakcija (BC) je takođe uključena u model, obzirom da je p-vrednost bila ispod 0,1. Iz toga se može zaključiti da inicijalna koncentracija oksidanta, u ispitivanom opsegu, kao i preostale dvofaktorske i kvadratne interakcije nisu značajne. Njihove visoke p-vrednosti na to ukazuju: $(AB)=0,2425$; $(B^2)=0,2924$; $(A^2)=0,2984$; $(AC)=0,5664$; $(C^2)=0,6776$; $(A)=0,7726$. Sa p-vrednošću je u vezi i F-test, gde vrednost modela od 19,14 govori da je model značajan, jer samo 0,01% modela može biti uzrokovano šumom. Na pitanje „da li je model značajan?“ i koeficijent korelacije može ukazati na validnost odabranog modela. Naime, dobijena R^2 od 0,7821 se smatra poželjnim odgovorom, obzirom da u statističkim analizama važi pravilo da je 0,7 minimalna vrednost korelacije za primenu modela u daljim analizama (Ratner, 2009). Primenom redukovanog modela objašnjeno je 78,2% varijabilnosti rezultata. Poređenjem predviđenih efikasnosti heterogenog Fenton-procesa (predviđeni $R^2=0,6496$) i varijacije eksperimentalnih podataka (prilagođeni $R^2=0,7412$) smatra se da je njihovo slaganje dobro (razlika među njima je $<0,2$). Dodatno, AP vrednost od 13,35 potvrđuje adekvatnost modela.

Dijagnostički grafici dobijeni nakon ANOVA testa se zasnivaju na normalnoj raspodeli reziduala i odnosa stvarnih i modelom predviđenih efikasnosti obezbojavanja RB4 boje. Slika 45a prikazuje zadovoljavajuću raspodelu ostataka, obzirom da isti prate ravnu liniju. Sa druge strane, na slici 45b je

prikazan odnos stvarnih i predviđenih efikasnosti obezbojavanja, za koji se može reći da ne predstavlja idealno slaganje dobijenih rezultata. Razlog tome se pronalazi u delu podataka koji nisu dobro predviđeni redukovanim modelom, a što u ovom slučaju iznosi 21,8% (tabela 11). Naime, rezultati u sklopu testova analize varijanse ipak daju osnovu za dalju primenu redukovanog modela u predviđanju optimalnih uslova heterogene Fentonove reakcije kada je kao katalizator primenjen WRM-550.

Tabela 10. Matrica eksperimentalnog dizajna (CCD) sa ostvarenim i predviđenim efikasnostima obezbojavanja uz primenu WRM-550 kao katalizatora Fenton-procesa

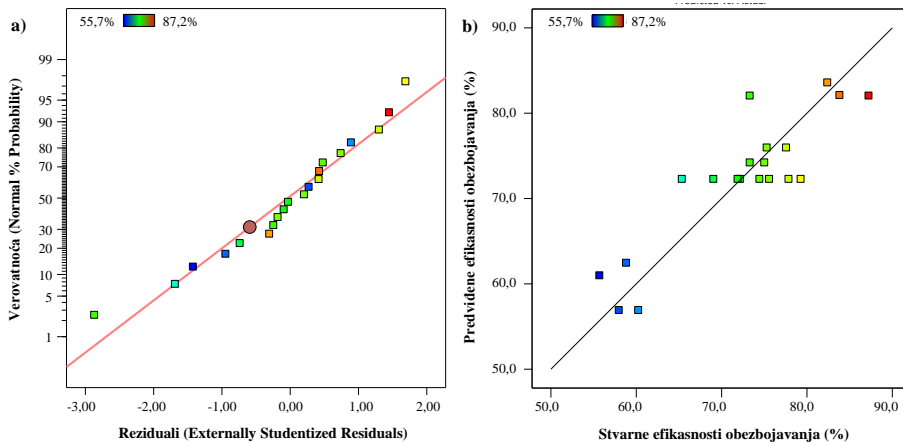
Standardni redosled proba	Redosled proba*	Faktor A: c(H ₂ O ₂) (mM)	Faktor B: m(3-FeB-US) (mg)	Faktor C: T (min)	Stvarni odgovori: Efikasnost (%)	Predviđeni odgovori: Efikasnost (%)	Rezidual
15	<u>1</u>	6,5	75	120	69,03	72,30	-3,27
8	2	10,0	100	180	73,30	82,06	-8,77
16	<u>3</u>	6,5	75	120	71,88	72,30	-0,43
9	4	0,6	75	120	65,34	72,30	-6,96
4	5	10,0	100	60	75,28	75,98	-0,70
3	6	3,0	100	60	77,56	75,98	1,57
5	7	3,0	50	180	73,30	74,23	-0,94
11	8	6,5	33	120	55,68	61,00	-5,32
14	9	6,5	75	221	83,81	82,13	1,68
6	10	10,0	50	180	75,00	74,23	0,77
20	<u>11</u>	6,5	75	120	74,43	72,30	2,13
12	12	6,5	117	120	82,39	83,60	-1,22
10	13	12,4	75	120	72,16	72,30	-0,14
19	<u>14</u>	6,5	75	120	75,57	72,30	3,27
2	15	10,0	50	60	57,95	56,93	1,03
17	<u>16</u>	6,5	75	120	79,26	72,30	6,96
7	17	3,0	100	180	87,22	82,06	5,15
13	18	6,5	75	19	58,81	62,47	-3,66
1	19	3,0	50	60	60,23	56,93	3,30
18	<u>20</u>	6,5	75	120	77,84	72,30	5,54

*1 – faktorska proba, 1 – centralna proba i **1** – zvezda proba CCD dizajna

Sledeći korak u RSM metodologiji je pojašnjenje pojedinačnih i međusobnih interakcija dva faktora ispitana modelom (B i C). Naime, kako je u odzivnoj funkciji redukovanog modela (tabela 11) prikazan pozitivan predznak

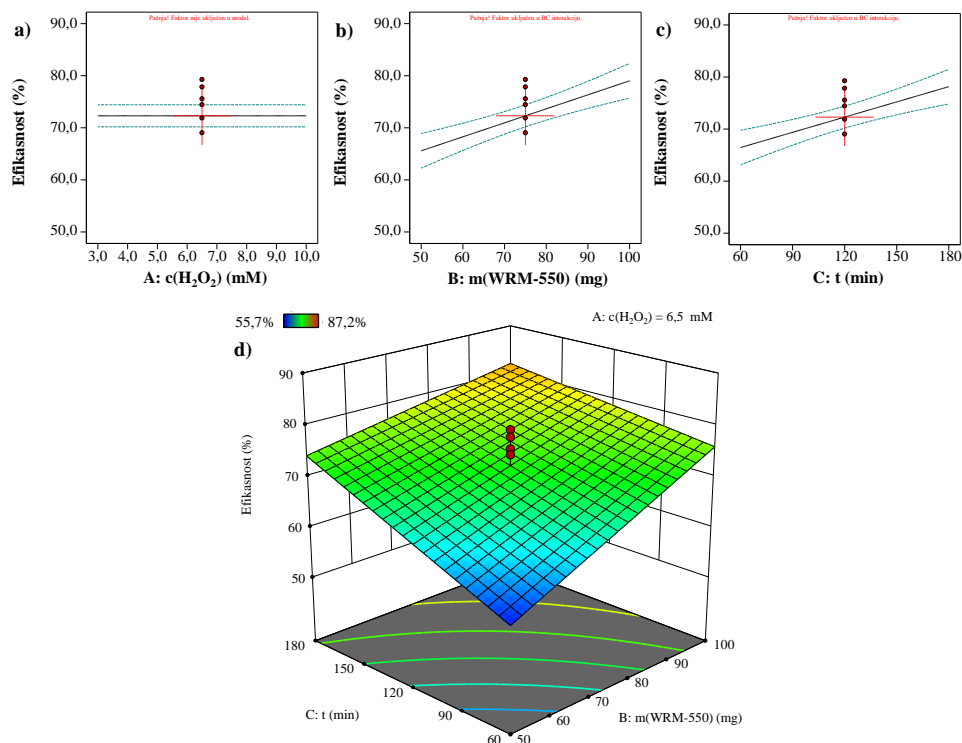
Tabela 11. Rezultati ANOVA testa, statističko poređenje modela i odzivna funkcija efikasnosti obezbojavanja RB4 boje (u kodiranim vrednostima)

	Suma kvadrata odstupanja	Stepeni slobode	Srednja vrednost kvadrata	F vrednost	p-vrednost	
Model	1146	3	382,2	19,14	<0,0001	značajan
B	616,9	1	616,9	30,90	<0,0001	značajan
C	466,6	1	466,6	23,37	0,0002	
BC	62,96	1	62,96	3,154	0,0948	
Ostatak	319,4	16	19,96			
Nedostatak modela	247,8	11	22,53	1,574	0,3224	nije značajan
Greška	71,57	5	14,31			
Ukupno	1466	19				
Standardna devijacija		4,468		R ²		0,7821
Srednja vrednost odgovora (%)		72,30		Prilagođeni R ²		0,7412
Koeficijent varijacije (%)		6,180		Predviđeni R ²		0,6496
				Adekvatna preciznost		13,35
Efikasnost obezbojavanja (%) = 72,30 + 6,72 B + 5,85 C – 2,81 BC						

**Slika 45.** Dijagnostički grafici: a) distribucija normalne raspodele i b) odnos stvarnih i modelom predviđenih efikasnosti obezbojavanja

linearnih činilaca, zaključuje se da sa porastom vrednosti doze WRM-550 reakcionog vremena dolazi do rasta u efikasnosti obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje. Dati trendovi su grafički prikazani na slikama 46b i 46c, dok je uticaj inicijalne koncentracije H₂O₂ (slika 46a) isključen iz modela, te

izgleda da nema uticaja na obezbojavanje RB4 boje. Slično rezultatima kada je primenjen 3-FeWPS-US kao katalizator Fentonove reakcije, i u ovom slučaju potvrđuje se najmanja razlika između „zvezda“ proba u kojima je varirana koncentracija oksidanta, prilikom poređenja sa ostalim faktorima (tabela 10). To je dodatan razlog za predlog softvera za isključivanje faktora A iz modela. Takođe, interakcija između B i C faktora je ilustrovana 3D grafikom (slika 46d), koji potvrđuje date tvrdnje. U prilogu na slici P-16 je dat pregled uticaja preostala dva međusobna uticaja (AB i AC faktora).

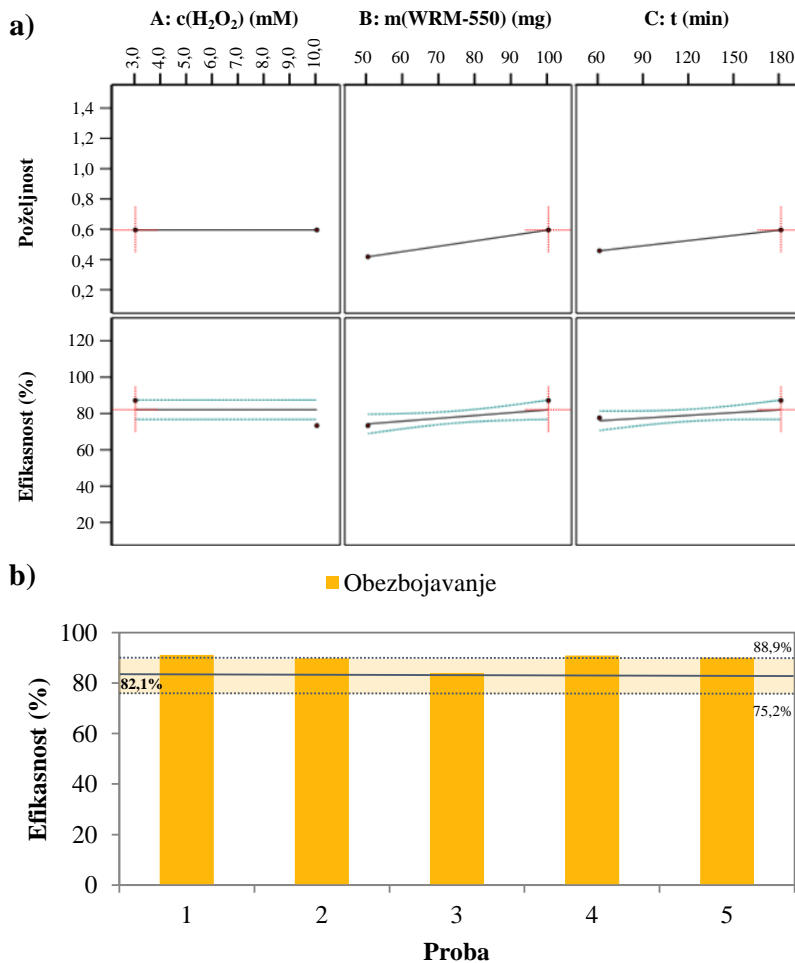


Slika 46. Dijagrami interakcija: a) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$, b) $m(\text{WRM-550})$, c) $t(\text{reakcije})$ i d) međusobne interakcije B i C faktora

Razlog zbog kog efikasnost Fentonovog procesa raste pri varijaciji doze katalizatora se može pronaći u sklopu rezultata karakterizacije WRM-550 (slika 42). Najpre, visoka specifična površina i dodata doza katalizatora u reakcionom medijumu direktno utiču na povećanje aktivnih mesta $\equiv\text{Fe}_2\text{O}_3$ slobodnih za reakciju sa prisutnim H_2O_2 . Sa time u vezi je i produženje vremena njihove reakcije u cilju produkcije što veće količine $\cdot\text{OH}$ radikala (Dias i dr., 2016; Wei i dr., 2017; Li i dr., 2019). Kako je neznatna razlika između najnižih i najviših vrednosti B i C faktora, primenjenih u ovom eksperimentu („zvezda“ probe; tabela 10), jasno je zašto 3D odziv nema

značajnije zakrivljenje (niska vrednost negativnog predznaka BC interakcije u odzivnoj formuli; tabela 11).

Poslednja stavka primenjene metodologije je sprovođenje testa poželjnosti i dobijanja optimalnih uslova heterogenog Fenton-procesa. Rezultati dobijeni tom prilikom su prikazani na slici 47a. Redukovanim modelom su odabrani sledeći uslovi tretmana: $[H_2O_2]=3,0$ mM, $m(WRM-550)=100$ mg, $t=180$ min, a predviđena efikasnost procesa iznosi 82,06% (vrednost funkcije poželjnosti za date uslove je iznosila 0,595). Relativno niska vrednost funkcije poželjnosti nije začuđujuća, obzirom da je koeficijent korelacije redukovanog modela bio blizu donje granice (tabela 11). Interval predviđanja, sa nivoom poverenja od 95%, je u opsegu od 75,2 do 88,9%. Na slici 47b je dat prikaz 5 proba



Slika 47. RSM: a) Optimizacija obezbojavanja RB4 boje i b) verifikacija predloženog modela

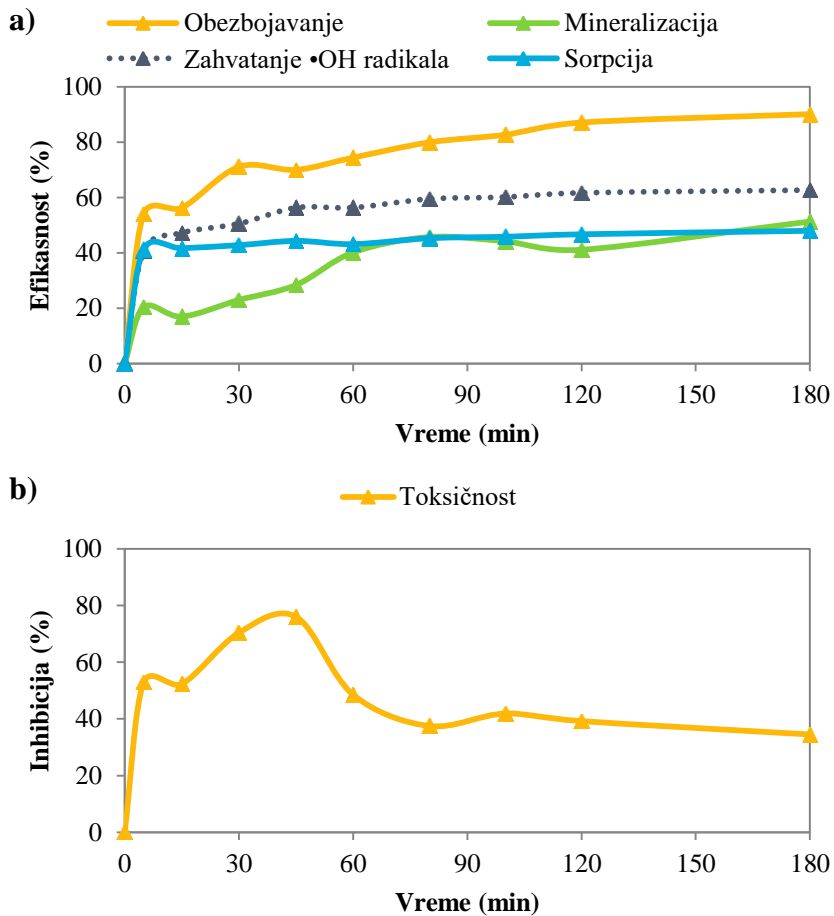
verifikacije modela. Kod 3 od 5 verifikacionih proba se primećuje iskakanje iz intervala poverenja, a opseg dobijenih efikasnosti obezbojavanja se kretao od 84,02 do 91,18% (srednja vrednost 88,4%). Standardna devijacija je iznosila 3,2%, što je zadovoljavajuća vrednost. Dodatan podatak koji govori u prilog dobijenim višim efikasnostima Fentonove reakcije je i proba 17 iz tabele 10, gde su takođe primenjeni predloženi optimalni uslovi reakcije. Naime, tom prilikom je dobijen najviši odgovor (87,22%) od svih ispitivanih proba. Prema tome, optimalni uslovi oksidacionog tretmana kada se kao katalizator primenjuje WRM-550 su prihvaćeni i primenjeni u narednim istraživanjima.

4.3.1.3. Evaluacija degradacije RB4 boje

Kroz testove kinetike heterogenog Fenton-procesa ispitana je efikasnost obezbojavanja nakon oksidacionog procesa i adsorpcije RB4 boje, zatim stepena mineralizacije iste i zahvatanja $\cdot\text{OH}$ radikala (sa metanolom), kao i test toksičnosti (inhibicija rasta *V. fischeri* bakterija). Kako je optimalno vreme Fentonove reakcije bilo 180 min, uz primenu 3,0 mM oksidanta i 100 mg WRM-550, 9 tačaka kinetike (5-180 min) je analizirano u ovu svrhu. Rezultati su prikazani grafički na slici 48.

Kinetika obezbojavanja RB4 boje primenom WRM-550 kao katalizatora Fentonove reakcije ukazuje na već potvrđena dva trenda brze i spore reakcije (slika 48a). Od 5 (54,0%) do 30 min kod 71,1% boje dolazi do razgradnje hromofore, što se manifestuje obezbojavanjem vodenog rastvora. U narednim minutima, efikasnost procesa ima rastući trend, gde je u 180 min detektovano obezbojavanje od 90,1%. Radi potvrde moguće degradacije RB4 boje, pripremljeni uzorci nakon tretmana su podvrgnuti analizi ukupnog organskog ugljenika, kako bi se dao uvid u stepen mineralizacije boje. Slično efikasnosti obezbojavanja, i u ovom slučaju se primećuje porast vrednosti sa vremenom reakcije. % mineralizacije od 5 do 180 min je iznosio 20,3 i 51,3%, redom. Obzirom da su u pitanju različiti reakcioni putevi, razlika od ~40% se time objašnjava.

Kako bi bila dokazana značajnost heterogene reakcije, sprovedeni su testovi sorpcije, uticaja oksidanta, izluženog Fe i zahvatanja hidroksilnih radikala na efikasnost obezbojavanja RB4 boje. Uticaj adsorpcije RB4 boje na površini WRM-550 tokom 180 min reakcije polako raste (47,9%). Naime, razlika između prve i poslednje tačke kinetike je svega 6,7%, što ukazuje na konstantan uticaj sorpcije boje kada je izuzet dodatak H_2O_2 u reakcionim medijum. U radu autora *Hu i dr., (2017)* ispitivana je adsorpcija često ispitivane katjonske boje (Methylene Blue), a kao sorbent je korišćen crveni mulj (ispran i kalcinovan). U datim uslovima kinetika sorpcije je imala gotovo



Slika 48. Ispitivanje: a) kinetike uklanjanja RB4 boje (sorpcija, Fenton proces i mineralizacija) i zahvatanje $\cdot\text{OH}$ radikala, kao i b) inhibitornog efekta reakcionih intermedijera na *V. fischeri* bakterije

isti izgled, dok je zbog strukture primenjene boje postignut visok % uklanjanja iz vodenog rastvora. Pored sorpcije, sa WRM-550 u vezi je i uticaj homogene Fentonove reakcije katalizovane izluženim Fe. Detektovana koncentracija Fe je iznosila 0,410 mg/l, a dobijena je efikasnost obezbojavanja od 12,4%. Kada datu vrednost uporedimo sa uticajem homogene reakcije nakon primene 3-FeB-US kao katalizatora (poglavlje 4.2.3.4), uviđa se da je u slučaju WRM-550 uticaj homogenog Fenton-procesa 2,5 puta viši iako je koncentracija izluženog Fe u oba slučaja bila gotovo ista. Do ovakvog rezultata može dovesti prisustvo izluženih dodatnih potencijalno aktivnih metala, kao što je Al. Tek u pojedinim studijama primene crvenog mulja u Fenton-procesu dat je uvid u izluživanje Fe (Costa i dr., 2010; Dias i dr., 2016; Wei i dr., 2017), međutim prisustvo Al u analizama vodenog rastvora

nije do sada objavljeno. U često citiranom radu autora *Bokare i Choi (2014)*, između ostalih, naveden je Al kao primer metala koji ima više oksidacionih stanja, te može inicirati transfer elektrona ka H_2O_2 u cilju proizvodnje $\cdot OH$ radikala pogotovo u kiseloj sredini ($pH < 4$). EDS analizom WRM-550 je uočen udeo Al od 9,3% (slika 42d), što daje osnovu za njegovo potencijalno izluživanje. Pomoću ICP-MS instrumenta određena je njegova koncentracija od 7,576 mg/l nakon ispitivanja udela homogene reakcije. Obzirom da je dobijena visoka vrednost može se zaključiti da je u smislu sadržaja Al, stabilnost WRM-550 narušena. U narednom poglavlju će biti izvršeno njegovo praćenje u svim probama kinetičkog testa. Iako je sadržaj izluženih metala relativno visok, njihov doprinos ukupnoj efikasnosti heterogenog Fenton-procesa nije značajan. Dalje, uticaj samo oksidanta je zanemarljivo nizak, svega 3,03%.

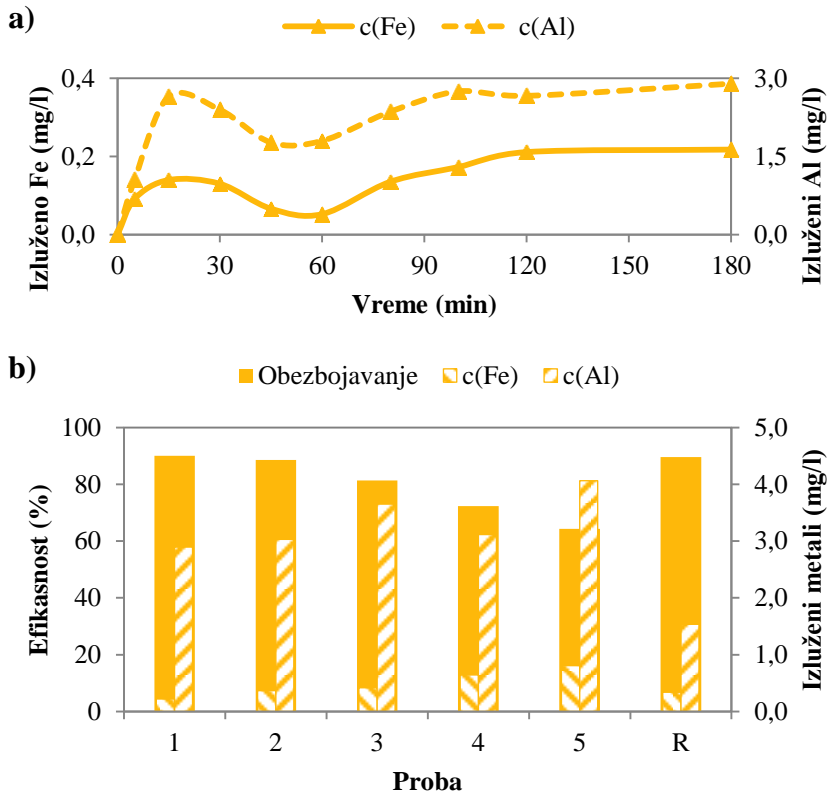
Određivanje kinetike efikasnosti obezbojavanja RB4 boje kada je u rastvoru prisutan i metanol, „hvatač“ hidroksilnih radikala, je prikazano na slici 48a. Primećuje se porast obezbojavanja od 22,0% sa vremenom reakcije, od 40,6 do 62,6% za 5 i 180 min, redom. Nakon 30 min, dolazi do značajnijeg zahvatanja $\cdot OH$ radikala, obzirom da je razlika između efikasnosti obezbojavanja bila 20,6%. Upravo je ova proba izabrana za određivanje kapaciteta zahvatanja hidroksilnih radikala (RSC% test). Dobijena je vrednost od 58,8%, koja potvrđuje odvijanje Fentonove reakcije sa površinski vezanim Fe ($\equiv Fe_2O_3$), ali u nešto nižoj količini u poređenju sa impregnisanim materijalima.

Na slici 48b je dat prikaz rezultata testa toksičnosti, gde je praćena inhibicija rasta *V. fischeri* bakterija u smeši sa odabranim uzorcima. U prvih 15 min reakcije ne dolazi do značajne razlike u toksičnosti kada se isti porede sa početnom inhibicijom vodenog rastvora RB4 boje. Kako u 30 min dolazi do produkcije značajne količine $\cdot OH$ radikala, smatra se da dolazi i do nastanka većeg broja oksidacionih intermedijera koji mogu doprineti, najvišoj detektovanoj, inhibiciji od 76,0%. Sa daljim produžetkom reakcije, inhibicija opada i ustaljuje se nakon 180 min na 34,5%. Prema ovom podatku, dobijeni efluent se može svrstati u grupu umereno do nisko toksičnih otpadnih voda.

4.3.1.4. Ponovna upotreba WRM-550

Pored provere sadržaja izluženog Fe, i u narednim testovima Al, sa stanovišta stabilnosti katalizatora Fentonove reakcije, važno je dati uvid i u ponovnu upotrebu WRM-550. Rezultati stabilnosti katalizatora nakon 9 kinetičkih proba su prikazani na slici 49a. Uviđa se značajna razlika između Fe i Al, a njihove najviše koncentracije su bile 0,217 i 2,903 mg/l, redom. Sa stanovišta Fe korišćeni crveni mulj se može smatrati stabilnim i uporedivim sa studijama

drugih autora, gde je Fe detektovano u niskim koncentracijama (generalno <1 mg/l) (Dias i dr., 2016; Wei i dr., 2017).



* R – Proba heterogenog Fenton procesa nakon regeneracije WRM-550

Slika 49. a) Stabilnost WRM-550 i b) ponovna upotreba katalizatora pri optimalnim uslovima Fentonove reakcije

U slučaju sadržaja izluženog Al, primetan je pad koncentracije kada se WRM-550 primenjuje u Fenton-procesu u odnosu na vrednost nakon adsorpcije RB4 boje, prikazane u sklopu rezultata homogene Fentonove reakcije (7,576 mg/l). Kako je u ranijim poglavljima bilo reči o stabilnosti katalizatora u ova dva procesa, a kada je praćen sadržaj Fe u vodenom rastvoru, isti trend povećanja koncentracije metala je bio primećen nakon adsorpcije boje. Prema tome, pripremljeni WRM-550 nije pogodan za primenu u testovima sorpcije reaktivne, antrahinonske boje. Pošto su dobijene relativno visoke vrednosti izluženog Al, izvršena je pretraga propisanih graničnih vrednosti za emisije otpadnih voda iz postrojenja i pogona za preradu i proizvodnju tekstila (*Službeni glasnik RS*, 67/2011, 48/2012, 1/2016). Naime, kod emisija na mestu ispuštanja u površinske vode definisana je koncentracija Al od 3 mg/l. Što je još jedan pokazatelj zašto je važno

ispratiti i dodatne metale u reakcionom medijumu nakon sprovedenog tretmana.

Prilikom ispitivanja mogućnosti ponovne upotrebe WRM-550 (slika 49b) primećuje se pad od 25,8% kada se porede prva i peta uzastopna proba (90,1 i 64,3%, redom). Pored pada aktivnosti katalizatora, narušava se i njegova stabilnost. U slučaju Fe, izlužena koncentracija je porasla sa 0,217 na 0,804 mg/l, dok sadržaj izluženog Al već sa drugom primenom prelazi definisanu graničnu vrednost (kod pete probe izluženo je 4,062 mg/l). Smatra se da sa povećanim sadržajem metala izluženih sa površine katalizatora WRM-550 dolazi do njegove delimične deaktivacije, što uzrokuje smanjenje efikasnosti obezbojavanja RB4 boje Fentonovim procesom. Nakon primenjenog termičkog tretmana u cilju regeneracije katalizatora (proba R, slika 49b) efikasnost uklanjanja boje je porasla na 89,6%, a sadržaj izluženih metala je značajno smanjen (0,335 mg Fe/l i 1,531 mg Al/l). Na osnovu prethodnih proba ponovne upotrebe, može se pretpostaviti da će se aktivnost i stabilnost regenerisanog WRM-550 ponovo narušiti, te je zaključeno da je njegova primena ipak organska.

Set eksperimenata pomoću kojih je ispitana mogućnost primene WRM u heterogenom Fenton-procesu obezbojavanja antrahinonske boje, navodi na nekoliko zaključaka:

- *Pošto crveni mulj već sadrži određenu količinu Fe nije bilo potrebe za hemijskom modifikacijom. Naime, sprovedeno je ispiranje i kalcinacija WRM sa ciljem stabilizacije površine.*
- *Karakterizacijom početnog i termički tretiranog WRM-550 primećuje se porast specifične površine, koja je praćena faznim transformacijama različitih minerala prisutnih u strukturi WRM. Pripremljen katalizator je najvećim delom bio sačinjen od kristala hematita. Različitim tehnikama je detektovano i prisustvo Al-oksida.*
- *Primenom crvenog mulja u procesima adsorpcije i oksidacije RB4 boje, uočava se potencijal tretiranog WRM-550 za primenu u Fentonovoj reakciji. Naime, aktivnost i stabilnost katalizatora su bili na zadovoljavajućem nivou.*
- *Sprovedenom optimizacijom heterogenog Fenton-procesa izdvojeni su sledeći uslovi reakcije: 3,0 mM H₂O₂, 100 mg WRM-550 i 180 min, pri konstantnim pH 3, 50 mg RB4/l i sobnoj temperaturi. Postignuto je obezbojavanje vodenog rastvora boje od 90,1% uz nisko izluživanje Fe (0,217 mg/l). Različitim testovima degradacije boje je ukazano na produkciju hidroksilnih radikala heterogenom reakcijom, koji dalje*

dovodi do organskih intermedijera, koji su imali umereno do nisko inhibitorni efekat na Vibrio fischeri bakterije.

4.3.2. Otpadni filterski pesak

4.3.2.1. Karakterizacija WFS i WFS-550

U sklopu ovog poglavlja će biti dat pregled rezultata detaljnijeg istraživanja karakteristika početnog WFS i termički tretiranog WFS-550 materijala, u odnosu na trenutno dostupne podatke u literaturi. Karakterizacija je sprovedena kroz analizu sadržaja vlage i organske materije, TG/DTA, BET, SEM/EDS, XRD i FTIR metoda. Sumirani rezultati su prikazani na slici 50 (WFS i WFS-550 su obeleženi tamnosivom i zelenom bojom, redom).

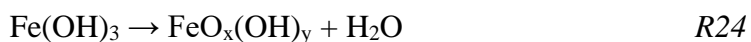
Sadržaj vlage i organske materije

Otpadni filterski pesak je ranije korišćen u okviru istraživanja na Katedri za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu (Watson, 2016). Naime, po dopremanju otpadni pesak je bio vlažan, sa najizraženijom frakcijom veličine čestica od 1,0-1,6 mm. Stoga, početni materijal korišćen u ovoj disertaciji je bio suv, a radi poređenja sa preostalim materijalima korišćena je frakcija čestica <0,315 mm. Svakako WFS je ispran i osušen na sobnoj temperaturi, a nakon čega je određen sadržaj vlage koji je iznosio 1,51%. Slična priprema je sprovedena i u radu autora Boels i dr., (2010), gde je vlažnost filterskog peska bila <5%. Kako se WFS primenjuje u tretmanu vode za piće, ne očekuje se značajna količina adsorbovanih organskih materija, a čije prisustvo direktno zavisi od kvaliteta influenta na nivou vodovoda. Nakon izvršene analize utvrđeno je da na površini početnog WFS ima svega 0,33% organske materije.

TG/DTA

Pošto je za otpadne materijale neorganskog porekla izabran fizički tretman, pri visokim temperaturama, neposredno pre primene u AOPs, od interesa je utvrđivanje mogućih faznih promena koje pri kalcinaciji nastaju. Sa time u vezi su rezultati prikazani na slici 50a, a predstavljaju TG i DTG krive početnog WFS materijala. Podaci su dobijeni nakon merenja u inertnoj atmosferi azota. Pre obrade podataka važno je napomenuti da je WFS sačinjen od kvarcnog peska, kao jezgra, koji je tokom dugog vremenskog perioda impregnisan Fe(OH)₃ i MnO₂. Dobijena TG kriva ukazuje na konstantan pad mase uzorka, koji na kraju analize iznosi 20,7%. Međutim, na DTG krivoj uočavaju se dva široka pika: (1) od 30 do 350°C koji se pri nižim temperaturama (do 180°C) povezuje sa gubitkom adsorbovane vode, a sa

daljim porastom dolazi do desorpcije površinski aktivnog O iz MnO₂ (Jia i dr., 2016) i dehidroksilacije Fe(OH)₃ (Pinto i dr., 2019). Ovi endotermni efekti su vidljivi na grafiku dobijenom primenom diferencijalne skenirajuće kalorimetrije, a isti je prikazan u prilogu rada (slika P-17); (2) 550-690°C javlja se pik koji ukazuje na nastajanje strukturno vezanog O. Reakcije koje se dešavaju u celokupnom temperaturnom opsegu su sledeće (R24-R26) (Jia i dr., 2016; Zhao i dr., 2018b; Pinto i dr., 2019):



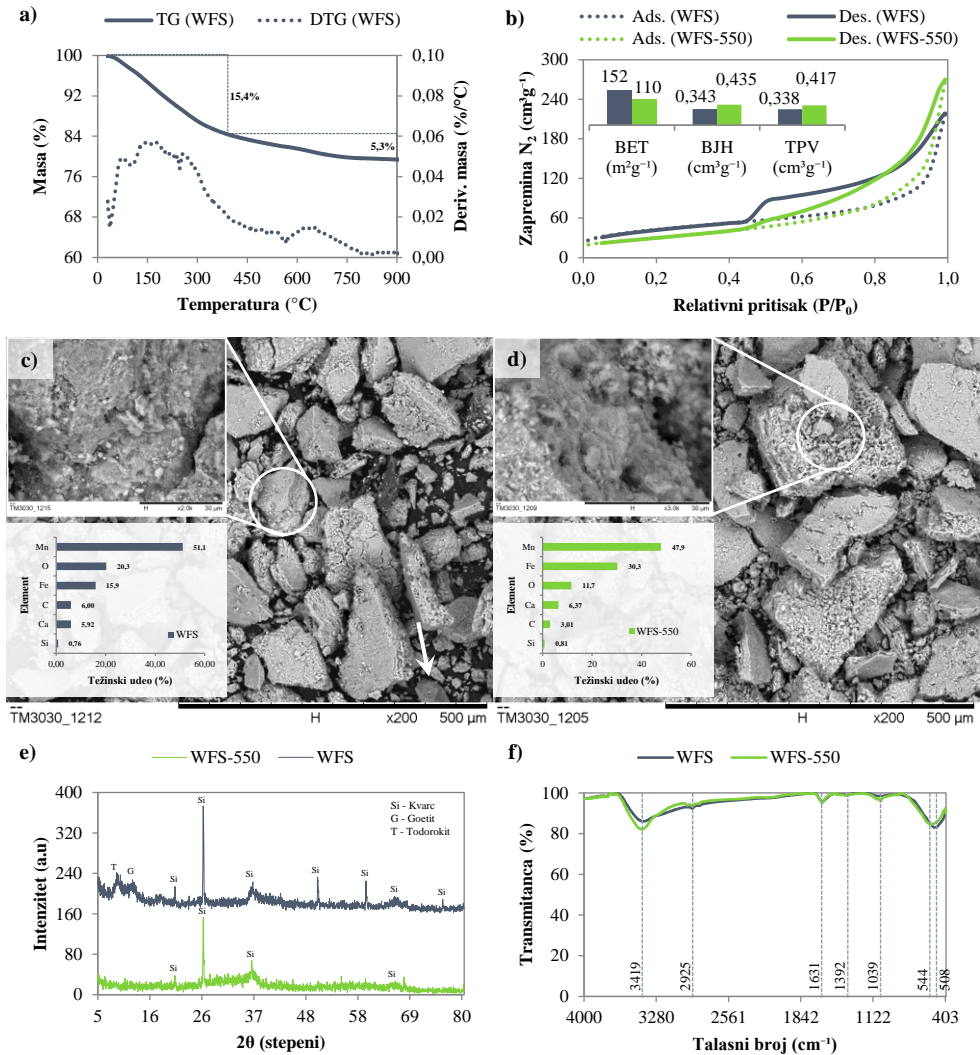
Primenom narednih instrumentalnih tehnika biće obrađeni podaci ispitivanja i početnog i modifikovanog WFS.

BET

Analiza adsorpcije i desorpcije gasa N₂ na 77 K omogućava uvid u teksturalne osobine materijala. Prikupljeni podaci i izoterme za WFS i WFS-550 su prikazani na slici 50b. U odnosu na otpadni crveni mulj, primećuje se razlika u histerezama izoterma, što je prouzrokovano primenjenim tretmanom. Naime, visoke zapremine adsorbovanog gasa od 218 i 270 cm³/g su detektovane kod WFS i WFS-550, redom. Prema IUPAC-u obe izoterme se vezuju za mezoporozne materijale. Izoterma tipa IV i histereza H₂ su povezane sa početnim WFS, što se dalje objašnjava prisustvom pora različitih veličina i oblika. Za dodatno pojašnjenje, izračunate su vrednosti zapremine mikro- i mezopora (0,061 i 0,343 cm³/g, redom), ukupne zapremine pora (0,338 cm³/g), kao i srednji radijus pora (4,44 nm), što je dalje uslovalo visoku specifičnu površinu od 152 m²/g. U literaturi su pronađene studije u kojima su korišćene različite granulacije filterskog peska, a vrednosti BET parametra su se kretale u opsegu od 33 do 171 m²/g (Boels i dr., 2010; Jovanović i Rajaković, 2010; Chiang i dr., 2012; Lekić i dr., 2013; Watson, 2016; Watson i dr., 2022). Dati rezultati potvrđuju visoku mezoporoznost WFS.

Nakon kalcinacije izoterma je blago izmenjena i pripada tipu V sa histerezom H₁, što prema IUPAC-u ukazuje na prisustvo dobro definisanih cilindričnih mezopora (Alothman, 2012). Da do promena na površini materijala dolazi primećuje se i smanjenjem specifične površine WFS-550 (110 m²/g). TG/DTA analizom je utvrđeno da se, sa porastom temperature, dešavaju određene fazne promene koje mogu rezultovati smanjenjem BET parametra. Sa druge strane, javlja se porast zapremine mezopora (0,435 cm³/g) i smanjenje mikropora (0,043 cm³/g). Kako je izražen porast broja mezopora, rastu i TPV (0,417 cm³/g) i APR (7,58 nm). Naime, rast BJH parametra praćen

je povećanjem srednjeg radijusa pora. Iz predstavljenih rezultata može se zaključiti da WFS kao predstavnik otpadnih materijala ima izraženu mezoporoznost, što daje osnovu za njegovu čestu primenu u adsorpcionim testovima.



Slika 50. Karakterizacija WFS i WFS-550: a) TG/DTA; b) BET; c i d) SEM/EDS; e) XRD i f) FTIR tehnikom

SEM/EDS

Kako bi se potvrdile prethodno opisane teksturalne karakteristike izvršena je analiza morfologije i elementarnog sastava WFS i WFS-550. Na slici 50c su dati mikorgrafski snimci WFS, uvećani 200 i 2000 puta. U radu autora *Kasprzyk i dr., (2021)* su tri različita uzorka filterskog peska okarakterisana

prema otpornosti na habanje. Od kojih je kod uzorka sa najvišim sadržajem Fe i Mn primećeno lako razbijanje impregniranih slojeva sa zrna peska. Sličan efekat se može primetiti na dobijenoj slici pri manjem uvećanju kod WFS. Strelicom je obeleženo zrno kvarcnog peska (SiO_2) čija površina nije prekrivena Fe i Mn. Stoga, može se zaključiti da je ispitivana granulacija WFS (<0,315 mm) generalno sačinjena od okrnjenih delova slojeva oksida Fe i Mn. Njihova veličina je <150 μm , a imaju izgled čvrstih blokova. Slojevitost struktura ovih čestica i prisustvo šupljina različitih veličina su primećeni pri većem uvećanju (umetnuta mikrografija), što potvrđuje odvijanje impregnacije zrna peska, kao i podatke dobijene BET metodom. Kako je i očekivano, EDS analizom je potvrđeno prisustvo tri karakteristična elementa – Fe, Mn i O, koji se vezuju za sastav okrnjenih, impregniranih slojeva. U radu autora *Boels i dr.*, (2010) ispitan je elementarni sastav filterskog peska u formi zrna i praha, gde su primetili znatno viši sadržaj Mn kod praškastog uzorka. Kod WFS sadržaj Mn je 3,2 puta veći od Fe, na šta može uticati korišćena granulacija. Naime, u studiji koja je prethodila primeni WFS u ovoj disertaciji (*Watson, 2016; Watson i dr.*, 2022), je dobijena manja razlika između Mn i Fe (1,6 puta), što može biti prouzrokovano većom granulacijom WFS (0,8-1,6 mm). Visok sadržaj Mn utiče i na boju WFS (slika 11), obzirom da MnO_2 ima karakterističnu crnu boju. Takođe, u najmanjem % detektovano je i prisustvo Si. Mapiranjem elemenata (slika P-18a u prilogu rada) potvrđuje se prisustvo Si i kod slojevitih struktura, što ipak daje osnovu za moguće prisustvo celih, impregniranih zrna, iako oblikom ne podsećaju na zrno kvarcnog peska. Pored njih, ~6% Ca i C je detektovano, što se može povezati sa potencijalnim prisustvom CaCO_3 i/ili organskih jedinjenja prisutnih u podzemnoj vodi.

Kod uzorka WFS-550 (slika 50d, uvećanje od 200 puta) veličina čestica nije značajno izmenjena nakon termičkog tretmana, ali moguće je primetiti povećanje poroznih površina u odnosu na WFS. Što je potvrda rezultata BET metode. Sa daljim uvećanjem (3000 puta, umetnuta slika) uočava se pojava slojeva impregniranih čestica Fe i Mn, dok se njihova struktura čini poroznom. Daljom elementarnom analizom (umetnuti grafik), primetan je značajan porast sadržaja Fe (30,3 wt.%), dok je udeo Mn opao za svega 3,3%. Ovi rezultati se mogu povezati sa faznim promenama do kojih dolazi sa povećanjem temperature (TG/DTA analiza, slika 50a), a pogotovo u slučaju Fe-hidroksida. Takođe, sadržaj Si i Ca je gotovo isti, dok je došlo do smanjenja % C, što se može povezati sa korakom ispiranja WFS pre kalcinacije.

XRD

Sa ciljem potvrde modifikacije, ali i povezivanja prethodno opisanih rezultata u celinu, sprovedena je i XRD analiza (slika 50e). Međutim, datom metodom

je primećena semi-kristalna struktura WFS materijala, sa par pikova kojima je potvrđeno prisustvo kvarca (SiO_2 ; $2\theta=20,8^\circ$; $26,6^\circ$; $36,8^\circ$; $50,0^\circ$; $59,9^\circ$; $66,1^\circ$; $75,6^\circ$; JCPDS 00-046-1045). Dva široka pika u predelu od 5 do $15^\circ 2\theta$ ugla se mogu povezati sa prisustvom amorfnih: (1) todorokita (MnO_2 ; $2\theta=9,1^\circ$; PDF 00-900-1167) i (2) goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$; $2\theta=17,7^\circ$; PDF 00-100-8767). Slični rezultati su primećeni u par studija (*Boels i dr., 2010*; *Chiang i dr., 2012*; *Lewińska i dr., 2018*). Nakon primenjenog termičkog tretmana ne dolazi do značajnijih promena kod WFS-550. Naime, smanjuje se broj kristalnih pikova kvarca ($2\theta=20,8^\circ$; $26,6^\circ$; $36,5^\circ$; $65,5^\circ$) i nestaju pikovi goetita i todorokita, što ukazuje na njihovu transformaciju. Kristalni pikovi formiranih oksida Fe i Mn nisu detektovani, dok je primetan porast intenziteta pikova u opsegu od 26 do $37^\circ 2\theta$ uglova, što se može povezati sa povećanjem sadržaja Fe u obliku hematita (EDS analiza, slika 50d). No, kako nisu detektovani konkretni pikovi nije bilo moguće izračunati veličinu kristala Fe_2O_3 .

FTIR

Radi dodatne potvrde elementarnog sastava i hemije površine WFS i WFS-550, izvršena je analiza FTIR spektara (slika 50f). Širok pik (3409 cm^{-1} WFS i 3428 cm^{-1} WFS-550) nakon kalcinacije se blago pomera i sužava, što ukazuje na vibracije istezanja i savijanja O-H grupe. Sa njime u vezi su i pikovi na 1631 cm^{-1} , a isti se javljaju najverovatnije zbog prisutne vlage. Dodatno, povećanje intenziteta kod WFS-550 može poticati i od vibracija istezanja silanola povezanih sa vodom vodoničnim vezama ($\text{SiO-H}\dots\text{H}_2\text{O}$) (*Akl i dr., 2013*), čime se potvrđuje prisustvo peska. Dalje, pikovi na 2925 cm^{-1} kod oba materijala i 2972 cm^{-1} kod WFS-550, ukazuju na prisustvo vibracija alifatičnih CH_2 veza, a pretpostavka je da potiču od organskih nečistoća. Pik na 1383 cm^{-1} (WFS) se vezuje za vibracije hidroksilne grupe vezane za atome Mn (O-H...Mn) (*Chang i dr., 2009a*), do čijeg pomeranja na 1401 cm^{-1} dolazi kod WFS-550. Takođe, deformacione vibracije hidroksilne grupe vezane za metalne katjone (Fe-OH ili Mn-OH) se javljaju pri 1085 i 1047 cm^{-1} (WFS-550) i 1030 cm^{-1} (WFS) (*Zhao i dr., 2018b*). Potom je kod katalizatora WFS-550 detektovano prisustvo vibracija istezanja C-O veza koje su sastavni deo karbonatnog jona (882 cm^{-1}), te potvrđuje elementni sastav istog (slika 50d). Karakteristični pikovi veza metal-oksida se javljaju pri niskim talasnim dužinama. Stoga, pomeranje pika 508 cm^{-1} na 544 cm^{-1} nakon termičkog tretmana ukazuje na fazne promene koje nastaju tokom kalcinacije pri 550°C , a vezuju se za vibracije Fe-O veza (*Nandiyanto i dr., 2019*).

Primenjenim tehnikama prikazana je moguća fazna transformacija (hidr)oksida Fe i Mn, povećanje mezoporoznosti, kao i sadržaj aktivnih grupa Fe-O kod modifikovanog WFS-550. Stoga, isti je primenjen u heterogenom Fenton-procesu.

4.3.2.2. Heterogeni Fenton-proces

Poređenje efikasnosti WFS i WFS-550

Obzirom da je filterski pesak generalno primenjivan u procesu adsorpcije As, u narednom tekstu je dat pregled rezultata dobijenih nakon primene WFS i WFS-550 u adsorpciji i oksidacionom procesu uklanjanja tekstilne boje. Praćene su aktivnost i stabilnost materijala (slika 51), izražene preko efikasnosti obezbojavanja i sadržaja izluženog Fe, redom. Uslovi reakcije su bili sledeći: $[RB4]=50$ mg/l, $m(\text{materijal})=100$ mg, $pH=3$, $[H_2O_2]=10$ mM, $t=180$ min. U slučaju testa adsorpcije boje, oksidant nije dodat u reakcionu smešu.

Prikazani rezultati nisu značajno varirali sa primenjenim procesima i materijalima. Početni WFS je za ~7% efikasniji u procesu adsorpcije RB4 boje (54,8%), u poređenju sa heterogenom Fentonovom reakcijom (47,4%). U obe probe sadržaj izluženog Fe je bio 0,343 i 0,364 mg/l, redom. Prema tome, može se zaključiti da iako su specifična površina i mezoporoznost WFS visoke, amorfnost struktura ipak utiče na postignuto prosečno uklanjanje antrahinonske boje.

Naknadnim termičkim tretmanom i primenom WFS-550 kao adsorbenta, postignute su slične vrednosti efikasnosti obezbojavanja (52,3%) i stabilnosti (0,388 mg Fe/l). Kada je isti materijal primenjen u Fentonovoj reakciji dolazi do blagog povećanja aktivnosti (56,5%), kao i sadržaja izluženog Fe (0,458 mg/l). Dakle, postignute efikasnosti obezbojavanja RB4 boje u ispitivanim probama ukazuju na umerenu aktivnost otpadnog materijala. Razlog se može naći u karakteristikama WFS-550. Naime, XRD rezultati su ukazali na moguću transformaciju goetita u hematit sa primenjenim fizičkim tretmanom (slika 50e). No, da bi ova promena bila vidljiva smatra se da je potrebno primeniti duže vreme zadržavanja i/ili više temperature tokom kalcinacije otpadnog materijala. Najverovatnije bi tako modifikovana struktura pozitivno uticala na ishod heterogenog Fenton-procesa. Pored toga, a u vezi sa stabilnošću materijala je i sadržaj Mn, čiji značajan udeo je određen EDS metodom (slika 50d). Analizom uzoraka na ICP-MS instrumentu primećene su relativno visoke koncentracije izluženog Mn. Naime, nakon procesa adsorpcije RB4 boje kod oba ispitivana materijala, detektovana je njegova koncentracija od ~17,4 mg/l u vodenom rastvoru. Po dodatku oksidanta i iniciranju Fentonove reakcije sadržaj Mn raste na ~20,0 mg/l. Iako u oksidacionom tretmanu raste izluživanje, zajedničko za oba procesa je niska pH vrednost, koja svakako može doprineti narušavanju stabilnosti WFS. Prilikom pregleda literature u kojima je primenjivan WFS primećen je nedostatak istraživanja stabilnosti ovog otpadnog materijala u najčešće

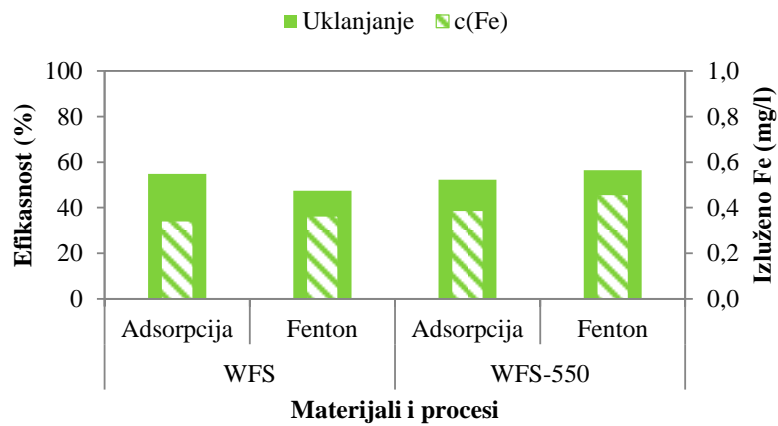
primenjivanoj adsorpciji As, te nije moguće sprovesti poređenje WFS korišćenog u ovom radu sa sličnim primerima datog otpada. Stoga, izvršena je pretraga propisanih graničnih vrednosti (*Službeni glasnik RS, 67/2011, 48/2012, 1/2016*). Kao i u slučaju Fe, ni Mn nije metal od interesa za postrojenja koja se bave preradom i proizvodnjom tekstila. U sklopu graničnih vrednosti za tehnološke otpadne vode pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju definisane su dozvoljene koncentracije za Fe (200 mg/l) i Mn (3 mg/l). Što dovodi do zaključka da se WFS može smatrati otpadom koji tokom naknadne upotrebe predstavlja izvor sekundarnog zagađenja, zbog izluženih visokih koncentracija Mn. Iako je Mn esencijalni element, značajne koncentracije istog u životnoj sredini mogu negativno uticati na živi svet i čoveka (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2012*).

Određivanje optimalne pH vrednosti i inicijalne koncentracije RB4 boje

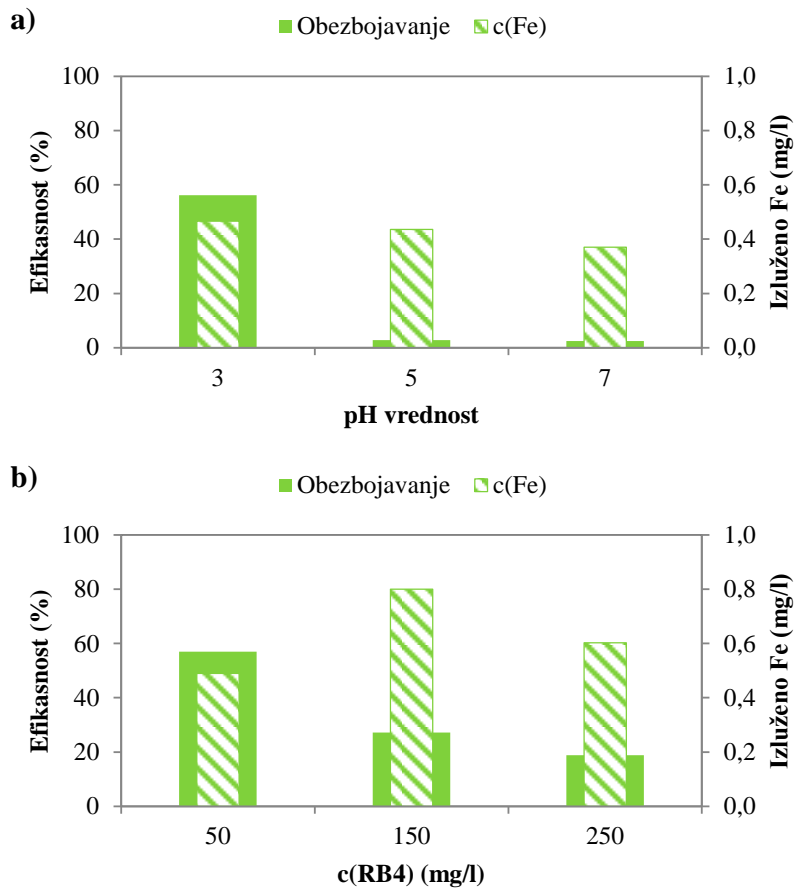
U daljim istraživanjima je korišćen WFS-550, obzirom da se njegovom primenom u oksidacionom tretmanu RB4 boje postiže malo povišenje efikasnosti obezbojavanja. Uticaj pH vrednosti (3-7) i inicijalne koncentracije RB4 boje (50-250 mg/l), su ispitani OFAT metodologijom (slika 12). Prikupljeni podaci su prikazani na slici 52.

pH vrednost reakcionog medijuma ima velik uticaj na potencijal heterogenog Fenton-procesa. Rezultati ovog testa (slika 52a) su u sprezi sa već potvrđenim shvatanjem da je pH ~2,8 optimalna vrednost za gotovo potpunu dekompoziciju oksidanta (*Pliego i dr., 2015; Zhang i dr., 2019*). U datim uslovima postignuto je obezbojavanje od 56,2%, izluživanje Fe od 0,466 mg/l i Mn 19,11 mg/l. Poznato je da Mn ima više oksidacionih stanja (0 do +7), od kojih katalitičku sposobnost imaju +2 i +4 u kiseloj sredini. Brza i efikasna oksidoredukcija između Mn^{+2} i Mn^{+4} , gde nastaju intermedijerne vrste Mn^{+3} , omogućavaju primenu Mn u Fentonovoj reakciji (*Bokare i Choi, 2014*). U radu autora *Watts i dr., (2005)* dokazana je reduktivna sposobnost amorfnog Mn-oksida, gde nastaju sledeće radikalske vrste - superoksidni anjon ($O_2^{\cdot-}$), hidroperoksidni anjon (HO_2^-) i vodonični atom (H^{\cdot}). Kako je XRD analizom (slika 50e) potvrđeno prisustvo todorokita (MnO_2), smatra se da izraženo izluživanje katalitički aktivnog Mn pri pH 3 može dvojako uticati na efikasnost procesa, odvijanjem homogenog oksidacionog procesa, kao i potencijalnim reakcijama „zahvatanja“ formiranih radikalskih vrsta. Sa porastom neutralnosti vodenog rastvora aktivnost WRM-550 opada na 2,8 i 2,5%, redom, kao i sadržaj izluženih metala (~0,40 mg Fe/l i ~2,15 mg Mn/l) pri pH 5 i 7, redom. Neutralna sredina ima pozitivan efekat na stabilnost WFS-550, ali u datim uslovima preovladava negativan ishod obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje. U daljim eksperimentima je primenjena pH 3.

Na slici 52b se primećuje opadajući trend efikasnosti obezbojavanja sa



Slika 51. Primena WFS i WFS-550 u adsorpciji i Fenton-procesu



Slika 52. Uticaj: a) pH vrednosti i b) inicijalne koncentracije RB4 boje na efikasnost Fenton-procesa i stabilnost katalizatora WFS-550

povišenjem inicijalne koncentracije RB4 boje od 50 do 250 mg/l (57,0; 27,2; 18,9%, redom). Sadržaj izluženog Fe je varirao, ali u granicama zadovoljavajućih koncentracija (<1 mg/l), dok je sadržaj Mn bio visok sa opadajućim vrednostima (19,23; 18,48 i 15,51 mg/l, redom). Dobijeni trendovi smanjenja aktivnosti i generalno narušene stabilnosti WFS-550 se pored strukturnih karakteristika materijala mogu povezati i sa kompetitivnim efektom koji organski polutant ima na Fentonovu reakciju. Inicijalna koncentracija od 50 mg RB4/l je primenjena u naknadnim testovima optimizacije heterogenog Fenton-procesa.

Optimizacija Fenton-procesa RSM metodom

Cilj optimizacije oksidacionog tretmana je povećanje efikasnosti obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje, a primenom RSM metodologije ispitani su uticaji (A) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$, (B) $m(\text{WFS-550})$ i (C) vremena reakcije. Prikupljeni podaci sa matricom eksperimenta su prikazani u tabeli 12.

Primenom analize varijanse ispitana je značajnost regresionog modela, individualnih koeficijenata, greške i nedostatka modela (tabela 131507). Stepenamom regresijom je izdvojena samo (B) doza WFS-550 kao značajna varijabla, a p-vrednost modela iako u zadovoljavajućem opsegu (<0,05), poređenjem sa prethodnim RSM modelima predstavlja najvišu dobijenu vrednost. Preostale linearne, dvofaktorske i kvadratne interakcije su zbog p-vrednosti veće od 0,1 izdvojene iz modela, i to sledećim redosledom: (AC)=0,1221; (C)=0,2640; (A)=0,5354; (C²)=0,5420; (B²)=0,7668; (BC)=0,9145; (A²)=0,9670; (AB)=0,9688. Minimalna vrednost koeficijenta korelacije (R²) koja se može smatrati validnom za predviđanje odgovora je 0,7 (Ratner, 2009). U ovom slučaju isti iznosi svega 0,5143, što signalizira da se redukovani model ne može primeniti u cilju optimizacije Fentonovog procesa kada se kao katalizator primenjuje WFS-550. Najpre jer je modelom objašnjeno samo 51,4% varijabilnosti rezultata. Takođe, i dijagnostički grafici ANOVA testa prikazani na slici 53 daju uvid u loše slaganje rezultata, a prvenstveno stvarnih i modelom predviđenih efikasnosti obezbojavanja RB4 boje (slika 53b). Stoga, prikazani podaci dovode do zaključka da se modelovanje optimalnih uslova oksidacionog tretmana ne može sprovesti primenom RSM metodologije.

Na osnovu podataka iz tabele 12, a kada se posmatra razlika između „zvezda“ proba, sa povećanjem njihovih vrednosti dolazi do rasta efikasnosti obezbojavanja u sledećem nizu: (B) $m(\text{WFS-550})$ (46,9%) > (C) $t(\text{Fentonove reakcije})$ (38,1%) > (A) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ (10,5%). Prema tome, pozitivan uticaj doze WFS-550 na ispitivani odgovor se može povezati sa potencijalno većim udelom sorpcije boje na površini mezoporoznog WFS-550, kada je reakcionom medijumu dodata najviša doza katalizatora (117 mg). Na dati

Tabela 12. Matrica eksperimentalnog dizajna (CCD) sa ostvarenim i predviđenim efikasnostima obezbojavanja uz primenu WFS-550 kao katalizatora Fenton-procesa

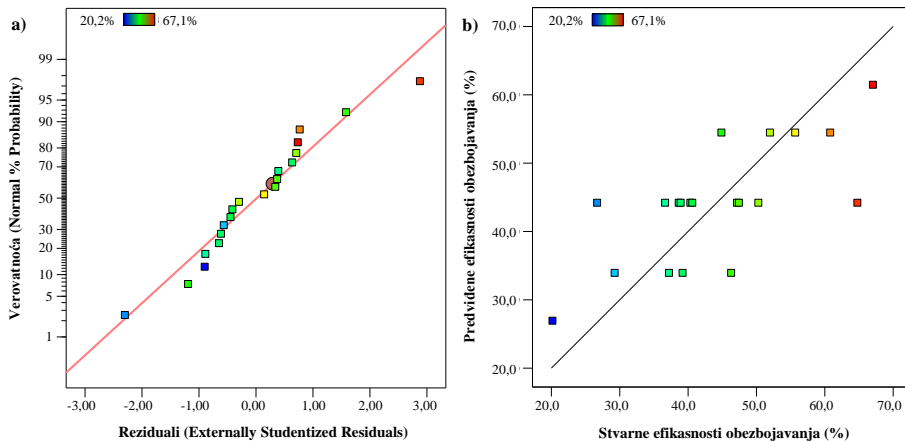
Standardni redosted proba	Redosted proba*	Faktor A: c(H ₂ O ₂) (mM)	Faktor B: m(WFS-550) (mg)	Faktor C: T (min)	Stvarni odgovori: Efikasnost (%)	Predvideni odgovori: Efikasnost (%)	Rezidual
15	<u>1</u>	6,5	75	120	50,28	44,20	6,08
8	2	10,0	100	180	55,68	54,47	1,21
16	<u>3</u>	6,5	75	120	47,44	44,20	3,24
9	4	0,6	75	120	36,65	44,20	-7,56
4	5	10,0	100	60	51,99	54,47	-2,48
3	6	3,0	100	60	60,80	54,47	6,33
5	7	3,0	50	180	29,26	33,94	-4,68
11	8	6,5	33	120	20,17	26,94	-6,77
14	9	6,5	75	221	64,77	44,20	20,57
6	10	10,0	50	180	39,20	33,94	5,27
20	<u>11</u>	6,5	75	120	40,63	44,20	-3,58
12	12	6,5	117	120	67,05	61,47	5,58
10	13	12,4	75	120	47,16	44,20	2,95
19	<u>14</u>	6,5	75	120	38,92	44,20	-5,28
2	15	10,0	50	60	37,22	33,94	3,28
17	<u>16</u>	6,5	75	120	40,34	44,20	-3,86
7	17	3,0	100	180	44,89	54,47	-9,58
13	18	6,5	75	19	26,70	44,20	-17,50
1	19	3,0	50	60	46,31	33,94	12,37
18	<u>20</u>	6,5	75	120	38,64	44,20	-5,57

*1 – faktorska proba, 1 – centralna proba i **1** – zvezda proba CCD dizajna

zaključak navode prethodno prikazani rezultati primene WFS-550 u procesu adsorpcije (slika 51), gde je primećena mala razlika u efikasnosti obezbojavanja RB4 boje. Sa druge strane, najmanji uticaj na heterogeni Fenton-proces ima povećanje inicijalne koncentracije oksidanta, što takođe može biti u sprezi sa mogućom sorpcijom boje. U cilju pojednostavljenja poređenja rezultata, u narednom poglavlju je ispitana evaluacija degradacije RB4 boje uz primenu već korišćenih uslova heterogene Fentonove reakcije: [RB4]=50 mg/l, m(WFS-550)=100 mg, pH=3, [H₂O₂]=10 mM, t=180 min.

Tabela 13. Rezultati ANOVA testa i statističko poređenje modela

	Suma kvadrata odstupanja	Stepeni slobode	Srednja vrednost kvadrata	F vrednost	p-vrednost	
Model	1439	1	1439	19,06	0,0004	značajan
B	1439	1	1439	19,06	0,0004	
Ostatak	1359	18	75,50			
Nedostatak modela	1238	13	95,25	3,946	0,0694	nije značajan
Greška	120,7	5	24,14			
Ukupno	2798	19				
Standardna devijacija		8,689		R ²		0,5143
Srednja vrednost odgovora (%)		44,20		Prilagođeni R ²		0,4874
Koeficijent varijacije (%)		19,66		Predviđeni R ²		0,4182
				Adekvatna preciznost		12,57



Slika 53. Dijagnostički grafici: a) distribucija normalne raspodele i b) odnos stvarnih i modelom predviđenih efikasnosti obezbojavanja

4.3.2.3. Evaluacija degradacije RB4 boje

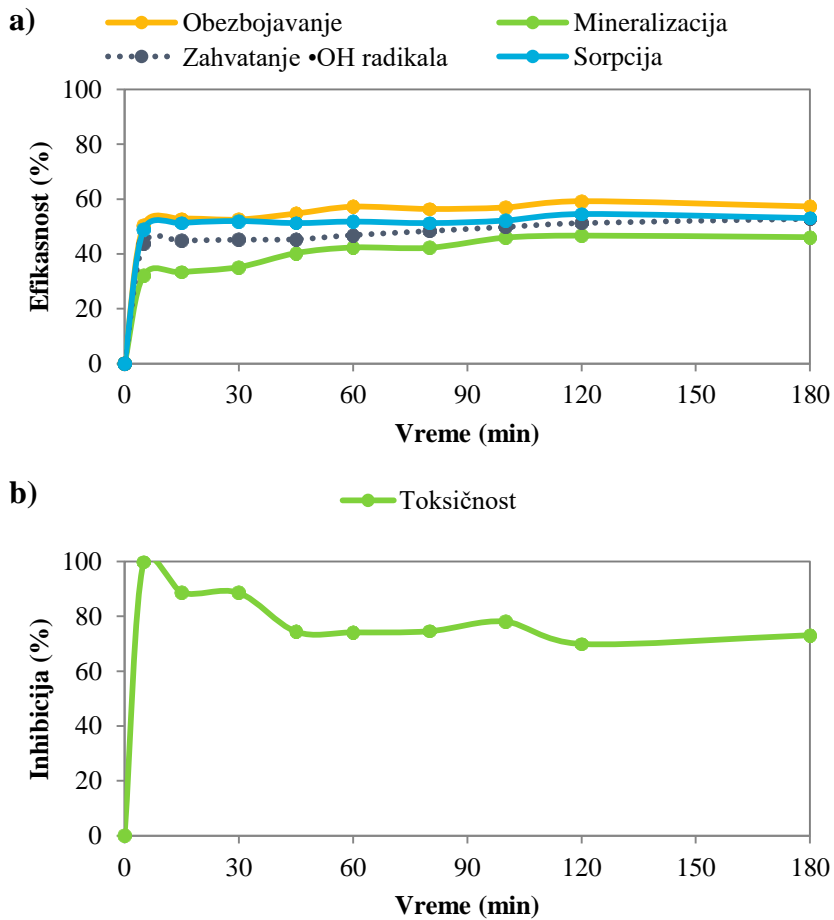
Efikasnost obezbojavanja je praćena tokom 9 taćaka kinetike (5-180 min), radi utvrđivanja razlike između heterogenog Fenton-procesa, sorpcije RB4 boje, zahvatanja $\cdot\text{OH}$ radikala, a izvršeno je i praćenje mineralizacije boje i inhibicije rasta *V. fischeri* bakterija. Rezultati dobijeni ovim istraživanjem su prikazani na slici 54.

Obzirom da je u prethodnom poglavlju (4.3.2.2) ukazano na značajan % adsorpcije RB4 boje (slika 51) u reakciji sa WFS-550, u ovom delu teksta će biti prvo diskutovan njen uticaj. Naime, od početka do kraja ispitivanog vremenskog intervala obezbojavanje se popelo sa 48,8 na 53,1% (slika 54a). Efikasnosti obezbojavanja povezane sa sorpcijom i desorpcijom boje nisu značajno odskakale od srednje vrednosti (51,8%), te se zaključuje da je sorpcija RB4 boje po površini modifikovanog WFS-550 konstantna.

Primenom WFS-550 u Fenton-procesu, od 5 do 180 min reakcije efikasnost obezbojavanja RB4 boje je porasla za ~7% (50,4 do 57,3%, redom; slika 54a). U tom uskom opsegu obezbojavanja nakon 60 min dolazi do blagog porasta oksidacije molekula boje, te se smatra da dolazi do produkcije $\cdot\text{OH}$ radikala. Sličan trend je potvrđen prilikom praćenja stepena mineralizacije RB4 boje. Kod 45 min je primećen porast mineralizacije, što takođe dovodi do zaključka da se odvija degradacija molekula tekstilne boje. No, važno je napomenuti da je u ovom slučaju primećena razlika između efikasnosti obezbojavanja (57,3%) i stepena mineralizacije RB4 boje (46,1%) u poslednjoj tački kinetike, najniža u poređenju sa prethodno ispitivanim otpadnim materijalima. Što, takođe, navodi na značajno odvijanje procesa adsorpcije boje na WFS-550.

Takođe, zbog prethodno prikazanih vrednosti izluženih metala, sproveden je test uticaja homogene Fentonove reakcije. Izabrana je proba nakon 60 min sorpcije, gde je izmereno 0,287 mg Fe/l i 15,27 mg Mn/l, što su niže vrednosti od prikazanih nakon oksidacionog tretmana. Pretpostavlja se da dodata visoka koncentracija H_2O_2 negativno utiče na izluživanje aktivnih metala kroz moguće kompleksiranje pri niskim pH vrednostima, gde je posledično narušena stabilnost otpadnog materijala. U datim uslovima postignuto je obezbojavanje vodenog rastvora od 3,86%. Dok je uticaj 10 mM oksidanta na degradaciju RB4 boje iznosio 8,54%.

Da bi se ispitalo prisustvo hidroksilnih radikala nakon Fenton-procesa izveden je test njihovog zahvatanja metalnolom (slika 54a). U prvom delu ispitivanih proba primećuje se niže obezbojavanje od onog postignutog sorpcijom RB4 boje, što navodi na mogućnost popunjavanja mezopora modifikovanog WFS-550 dodatim metanolom, dok sa daljim produžetkom reakcije raste efikasnost (52,8%), što ukazuje na nastanak reaktivnih radikalskih vrsta (*Schneider i dr., 2020*). Dodatno određivanjem kapaciteta zahvatanja $\cdot\text{OH}$ radikala primećen je najniži % (57,6%) u odnosu na sve ranije ispitivane materijale. Iz prikazanih rezultata može se zaključiti da je termički tretiran otpadni filterski pesak pogodan za primenu u sorpcionim tretmanima, jer se postiže sličan % uklanjanja RB4 boje kao i nakon dodatka oksidanta u reakcionu smešu.

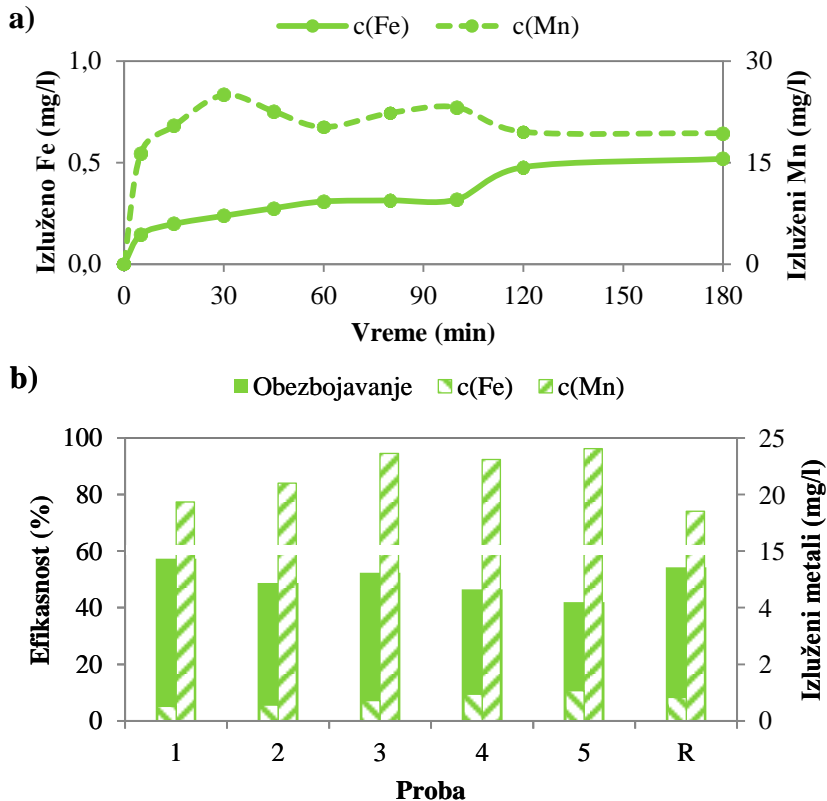


Slika 54. Ispitivanje: a) kinetike uklanjanja RB4 boje (sorpcija, Fenton proces i mineralizacija) i zahvatanje $\cdot\text{OH}$ radikala, kao i b) inhibitornog efekta reakcionih intermedijera na *V. fischeri* bakterije

U slučaju rezultata datih na slici 54b, a vezanih za ispitivanje inhibitornog efekta uzoraka na rast *V. fischeri* bakterija, primetan je opadajući trend toksičnosti efluenta. U prvih 5 min reakcije >99% inhibicije je najverovatnije prouzrokovano smešom molekula RB4 boje i izlučenih metala u reakcionu medijum. Dalji produžetak oksidacionog tretmana dovodi do parcijalne degradacije antrahinonske boje, što uzrokuje pad inicijalne toksičnosti. Dok finalna inhibicija u 180 min iznosi 73,1%, što dobijeni efluent svrstava u visoko toksične vode.

4.3.2.4. Ponovna upotreba WFS-550

Praćenje sadržaja izlučenih metala je izvršeno tokom kinetičkih proba, a rezultati su prikazani na slici 55a. U slučaju Fe nisu primećene visoke koncentracije u vodenom rastvoru nakon heterogene Fentonove reakcije, gde je u probi nakon 180 min detektovano 0,519 mg Fe/l. Za razliku od prisutnog Mn, sadržaj Fe je bio na zadovoljavajućem nivou. Kako se na slici 55a može videti, koncentracije Mn tokom ispitivanog vremenskog intervala variraju, što može biti još jedan dokaz nestabilnosti i prosečne aktivnosti WFS-550. Poređenja radi, po završetku oksidacionog tretmana (180 min) u vodenom rastvoru je prisutno 19,36 mg Mn/l, što je značajno više od dozvoljene granične vrednosti – 3 mg/l (*Službeni glasnik RS, 67/2011, 48/2012, 1/2016*). Može se zaključiti da WFS-550, u pogledu sadržaja Mn, predstavlja izvor sekundarnog zagađenja.



* R – Proba heterogenog Fenton procesa nakon regeneracije WFS-550

Slika 55. a) Stabilnost WFS-550 i b) ponovna upotreba katalizatora pri optimalnim uslovima Fentonove reakcije

Na kraju sprovedeni su i testovi ponovne upotrebe i regeneracije WFS-550 (slika 55b), gde se primećuje očekivani pad efikasnosti obezbojavanja rastvora RB4 boje (razlika prve i poslednje primene je 15,4%). Takođe, sadržaj izluženih metala je sa povećanjem ponovnih upotreba rastao. No, kako je u gotovo svim probama detektovana koncentracija Mn bila >20 mg/l, smatra se da njegovo prisustvo na površini katalizatora ipak ne doprinosi u velikoj meri efikasnosti Fentonove reakcije, za razliku od izluženog sadržaja koji može reagovati i inaktivirati reaktivne radikalske vrste sposobne za degradacije RB4 boje. Nakon sprovedene regeneracije WFS-550 (proba R, slika 55b) uviđa se smanjenje izluživanja metala (0,835 mg Fe/l i 18,53 mg Mn/l), dok je efikasnost obezbojavanja iznosila 54,3%, što je niže u poređenju sa prvom primenom (57,3%). Dati rezultati navode na ipak ograničenu primenu otpadnog filterskog peska.

Ispitivanje mogućnosti primene WFS u tretmanu sintetičke, tekstilne RB4 boje je dovelo do sledećih zaključaka:

- *Zbog prirode nastanka WFS bilo je poznato da sadrži određenu količinu Fe i Mn na svojoj površini, stoga je sproveden samo termički tretman ovog otpadnog materijala.*
 - *U preliminarnim testovima kao aktivan se pokazao WFS-550, te je isti zajedno sa početnim WFS detaljno okarakterisan. Naime, TG/DTG analizom je uočeno da dolazi do mogućih faznih promena sa porastom temperature. Površina WFS je izrazito mezoporozna, nakon termičkog tretmana došlo je do smanjenja specifične površine. XRD analizom detektovano je prisustvo goetita, čiji izražen prelazak u stabilan hematit nije uočen. Takođe, najzastupljeniji element WFS-550 materijala je Mn, što je dodatno uticalo na rezultate oksidacionog tretmana.*
 - *Ispitivanjem potencijala filterskog peska u procesima sorpcije i oksidacije RB4 boje u kiseloj sredini primećen je značajan udeo izluženog Mn. Aktivnost WFS i WFS-550 su bile prosečne (nisu prelazile 60%). Optimizacija heterogenog Fenton procesa nije izvedena pomoću RSM metodologije, prvenstveno zbog lošeg slaganja modelom predviđenih rezultata.*
 - *Pri sledećim uslovima reakcije: 10 mM H₂O₂, 100 mg WFS-550 i 180 min, pH 3, 50 mg RB4/l i sobnoj temperaturi postignuto je obezbojavanje od 57,3%, dok je udeo sorpcije boje bio značajan (53,1%). Izluživanje Fe i Mn (0,519 mg/l i 19,36 mg /l, redom) je, pored ostalog, uslovalo visoku toksičnost efluenta i nizak broj produkovanih oksidacionih intermedijera.*
-

4.3.3. Komercijalni Fe(III)-oksid

Ispitivanje karakteristika različitih otpadnih ostataka u ovom radu, nakon modifikacije, je ukazalo na prisustvo potencijalno aktivnog hematita (Fe_2O_3) u odabranom AOPs procesu. Upravo je to razlog zašto je u narednim poglavljima dat prikaz rezultata pri korišćenju komercijalno dostupnog Fe(III)-oksida u heterogenoj Fentonovoj reakciji obezbojavanja RB4 boje. Dostupne informacije o materijalu, od strane proizvođača, su: sadržaj Fe (~70%) i nano-veličina čestica (≤ 50 nm). Neposredno pre sprovođenja karakterizacije Fe_2O_3 , ispitana je njegova aktivnost sa i bez sušenja pri 105°C u oksidacionom tretmanu, gde se dobijene vrednosti nisu značajno razlikovale (16,8 i 16,3%, redom). Sadržaj izluženog Fe nije prelazio 0,18 mg/l u oba slučaja. Stoga je u daljim testovima korišćen prethodno osušen Fe_2O_3 -105.

4.3.3.1. Karakterizacija Fe_2O_3

Kako bi poređenje sa industrijskim otpadnim ostacima bilo kompletno, i u ovom slučaju je izvršena detaljna karakterizacija primenom analitičkih (sadržaj vlage i organske materije) i instrumentalnih (TG/DTA, BET, SEM/EDS, XRD i FTIR) tehnika. Način prikazivanja rezultata je isti kao i kod prethodno analiziranih materijala, gde su krive tamnosive boje vezane za početni Fe_2O_3 , a tirkizne za Fe_2O_3 -105 (slika 56).

Sadržaj vlage i organske materije

Obzirom da je u ovom eksperimentalnom segmentu primenjena čista supstanca, nije vršeno prethodno ispiranje i sušenje materijala, što se podrazumevalo pre primene otpadnih ostataka. Kako je i bilo očekivano, dobijene su niske vrednosti sadržaja vlage (1,12%) i organske materije (0,34%). U poređenju sa otpadnim materijalima neorganskog porekla, primećuje se zajednička osobina niskog sadržaja organskih materija ($\leq 1\%$).

TG/DTA

Iako u slučaju komercijalnog Fe_2O_3 nisu ispitivane visoke temperature termičkog tretmana, sa ciljem istraživanja njegove stabilnosti sprovedena je TG/DTA analiza. Na slici 56a je prikazana TG kriva, gde se primećuje konstantan pad gubitka mase uzorka, koji na kraju analize iznosi svega 2,16%. Sa druge strane, pikovi niskog intenziteta se uočavaju na DTG krivoj, i to pri 135 ; 157 ; 170 ; 197 ; 204 ; 262 i 294°C . Naime, pikovi do $\sim 150^\circ\text{C}$ se vezuju za isparavanje fizički vezanih molekula vode, dok sa povećanjem temperature do $\sim 300^\circ\text{C}$ dolazi do uklanjanja hemijski sorbovane vode (*Darezereshki, 2011*). Dodatno, DSC kriva (slika P-20 u prilogu rada) potvrđuje odvijanje ovih endotermnih efekata. Rezultati termogravimetrijske analize su u saglasnosti sa

prethodno sprovedenim testom sadržaja vlage. Poređenjem ostatka nakon analize Fe₂O₃ (97,8%) sa WRM i WFS (87,7 i 79,3%, redom), zaključuje se da sva tri materijala zadržavaju određenu dozu stabilnosti pri visokim temperaturama. Za razliku od otpadnih materijala organskog porekla (WSH i WPS) kod kojih je nakon TG/DTA analize zaostalo svega 20,1 i 29,0%, redom.

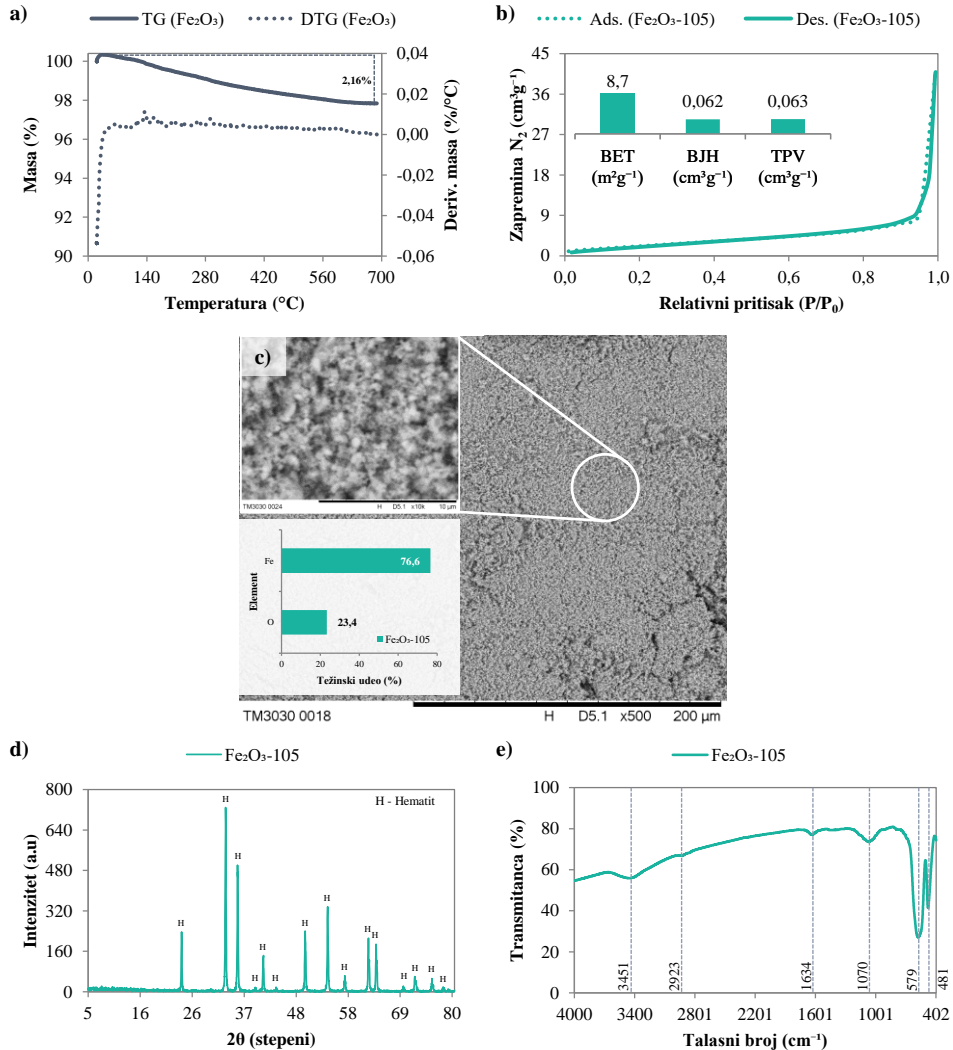
BET

Obzirom da su gotovo isti rezultati dobijeni ispitivanjem početnog Fe₂O₃ i Fe₂O₃-105, u daljim istraživanjima su prikazani rezultati samo osušenog Fe(III)-oksida. Ispitivanje teksturalnih osobina Fe₂O₃-105 je izvršeno analizom adsorpcije i desorpcije gasa N₂ pri 77 K (slika 56b). Veza između sorpcije gasa (40,9 cm³/g) i poroznosti materijala se ogleda u izotermi, koja se u ovom slučaju svrstava u tip III karakterističan za neporozne materijale. Relativno niska zapremina adsorbovanog N₂ je odgovorna za dobijenu specifičnu površinu od 8,7 m²/g, što je značajno niže u poređenju sa radovima u kojima je isti materijal korišćen (~35 m²/g) (Velichkova i dr., 2013; Wang i dr., 2015). U pogledu zapremine mikropora (HK=0,003 cm³/g) potvrđuje se izotermom prikazana poroznost Fe₂O₃-105. Naime, značajna zapremina mezopora je detektovana (BJH=0,062 cm³/g), koja je povezana sa ukupnom zapreminom pora (TPV=0,063 cm³/g). Dobro slaganje mezoporoznosti je pronađeno u radu autora Wang i dr., (2015) (0,067 cm³/g), dok je srednji radijus pora bio nešto niži (7,7 nm) u odnosu na Fe₂O₃-105 (14,5 nm). Obzirom da je u slučaju osušenog Fe(III)-oksida, korišćenog u ovom radu, dobijen veći radijus pora to je posledično uzrokovalo nižu vrednost BET parametra, dok su autori Wang i dr., (2015) primetili suportan efekat. Svakako, prema APR parametru Fe₂O₃-105 se svrstava u mezoporozne materijale. Takođe, kod prethodno okarakterisanog WRM primećeni su slični trendovi datih parametara, a sa kojima je u vezi i izoterma tipa II.

SEM/EDS

Uvidom u morfologiju površine materijala moguće je dodatno potvrditi teksturalne osobine Fe₂O₃-105. Na slici 56c su prikazani mikrografske snimci pri uvećanjima od 500 i 10000 puta. Na manjem uvećanju izražena je homogenost prisutnih čestica, dok se pri uvećanju od 10000 puta primećuje njihova sitna veličina (<50 μm) i porozna struktura (potvrda BET rezultata, slika 56b). Slične mikrografije su potvrđene u par različitih studija (Shiplej i dr., 2011; Velichkova i dr., 2013). Daljom primenom EDS metode uspešno su mapirani Fe i O (slika P-21 u prilogu rada), dok je njihovom kvantifikacijom utvrđen visok udeo Fe (76,6%) i O (23,4%). Što je u skladu sa specifikacijom proizvođača, gde je sadržaj Fe prikazan u opsegu od 68,2-71,7%. Naime, teorijski odnos Fe i O je 69,9 prema 30,1%, redom, na čije zadovoljavajuće

slaganje ukazuju EDS podaci. Poređenjem sadržaja Fe kod otpadnih materijala neorganskog porekla uviđa se sledeći trend nakon sprovedene termičke modifikacije: Fe₂O₃-105 (76,6%) > WRM-550 (53,5%) > WFS-550 (30,3%).



Slika 56. Karakterizacija Fe₂O₃: a) TG/DTA; b) BET; c i d) SEM/EDS; e) XRD i f) FTIR tehnikom

XRD

Potvrda kristalne strukture komercijalnog Fe(III)-oksida je dobijena prilikom istraživanja njegovog mineralnog sastava XRD tehnikom. Difraktogram dobijen tom prilikom je prikazan na slici 56d. Idealno slaganje sa JCPDS karticom 00-024-0072 (2θ=24,1; 33,1; 35,6; 39,2; 40,8; 43,5; 49,4; 54,0; 57,5; 62,4; 69,5; 71,9; 75,4 i 77,7°) dokazuje homogenu strukturu Fe₂O₃-105.

Primenom Šererove formule izračunata je veličina kristala hematita od 41,2 nm, što dodatno ističe prisutnu α -Fe₂O₃ formu (Velichkova i dr., 2013). U poređenju sa otpadnim ostacima, amorfna struktura WFS-550 se ogleda i u nemogućnosti izračunavanja veličine kristala Fe, dok su kod WRM-550 kristali veličine 26,2 nm ukazivali na prisustvo γ -Fe₂O₃.

FTIR

Površinske funkcionalne grupe su istražene primenom FTIR tehnike, a prikupljeni podaci su prikazani na slici 56e. Slično prethodnim testovima, pikovi na 3451 i 1634 cm⁻¹ predstavljaju vibracije istezanja O-H grupa adsorbovanih molekula vode na površini Fe₂O₃-105. Njihovo prisustvo je uočeno i analitičkom (sadržaj vlage) i instrumentalnom metodom (TG/DTA; slika 56a). Potencijalne organske nečistoće se povezuju sa pikom na 2923 cm⁻¹, odnosno sa vibracijama istezanja C-H veza (Nandiyanto i dr., 2019). Preostale izražene vibracije pri 1070; 579 i 481 cm⁻¹, redom potvrđuju prisustvo Fe-OH i Fe-O vibracija (Mustafa i dr., 2004), a njihovi intenziteti su u saglasnosti sa EDS i XRD analizama (slika 56c i 56d).

Ispitivanjem osobina osušenog komercijalnog Fe₂O₃-105 primećena je homogena raspodela veličine čestica, zatim njihova mezoporozna struktura sa rasprostranjenim α -Fe₂O₃ kristalima. Pretpostavka je da sa primenom ovog materijala u heterogenom oksidacionom tretmanu može doći do produkcije reaktivnih hidroksilnih radikala, čije prisustvo dovodi do degradacije ispitivane RB4 boje.

4.3.3.2. Heterogeni Fenton-proces

Poređenje efikasnosti Fe₂O₃ i Fe₂O₃-105

Pre sprovođenja optimizacije heterogenog Fenton-procesa, izvršeno je poređenje aktivnosti i stabilnosti početnog Fe₂O₃ i Fe₂O₃-105 u procesima sorpcije i oksidacije RB4 boje. Dobijeni rezultati efikasnosti obezbojavanja i sadržaja izluženog Fe su prikazani na slici 57.

Pri podešenim uslovima reakcije (slika 12), a bez dodatka oksidanta (iniciranje sorpcije RB4 boje), postignuta je niska efikasnost obezbojavanja kod oba materijala. Što je bilo očekivano, obzirom da nije sprovedena modifikacija Fe₂O₃ pri visokim temperaturama, kao u slučaju otpadnog crvenog mulja i filterskog peska. Takođe, nizak sorpcioni kapacitet je primećen u studijama sa paracetamolom i kateholom, a gde je kao adsorbent polutanata primenjen komercijalni Fe₂O₃ (Velichkova i dr., 2013; Wang i dr., 2015). U slučaju antrahinonske RB4 boje postignuto je uklanjanje od ~10%. Sadržaj izluženog Fe u ovim probama je bio ~0,71 mg/l, što se može povezati sa već predstavljanim trendovima narušene stabilnosti modifikovanih otpadnih

ostataka u procesu adsorpcije RB4 boje. Pretpostavka je da prisutan oblik površinskog $\equiv\text{Fe}_2\text{O}_3$ ne igra značajnu ulogu u sorpcionim reakcijama, već da je favorizovana njegova reakcija sa H^+ jonima (pH vrednost reakcionog medijuma je 3), što rezultuje povećanim koncentracijama izluženog Fe.

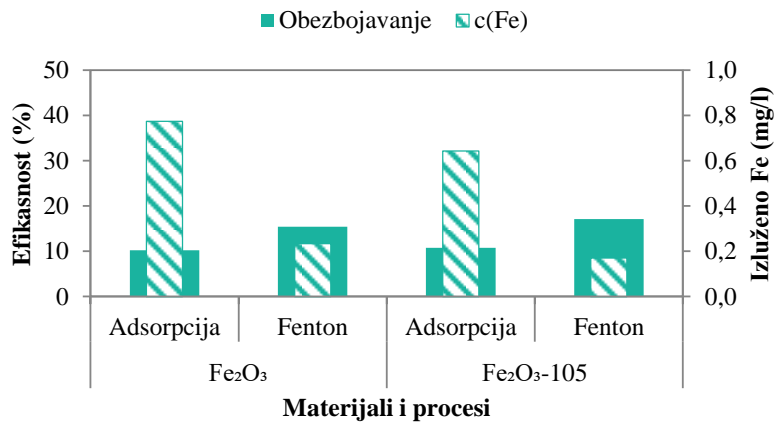
Kada je inicirana Fentonova reakcija efikasnost obezbojavanja je porasla za svega ~6% kod oba ispitivana materijala, što nije bilo očekivano. Na primer, u radu autora *Velichkova i dr., (2013)* postignuto je potpuno uklanjanje paracetamola nakon 5 h Fenton-procesa. Razlika u aktivnosti komercijalnog Fe_2O_3 se može povezati sa detektovanom gotovo 4 puta nižom specifičnom površinom u odnosu na materijale korišćene u studijama autora *Velichkova i dr., (2013)* i *Wang i dr., (2015)* (pogledati poglavlje 4.3.3.1; BET metoda). Takođe, na efikasnost procesa može uticati i struktura model polutanta. Naime u poređenju sa paracetamolom i kateholom, RB4 boja ima 4,2 i 5,8 puta veću molekulsku težinu. Stabilnost ispitivanih materijala je poboljšana, a sadržaj izluženog Fe iznosi ~0,2 mg/l.

Među otpadnim ostacima neorganskog porekla, izdvaja se WRM-550 zbog visoke aktivnosti u heterogenoj Fentonovoj reakciji (70,5% i 0,209 mg Fe/l). Dok je u slučaju WFS-550 postignuto 56,5% uklanjanja RB4 boje, što bi najverovatnije moglo biti više da je materijal pokazao bolju stabilnost u oksidacionom tretmanu (0,458 mg Fe/l i 19,33 mg Mn/l). Takođe, na površinama WRM-550, WFS-550 i Fe_2O_3 -105 su prisutni različiti oblici Fe-oksida, što sigurno utiče na njihovu aktivnost posmatranu kroz postignutu ukupnu efikasnost obezbojavanja, kao i brzine dekompozicije H_2O_2 do reaktivnih radikalskih vrsta.

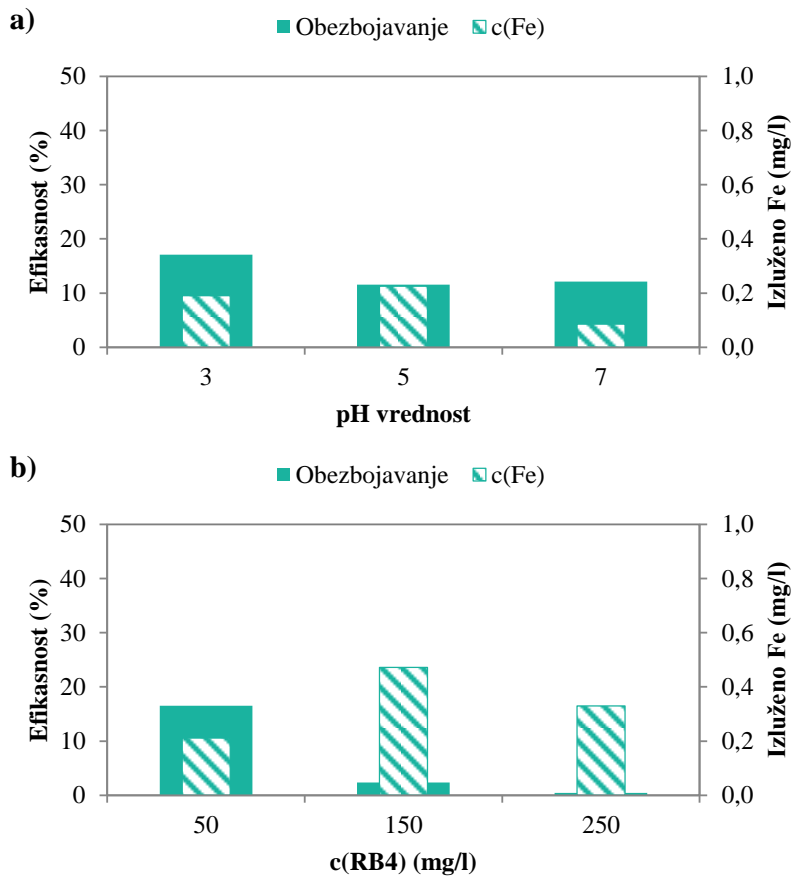
Određivanje optimalne pH vrednosti i inicijalne koncentracije RB4 boje

Rezultati prikazani na slici 58 prikazuju dalje ispitivanje aktivnosti komercijalnog Fe_2O_3 -105, koje je podrazumevalo testiranje uticaja pH vrednosti i inicijalne koncentracije polutanata na efikasnost obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje.

Iako su primenom komercijalnog Fe(III)-oksida postignute efikasnosti obezbojavanja RB4 boje <20% (slika 58a), u ovom slučaju su primećene najniže razlike sa porastom neutralnosti od svih ispitivanih materijala u ovom radu. Takođe, i sadržaj izluženog Fe je bio na zadovoljavajućem nivou sa porastom pH reakcione smeše (0,191; 0,225 i 0,086 mg/l, redom). Sasvim suprotan efekat pH vrednosti na stabilnost Fe_2O_3 je primećen u radu autora *Wang i dr., (2015)*, gde je u opsegu pH 3-8 izluženo između 3 i 4 mg/l, a kod pH 2 izluženo je čak 10 mg/l. Takođe, 5,5 mg/l je detektovano u radu autora *Velichkova i dr., (2013)*, što su povezali sa „standardnim“ izluživanjem kroz reakciju sa H^+ jonima (pH~3), ali i sa prisustvom različitih kompleksirajućih



Slika 57. Primena Fe_2O_3 i Fe_2O_3-105 u adsorpciji i Fenton-procesu



Slika 58. Uticaj: a) pH vrednosti i b) inicijalne koncentracije RB4 boje na efikasnost Fenton-procesa i stabilnost katalizatora Fe_2O_3-105

jedinjenja koji mogu nastati kao produkti degradacije i potom potpomoći narušavanje stabilnosti katalizatora.

Slika 58b prikazuje značajniji uticaj inicijalne koncentracije boje na efikasnost heterogenog Fenton-procesa katalizovanog sa Fe_2O_3 -105. 16,5% je uklonjeno pri 50 mg RB4/l, dok sa daljim povišenjem ispitivanog parametra efikasnost uklanjanja pada na 2,4 i 0,4% pri 150 i 250 mg RB4/l, redom. Pored snižene aktivnosti Fe_2O_3 -105 u datim probama je detektovan duplo viši sadržaj izluženog Fe ($\sim 0,40$ mg/l) u odnosu na najnižu inicijalnu koncentraciju RB4 boje (0,210 mg/l). Naime, u uslovima visokog opterećenja polutantom dolazi do inaktivacije katalizatora što rezultuje narušenom stabilnošću i posledično smanjenom efikasnošću oksidacionog procesa.

Iako su primenom komercijalnog Fe_2O_3 -105 i otpadnih WRM-550 i WFS-550 dobijene različite efikasnosti obezbojavanja i stabilnosti materijala, zajednička im je potencijalna produkcija reaktivnih vrsta u kiseloj sredini (pH=3) sposobnim za razgradnju RB4 boje (50 mg/l). Naime, drugačije aktivnosti ovih materijala se mogu povezati sa oblikom Fe-oksida na njihovim površinama, što su autori *Tiya-Djowe i dr., (2016)* primetili prilikom poređenja goetita (78%) i hematita (100%) tokom obezbojavanja Orange II boje Fentonu-sličnim procesom. Dalje ispitivanje doze Fentonovog reagensa (katalizator i H_2O_2) i dužine heterogene reakcije je izvršeno primenom RSM metodologije.

Optimizacija Fenton-procesa RSM metodom

Primenom CCD eksperimentalnog dizajna dobijena je matrica proba (tabela 14), pomoću koje je ispitan uticaj preostalih parametara ((A) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$, (B) $m(\text{Fe}_2\text{O}_3$ -105) i (C) vreme reakcije) na efikasnost oksidacionog tretmana. Provera značajnosti redukovano modela je sprovedena ANOVA testom (tabela 15).

Na osnovu odzivne funkcije efikasnosti obezbojavanja RB4 boje (u kodiranim vrednostima) je izvršeno predviđanje odgovora. Korišćenjem komercijalnog Fe_2O_3 -105 kao katalizatora Fentonove reakcije, a na osnovu p-vrednosti ($< 0,05$), model je značajan sa linearnim efektima (A) $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ i (B) $m(\text{Fe}_2\text{O}_3$ -105), njihovom međusobnom interakcijom (AB) i kvadratnim efektom inicijalne koncentracije H_2O_2 (A^2). Prema tome, iz modela su isključeni sledeći faktori: $(B^2)=0,1088$; $(AC)=0,3453$; $(BC)=0,6072$; $(C^2)=0,7171$ i $(C)=0,9707$. Sa ciljem statističkog poređenja dobijenih podataka, dat je uvid u koeficijent korelacije (R^2) koji u ovom slučaju iznosi zadovoljavajućih 0,8708, što znači da je redukovanim modelom opisano 87,1% varijacije efikasnosti obezbojavanja RB4 boje. Odnos između varijacije eksperimentalnih (prilagođeni $R^2=0,8364$) i modelom predviđenih rezultata

(predviđeni $R^2=0,6858$) je manji od 0,2, što ukazuje na njihovo dobro slaganje. Takođe, adekvatna preciznost od 17,42 i F vrednost od 25,28 dodatno potvrđuju značajnost modela.

Tabela 14. Matrica eksperimentalnog dizajna (CCD) sa ostvarenim i predviđenim efikasnostima obezbojavanja uz primenu Fe_2O_3-105 kao katalizatora Fenton-procesa

Standardni redosled proba	Redosled proba*	Faktor A: $c(H_2O_2)$ (mM)	Faktor B: $m(Fe_2O_3-105)$ (mg)	Faktor C: T (min)	Stvarni odgovori: Efikasnost (%)	Predviđeni odgovori: Efikasnost (%)	Rezidual
15	<u>1</u>	6,5	75	120	17,61	16,15	1,46
8	2	10,0	100	180	16,19	17,31	-1,12
16	<u>3</u>	6,5	75	120	15,34	16,15	-0,81
9	4	0,6	75	120	21,59	23,75	-2,15
4	5	10,0	100	60	15,34	17,31	-1,97
3	6	3,0	100	60	27,56	25,69	1,86
5	7	3,0	50	180	15,34	14,00	1,35
11	8	6,5	33	120	9,94	9,18	0,76
14	9	6,5	75	221	15,91	16,15	-0,24
6	10	10,0	50	180	12,50	12,43	0,07
20	<u>11</u>	6,5	75	120	15,91	16,15	-0,24
12	12	6,5	117	120	26,70	23,12	3,58
10	13	12,4	75	120	17,61	15,38	2,23
19	<u>14</u>	6,5	75	120	15,06	16,15	-1,09
2	15	10,0	50	60	11,65	12,43	-0,78
17	<u>16</u>	6,5	75	120	17,05	16,15	0,89
7	17	3,0	100	180	24,43	25,69	-1,26
13	18	6,5	75	19	15,06	16,15	-1,09
1	19	3,0	50	60	15,63	14,00	1,63
18	<u>20</u>	6,5	75	120	13,07	16,15	-3,08

*1 – faktorska proba, 1 – centralna proba i **1** – zvezda proba CCD dizajna

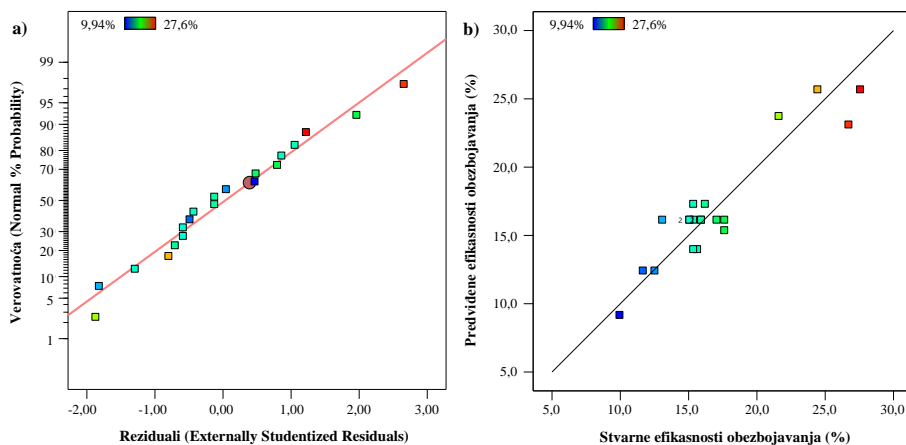
Dijagnostički grafici analize varijanse predstavljaju grafičku potvrdu prikupljenih podataka (tabela 15). Na slici 59a, dijagram normalne raspodele reziduala (ostataka) ukazuje na željenu distribuciju reziduala koji prate pravu liniju. Sa druge strane, slika 59b predstavlja odnos stvarnih i modelom predviđenih efikasnosti obezbojavanja RB4 boje, gde je primećeno nisko rasipanje rezultata uzrokovano podacima koji nisu dobro predviđeni redukovanim modelom (12,9%). Na osnovu prikazane statističke obrade

podataka, zaključuje se da odabrani model može biti primenjen u daljim ispitivanjima optimalnih uslova heterogenog Fenton-procesa katalizovanog komercijalnim Fe₂O₃-105.

Tabela 15. Rezultati ANOVA testa, statističko poređenje modela i odzivna funkcija efikasnosti obezbojavanja RB4 boje (u kodiranim vrednostima)

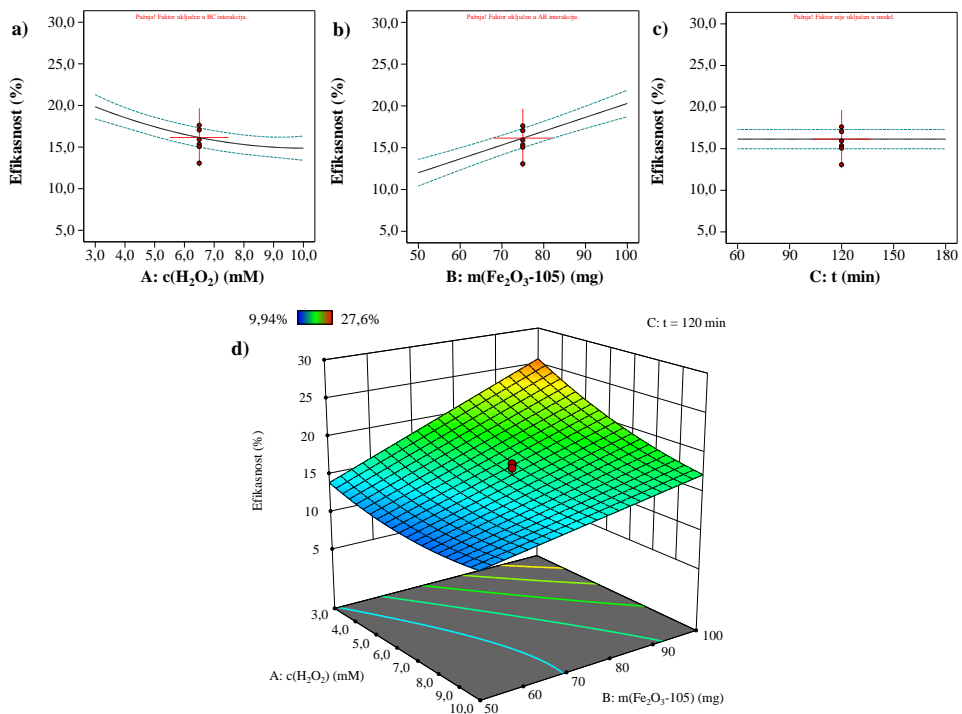
	Suma kvadrata odstupanja	Stepeni slobode	Srednja vrednost kvadrata	F vrednost	p-vrednost	
Model	363,6	4	90,91	25,28	< 0,0001	značajan
A	84,46	1	84,46	23,49	0,0002	
B	234,6	1	234,6	65,23	< 0,0001	značajan
AB	23,24	1	23,24	6,46	0,0225	
A ²	21,36	1	21,36	5,94	0,0277	
Ostatak	53,94	15	3,600			
Nedostatak modela	40,96	10	4,100	1,58	0,3209	nije značajan
Greška	12,98	5	2,600			
Ukupno	417,6	19				
Standardna devijacija		1,900		R ²		0,8708
Srednja vrednost odgovora (%)		16,97		Prilagođeni R ²		0,8364
Koeficijent varijacije (%)		11,17		Predviđeni R ²		0,6858
				Adekvatna preciznost		17,42

$$\text{Efikasnost obezbojavanja (\%)} = 16,15 - 2,49 A + 4,14 B - 1,7 AB + 1,21 A^2$$



Slika 59. Dijagnostički grafici: a) distribucija normalne raspodele i b) odnos stvarnih i modelom predviđenih efikasnosti obezbojavanja

Zasebni uticaji tri nezavisne varijable na efikasnost obezbojavanja RB4 boje, zajedno sa 3D grafikom međusobne interakcije između A i B faktora su prikazani na slici 60. Prikazani trendovi i zakrivljenje odzivne površine su u korelaciji sa funkcijom redukovanog modela (tabela 15). Naime, negativan predznak faktora A (inicijalne koncentracije oksidanta) ukazuje na smanjenje efikasnosti heterogenog Fenton-procesa sa porastom dodatog H_2O_2 (slika 60a). Suprotan, pozitivan efekat ima povišenje doze katalizatora Fe_2O_3-105 na praćeni odgovor (slika 60b). Kako je faktor vremena reakcije isključen iz modela (zbog razlike $<1\%$ kod zvezda proba 9 i 19, tabela 14), njegov uticaj na slici 60c nije detektovan. Dvofaktorske interakcije u koje je uključen faktor C su predstavljene u prilogu rada (slika P-23). Poređenjem sa prethodno ispitanim materijalima, primećuje se da samo u slučaju Fe_2O_3-105 vreme reakcije igra zanemarljivu ulogu. Što može ukazivati na neophodnost povišenja doze Fentonovog reagensa, kako bi se i uticaj vremena istakao. Pretpostavka je da bi tada došlo i do rasta efikasnosti obezbojavanja RB4 boje, obzirom da u ispitivanim uslovima nije prelazila 30% (tabela 14).



Slika 60. Dijagrami interakcija: a) $c(H_2O_2)$, b) $m(Fe_2O_3-105)$, c) t (reakcije) i d) međusobne interakcije A i B faktora

Određivanje optimalnog odnosa Fentonovog reagensa je važno sa stanovišta optimizacije finalnog odgovora. U slučaju Fe_2O_3-105 i H_2O_2 (slika 60d), pri visokoj dozi katalizatora i niskoj inicijalnoj koncentraciji oksidanta proizvode

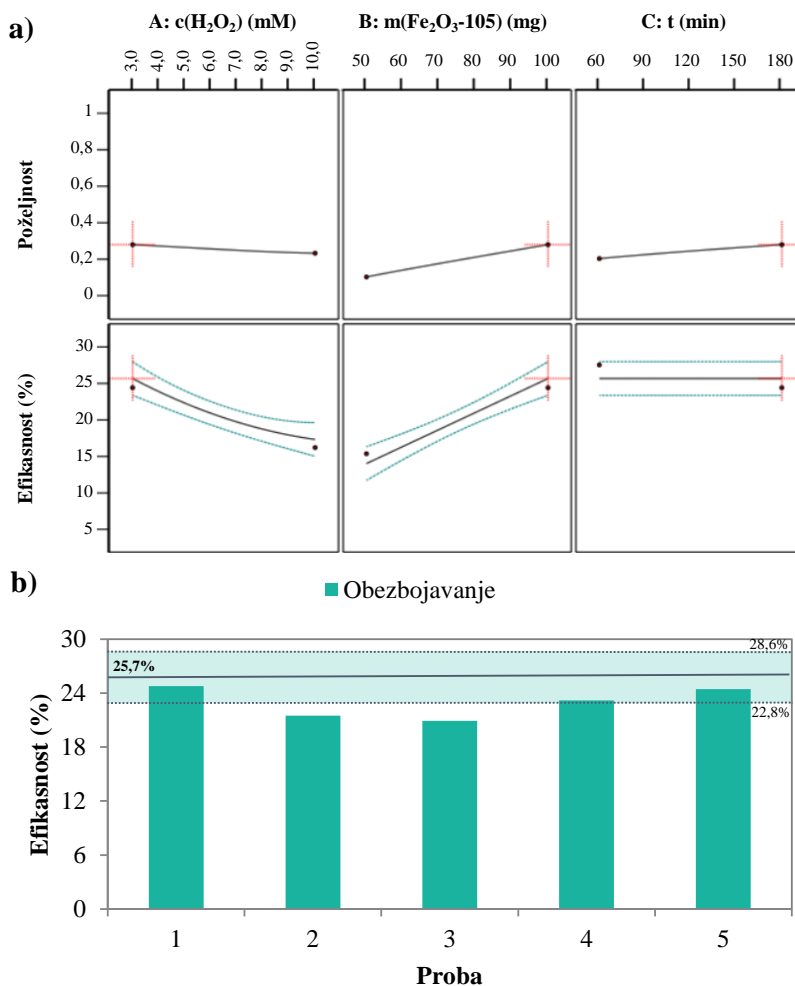
se više reaktivnih vrsta, pomoću kojih je degradirano ~26% prisutne RB4 boje u vodenom rastvoru. Primenom komercijalnog materijala su postignute generalno niske efikasnosti obezbojavanja, na osnovu čega se može pretpostaviti da je redukcija Fe^{3+} u Fe^{2+} , na površini Fe_2O_3 -105, spora i nedovoljno efikasna. Dodatan uticaj može biti i tip polutanta, kao i osnovne karakteristike istog (visoka molarna težina, reaktivnost/naelektrisanje, produkti degradacije, itd).

No, RSM metodologija je primenjena sa ciljem pronalaska uslova reakcije pri kojima se postiže visoko obezbojavanje RB4 boje. Sproveden je test poželjnosti, a rezultati su prikazani na slici 61a. Redukovanim modelom su izdvojeni sledeći uslovi reakcije: $[\text{H}_2\text{O}_2]=3$ mM, $m(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}105)=100$ mg, $t=180$ min, a predviđena efikasnost procesa iznosi 25,7%. Funkcija poželjnosti za date uslove je iznosila 0,1749, što predstavlja najnižu vrednost među svim ispitivanim materijalima. Naime, do ovakvog rezultata je dovela velika razlika između maksimalne eksperimentalne (27,6%, tabela 14) i optimizacijom zadate (100%) efikasnosti obezbojavanja. Interval predviđanja, sa nivoom poverenja od 95%, je bio u opsegu od 22,8 do 28,6%. Dalje, urađeno je 5 verifikacionih testova modela (slika 61b), gde je dobijena srednja vrednost bliža donjoj granici (22,5%). Efikasnosti su bile u opsegu od 20,9 do 24,8%, a standardna devijacija od 1,7% ukazuje na njihovo dobro slaganje. U daljim ispitivanjima degradacije RB4 boje, primenjeni su predloženi optimalni uslovi.

4.3.3.3. Evaluacija degradacije RB4 boje

Praćenje kinetike obezbojavanja i degradacije RB4 boje primenom Fe_2O_3 -105 u heterogenom Fenton procesu je izvršeno u vremenskom periodu od 5 do 180 min. Optimalni uslovi reakcije (RSM) su bili: $[\text{H}_2\text{O}_2]=3$ mM, $m(\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}105)=100$ mg, $t=180$ min, a rezultati efikasnosti obezbojavanja (Fenton-proces i sorpcija), mineralizacija RB4 boje, zahvatanje $\cdot\text{OH}$ radikala (test sa metanolom) i inhibicija rasta *V. fischeri* bakterija su prikazani na slici 62.

Aktivnost primenjenog katalizatora Fe_2O_3 -105 u Fentonovom procesu ima sporo rastući trend, gde je za 180 min reakcije efikasnost obezbojavanja RB4 boje porasla za svega 6,7% (od 17,7 do 24,4%; slika 62a). Mineralizacija prati % uklonjene boje, a maksimalna vrednost uklonjenog sadržaja TOC-a u 180 min reakcije iznosi 28,1%. Na osnovu generalno niskih vrednosti obezbojavanja, dobijen stepen mineralizacije boje je bio očekivan. Smatra se da do niskih efikasnosti Fentonove reakcije, koja se odvija na površini Fe_2O_3 -105, dolazi zbog kompleksne strukture model polutanta, ali i zbog

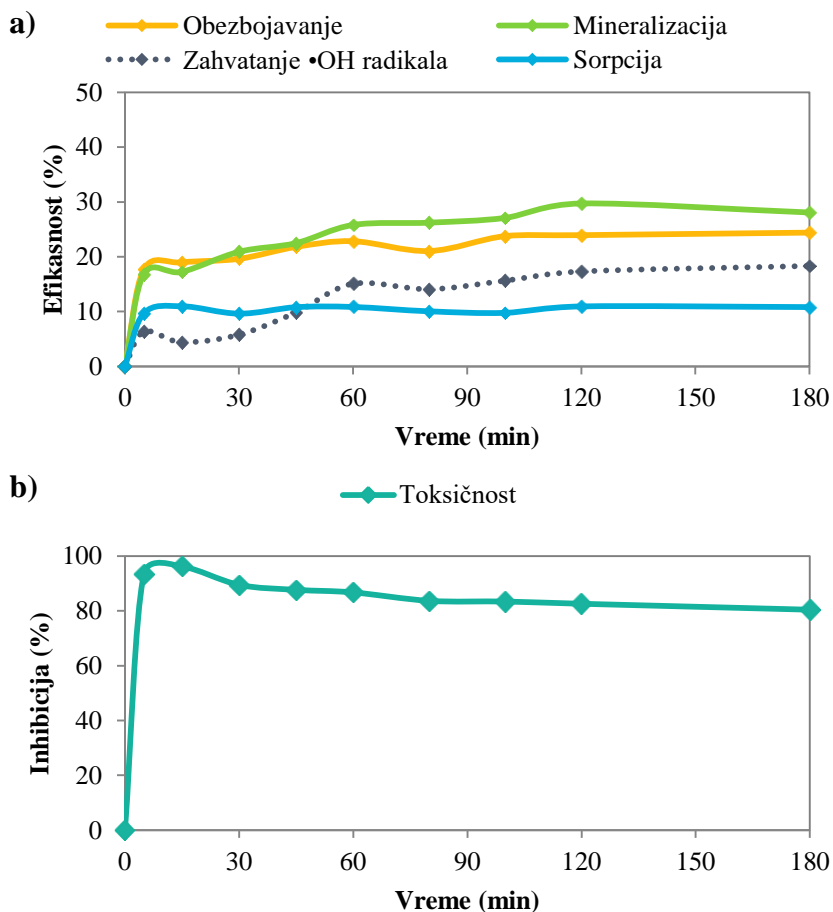


Slika 61. RSM: a) Optimizacija obezbojavanja RB4 boje i b) verifikacija predloženog modela

detektovane najmanje specifične površine (slika 56b) među svim korišćenim materijalima.

Pored oksidacije, ispitan je i uticaj sorpcije RB4 boje pri upotrebi komercijalnog $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-105}$ (slika 62a). Smatra se da je u primenjenim odnosima materijala i polutanta, dodata doza Fe(III)-oksida mala, jer je sorpcijom uklonjeno svega 10,8% RB4 boje na kraju ispitivanog vremenskog intervala. Nakon 30 min njihove reakcije u vodeni rastvor je izluženo 0,644 mg Fe/l. Da bi se ispitaio uticaj homogene Fentonove reakcije u rastvor nakon sorpcije dodato je 3 mM H_2O_2 . Postignuto je smanjenje obojenosti rastvora od 3,86%. U poređenju sa impregnisanom komercijalnom glinom (3-FeB-US: 0,417 mg Fe/l; 4,96%), udeo homogene reakcije je nešto niži iako je u slučaju

Fe₂O₃-105 primećen viši stepen izluženog Fe. Iako obe koncentracije izluženog Fe nisu dovoljno visoke da bi udeo homogenog Fenton-procesa bio značajniji, do razlike u efikasnosti obezbojavanja može dovesti oksidaciono stanje Fe u vodenoj sredini. Naime, u smislu brzine homogene Fentonove reakcije Fe²⁺ je superiorniji u odnosu na Fe³⁺ (Bello i dr., 2019; Zhu i dr., 2019), a pretpostavka na osnovu sastava komercijalnog Fe₂O₃-105 je da će u rastvoru pretežno biti prisutno Fe(III). Od dodatnih uticaja na Fenton-proces, ispitan je i učinak reakcije oksidanta (3 mM) na obezbojavanje RB4 boje. Kao i kod prethodno opisanih katalizatora (3-FeWSH-US i WRM-550) primećen je nizak stepen efikasnosti (3,03%).



Slika 62. Ispitivanje: a) kinetike uklanjanja RB4 boje (sorpcija, Fenton proces i mineralizacija) i zahvatanje •OH radikala, kao i b) inhibitornog efekta reakcionih intermedijera na *V. fischeri* bakterije

Dodatno, formiranje •OH radikala tokom heterogenog Fenton-procesa je ispitano testom zahvatanja istih reakcijom sa metanolom (slika 62a). Nakon

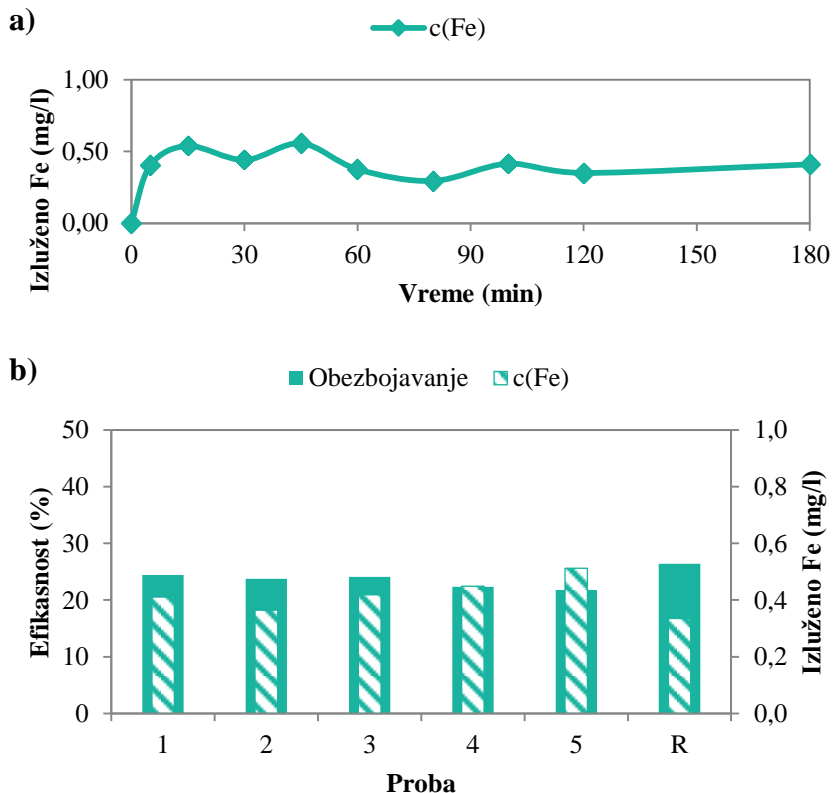
30 min % obezbojenja raste i ustaljuje se na 18,3% (180 min). U datom reakcionom sistemu smatra se da prvo dolazi do sorpcije metanola na površini Fe_2O_3 -105, što uzrokuje niže vrednosti u poređenju sa testom sorpcije boje, dok sa produžetkom reakcije nastaju nove radikalske vrste povezane sa primenjenim hvatačem (Schneider i dr., 2020). Sa ciljem dodatne potvrde prisustva $\cdot\text{OH}$ radikala sprovedena je detekcija kapaciteta zahvatanja hidroksilnih radikala (RSC% test). Nakon 30 min heterogene Fentonove reakcije katalizovane komercijalnim Fe_2O_3 -105 primećeno je 72,5% zahvaćenih radikala, što potvrđuje njihov nastanak u ispitivanom reakcionom medijumu.

Takođe, radi utvrđivanja dodatne efikasnosti procesa, test toksičnosti na *V. fischeri* bakterijama je izvršen kod svih tačaka kinetike (slika 62b). Da do produkcije reaktivnih vrsta dolazi ukazuje visok % inhibicije rasta marinske bakterije već u 5 i 15 min (93,5 i 96,2%, redom). Obzirom da je primenom Fe_2O_3 -105 postignut najniži stepen obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje, moglo se pretpostaviti da toksičnost finalnog rastvora neće biti niska. Naime, u 180 min detektovana inhibicija je iznosila 80,4%, što predstavlja toksičan efluent. Za razliku od otpadnog WFS-550, u ovom slučaju nije dokazana narušena stabilnost materijala, te se ovako visoka toksičnost može povezati isključivo sa delimičnom razgradnjom molekula antrahinonske boje. Nastali intermedijeri utiču na povećanje % inhibicije rasta *V. fischeri* bakterija u odnosu na početni rastvor boje (57,9%).

4.3.3.4. Ponovna upotreba Fe_2O_3 -105

Na slici 63a su prikazani rezultati istraživanja stabilnosti komercijalnog Fe_2O_3 -105 tokom 180 min heterogene Fentonove reakcije. Primećuje se blaga varijacija u koncentracijama izluženog Fe u odnosu na srednju vrednost svih proba (0,42 mg/l). Date vrednosti su značajno niže u poređenju sa drugim studijama (>5 mg/l), u kojima je primenjen komercijalni Fe(III)-oksid, a nakon Fenton-procesa degradacije organskih polutanata (Velichkova i dr., 2013; Wang i dr., 2015).

Ispitivanjem mogućnosti ponovne upotrebe Fe_2O_3 -105 (slika 63b) primećuje se nizak pad efikasnosti obezbojavanja (~2,6%) sa povećanjem broja primena u heterogenom Fenton-procesu. Sa druge strane, javlja se porast izluženog Fe u vodeni rastvor (0,512 mg/l). Nakon sprovedene regeneracije katalizatora povećava se stabilnost i aktivnost Fe_2O_3 -105 (26,4% i 0,335 mg/l; proba R, slika 63b). Prikazani rezultati primene komercijalno dostupnog Fe(III)-oksida govore o njegovoj ograničenoj primeni u oksidacionom tretmanu otpadnih voda tekstilne industrije. Postoji mogućnost povećanja efikasnosti ukoliko bi se uklanjali molekuli manjih molekulske mase.



* **R** – Proba heterogenog Fenton procesa nakon regeneracije $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-105}$

Slika 63. a) Stabilnost $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-105}$ i b) ponovna upotreba katalizatora pri optimalnim uslovima Fentonove reakcije

Potencijal katalitičke primene $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-105}$ u heterogenom Fenton-procesu obezbojavanja RB4 boje je ispitan kroz različite eksperimentalne segmente, iz koji proističu sledeći zaključci:

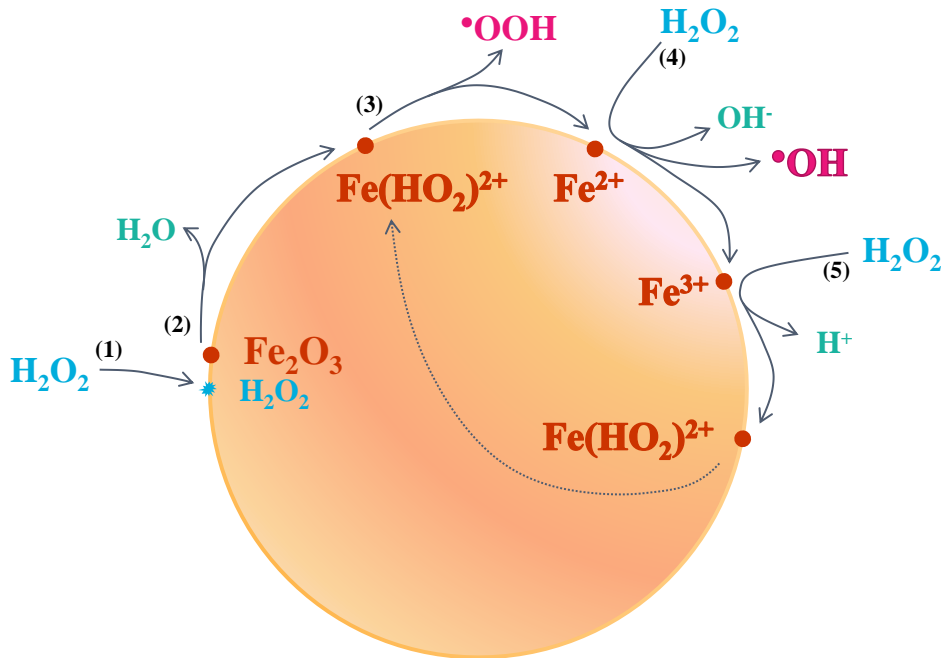
- Komercijalno dostupni Fe(III) -oksid je sačinjen od velikog broja sitnih čestica, homogene strukture, sa najvišim težinskim udelom Fe od svih ispitivanih materijala. Neposredno pre primene u oksidacionom tretmanu izvršeno je njegovo sušenje, radi uklanjanja vlage.
- U literaturi su pronađeni primeri uspešne degradacije organskih polutanata, što u tretmanu antrahinonske, reaktivne boje nije bio slučaj. U sorpcionim testovima uklonjeno je ~11% RB4 boje, dok je obezbojavanje rastvora nakon heterogenog Fenton-procesa poraslo na ~18%.
- Daljim ispitivanjem uticaja procesnih parametara na ishod tretmana, utvrđeni su sledeći optimalni uslovi reakcije: 3 mM H_2O_2 , 100 mg

Fe₂O₃-105 i 180 min, pri konstantnim pH 3, 50 mg RB4/l i sobnoj temperaturi. U datim uslovima postignuto je obezbojavanje 24,4% RB4 boje sa niskim stepenom izluživanja Fe (0,410 mg/l), a nastali produkti degradacije boje su uzrokovali visoku toksičnost finalnog efluenta (80,4%).

4.4. Mehanizam degradacije RB4 boje

Na osnovu do sada prikazanih rezultata mineralizacije ispitivane tekstilne boje, ali i toksičnosti efluenta nakon heterogenog Fenton-procesa (indirektnog pokazatelja degradacije), zaključuje se da $\cdot\text{OH}$ radikali (u manjoj ili većoj meri) dovode do oksidacije polutanta. Obzirom da je udeo homogene Fentonove reakcije nizak (<15%), u daljem tekstu će biti reči o reakcijama koje se odvijaju na površini ispitivanih katalizatora, ali i o analizi nastalih degradacionih intermedijera.

Za početak, jednostavan šematski prikaz heterogenog Fenton-procesa (kroz 5 reakcija) je dat na slici 64. Kod materijala korišćenih u ovoj disertaciji je karakteristično prisustvo kristala hematita, koji kroz seriju reakcija sa H_2O_2 rezultuju nastankom različitih reaktivnih vrsta sposobnih za degradaciju RB4 boje. Na prvom mestu dolazi do adsorpcije molekula oksidanta i interakcije sa hematitom ($\equiv\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O}_2)_s$), tada uz prenos naelektrisanja (sa liganda na metal) nastaje kompleks prelaznog oksidacionog stanja ($\equiv\text{Fe}(\text{HO}_2)^{2+}$) (reakcije 1 i 2). Dati kompleks potom disocira, što rezultuje formiranjem hidroperoksilnog radikala i redukovanog $\equiv\text{Fe}^{2+}$. Poznata je reakcija inicijacije Fenton-procesa ($\text{H}_2\text{O}_2 + \equiv\text{Fe}^{2+}$, reakcija 4), gde nastaju dva značajna produkta – oksidovano $\equiv\text{Fe}^{3+}$ i željeni hidroksilni radikali. Mehanizam tretmana se



Slika 64. Pojednostavljen mehanizam heterogenog Fenton-procesa iniciranog prisutnim kristalima hematita

dalje nastavlja reakcijom 5, uz ponovni nastanak Fe(II,III)-kompleksa, što ukazuje na ciklične promene u oksidacionom stanju Fe kojim se obezbeđuje kontinuirano odvijanje heterogenog Fenton-procesa (Zhao i dr., 2018a; Zhu i dr., 2019; Hassan i Hameed, 2020; Thomas i dr., 2021; Wang i Tang, 2021). Naravno, pored šemom prikazanih reakcija, a u okviru poglavlja 2.2.1. (tabela 2), dat je uvid i u ostale moguće inicirajuće i limitirajuće reakcije koje se u ovim uslovima, takođe, mogu odvijati. Tretmanom produkovani $\cdot\text{OOH}$ i $\cdot\text{OH}$ radikali stupaju u reakciju sa molekulima polutanta, koji se mogu nalaziti bilo u vodenoj fazi ili adsorbovani na površini katalizatora, gde se kao prvi rezultat javlja obezbojenje plavog rastvora RB4 boje.

Sa time u vezi je i nastanak različitih degradacionih nusprodukata, čije prisustvo je detektovano kvalitativnom GC-MS analizom. Tabela 16 predstavlja detaljnu listu organskih jedinjenja zaostalih nakon optimizovanog heterogenog Fenton-procesa kod svih ispitivanih katalizatora, uz analizu i početnog rastvora RB4 boje. Primećuje se prisustvo različitih organskih jedinjenja, a među njima je deset posebno obeleženo, jer se smatra da direktno potiču od ispitivane boje. Mehanizam degradacije polutanta, je prikazan na slici 65, a započinje oksidativnim napadom $\cdot\text{OH}$ radikala na prisutne N-H veze u molekulu, gde dolazi do oslobađanja i degradacije karakteristične hromofore (D1; 9,10-antracendion). Prisutni benzenovi prstenovi se dalje cepaju i proizvode ftalate, cikloheksane, zatim fenole, karboksilne kiseline i alkohole (Stupar i dr., 2020). Drugi, vezivni (u smislu reaktivnosti ka tekstilu) deo molekula RB4 boje se pod uticajem $\cdot\text{OH}$ radikala razlaže na organska jedinjenja sa prisutnim azotom (D6-D9) i hlorom (D10). Potom se oksidacija intermedijera nastavlja sve do formiranja alifatičnih jedinjenja (ugljovodonika, alkohola), ali i finalnih produkata (neorganskih soli, ugljen-dioksida i vode). Sličan put degradacije molekula RB4 boje je primećen u pojedinim studijama (Carniero i dr., 2005; Gözmen i dr., 2009; Neti i Misra, 2012; Verma i dr., 2012; Bečelić Tomin i dr., 2017; Alam i dr., 2021).

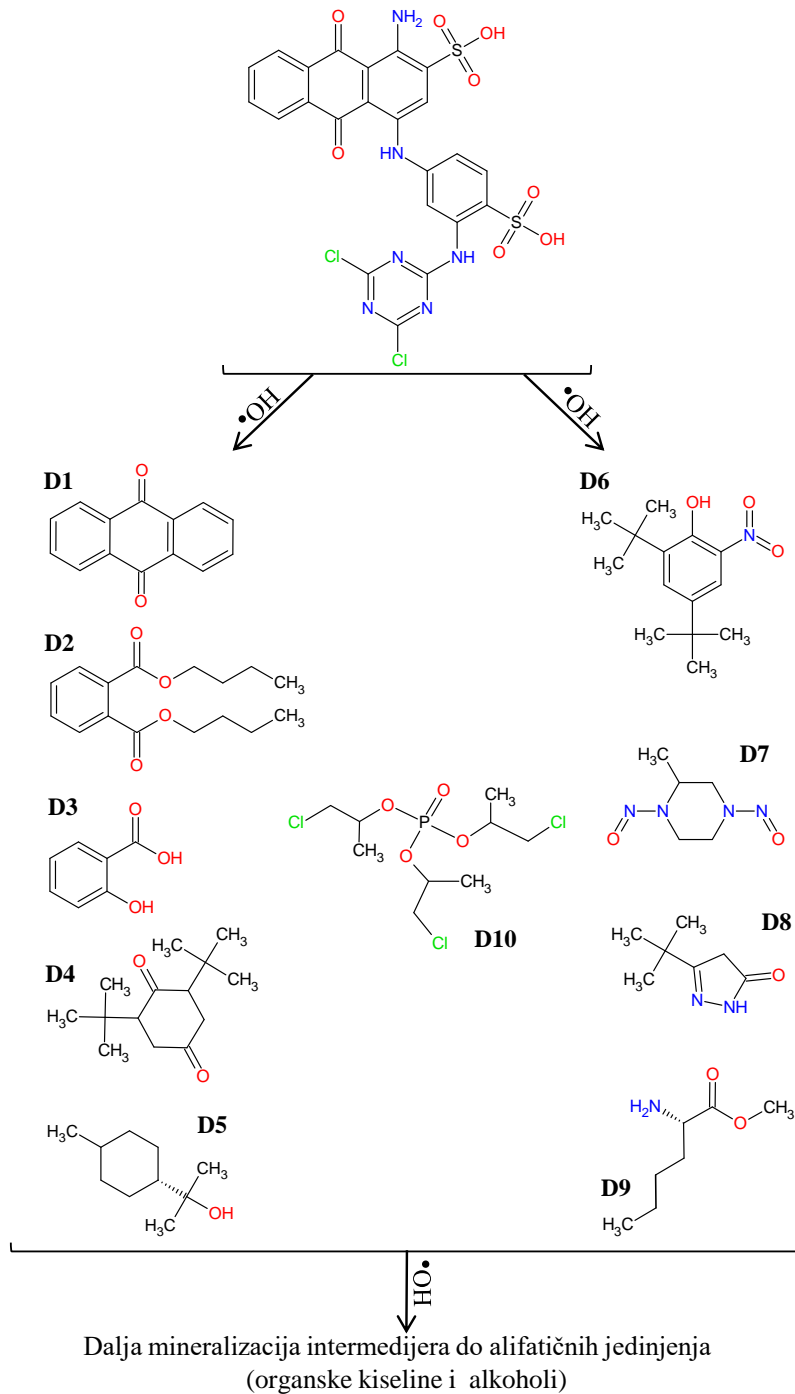
Tabela 16. Lista degradacionih produkata dobijenih primenom GC-MS tehnike

CAS broj	D*	Naziv jedinjenja	RB4	3-FeWSH-US	3-FeWPS-US	3-FeB-US	WRM-550	WFS-550	Fe ₂ O ₃ -105
21754552	9	Metil estar L-norleucina					+		
55556940	7	1,4-dinitrozo-2-metil-piperazin		+					
91203		Naftalen				+			
0		N-metoksikarbomil-heptadecil estar L-prolina		+					
98555	5	α,α4-trimetil-3-cikloheksan-1-metanol				+			
122996		2-fenoksi-etanol				+			
29211685	8	3-tert-butil-2-pirazolin-5-on				+			
69727	3	Salicilna kiselina	+						
112538		1-dodekanoal	+						
112425		1-undekanoal				+			
719222	4	2,6-bis(1,1-dimetiletil)-2,5-cikloheksadien-1,4-dion		+					
96764		2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenol	+			+			+
90437		o-hidroksibifenil							
36653824		1-heksadekanol				+			+
34303816		(Z)-3-heksadecen	+			+			+
20039945	6	2,4-di-t-butil-6-nitro-fenol				+			+
139540220		(1,3-ditian-2-ilmetil)-metil estar karbaminske kiseline						+	
13674845	10	Tri(1-hloro-2-propil)-fosfat	+			+			+
112925		1-oktadekanol	+						+

Tabela 22. Nastavak

CAS broj	D*	Naziv jedinjenja	RB4	3-FeWSH-US	3-FeWPS-US	3-FeB-US	WRM-550	WFS-550	Fe ₂ O ₃ -105
84695		Bis-(2-metilpropil) estar 1,2-benzendikarboksilne kiseline	+	+	+	+	+	+	+
82304663		7,9-di-tert-butil-1- oksaspiro(4,5)deka-6,9- dien-2,8-dion	+	+	+	+	+	+	+
84742	2	Dibutil ftalat	+	+	+	+	+	+	+
57103		n-heksadekanska kiselina		+					
84651	1	9,10-antracendion	+						
1000309244		Alil-heksadecil estar				+			
129000		oksalne kiseline		+			+		+
112629		Piren		+					
112801		(Z)-metil estar 9- oktadecenoične kiseline		+					
		Oleična kiselina		+			+	+	
1235741		[1R-(1.α.,4a.β.,10a.α.)]- 1,2,3,4,4a,9,10,10a- oktahidro-1,4a-dimetil-7- (1-metiletil)-metil estar				+	+	+	+
		1-fenantrenkarboksilne kiseline							
581317		7-metoksi-6-(3-metil-2- butenil)-2H-1- benzopiran-2-on	+	+					
117817		Bis-(2-etilheksil)-ftalat	+	+	+	+	+	+	+
4376209		Mono(2-etilheksil) estar 1,2-benzendikarboksilne kiseline		+	+	+	+	+	+

*D – Degradacioni produkti čije su strukture prikazane u sklopu predložanog mehanizma oksidacije RB4 boje



Slika 65. Predloženi mehanizam degradacije RB4 boje heterogenim Fenton-procesom

4.5. Poređenje mogućnosti primene industrijskih otpadnih ostataka u tretmanu obojenog rastvora RB4 boje

Radi sagledavanja postignutih rezultata tokom odabranih procesa, ali i poređenja aktivnosti pripremljenih materijala, u tabeli 17 su prikazani sumirani, relevantni podaci. Naime, u prvom delu tabele su dati operativni uslovi sorpcije i oksidacije RB4 boje heterogenim Fenton-procesom, a zatim slede rezultati izvedeni tokom primene materijala u ovim procesima (aktivnost, stabilnost i toksičnost).

Ispitivanje aktivnosti sirovih otpadnih ostataka u procesima sorpcije i oksidacije RB4 boje je izvršeno sa ciljem sagledavanja njihove potencijalne valorizacije. Takođe, ranije prikazane razlike u njihovim strukturama (sojine ljuspice – poglavlje 4.2.1.2; papirni mulj – 4.2.2.2; crveni mulj – 4.3.1.1; filterski pesak – 4.3.2.1) predstavljaju polaznu osnovu za određivanje uslova efikasnog tretmana i potencijala materijala u obezbojavanju reaktivne, antrahinonske boje. Naime, alkalna površina otpadnog papirnog mulja rezultuje elektostatičkim odbijanjem molekula RB4 boje, te je njegova aktivnost bila niska (<3%). Umereno uklanjanje, u oba tretmana, je postignuto primenom strukturno različitih otpadnih sojinih ljuspica i filterskog peska (~53%). Prema tome, može se predložiti njihovo dalje ispitivanje u procesu adsorpcije uz varijaciju ključnih parametara (koncentracije polutanta, doze sorbenta i reakcionog vremena). Značajan potencijal u oksidacionom tretmanu je primećen prilikom ispitivanja otpadnog crvenog mulja, gde je efikasnost obezbojavanja porasla sa ~28% (sorpcija) na ~57%. Ovakvom rezultatu doprinosi najviši udeo prisutnog Fe na površini materijala u poređenju sa ostalim otpadnim ostacima. U pogledu sadržaja izluženog Fe, predstavnici neorganskih otpadnih materijala (WFS i WRM) su imali blago narušenu stabilnost, gde koncentracija aktivnog metala u vodenom rastvoru nije prelazila 0,5 mg Fe/l.

Sa ciljem poboljšanja performansi odabranih industrijskih ostataka izvršene su hemijska i fizička modifikacija. Generalno posmatrajući, uspešno je sprovedena ultrazvukom unapređena impregnacija otpadnih sojinih ljuspica i papirnog mulja. Dobijeni su mezoporozni materijali, povećane specifične površine i sadržaja Fe, koji je u obliku kristala hematita bio prisutan na njihovim površinama. Primećena je umerena sorpciona aktivnost, uz značajno povećanje efikasnosti obezbojavanja sa iniciranjem heterogene Fentonove reakcije (85,7 i 96,7%, redom). Takođe, postignut je zadovoljavajuć nivo mineralizacije molekula RB4 boje (~66%), što je svakako doprinelo niskoj toksičnosti finalnog efluenta (~20%). U pogledu stabilnosti materijala, impregnisani WPS se pokazao superiornim u odnosu na sve ispitivane

Tabela 17. Poređenje operativnih uslova i katalitičke aktivnosti ispitivanih industrijskih otpadnih ostataka

Operativni uslovi	Inicijalna koncentracija RB4 boje (mg/l)	Inicijalna pH vrednost	Primenjena doza ^a (mg)	Inicijalna koncentracija H ₂ O ₂ (mM)	Reakciono vreme (min)
WSH				10,0	180
3-FeWSH-US				3,00	180
WPS				10,0	180
3-FeWPS-US	50	3	100	3,57	150
WRM				10,0	180
WRM-550				3,00	180
WFS				10,0	180
WFS-550				10,0	180

Katalitička aktivnost	% uklonjene boje			Stabilnost materijala (mg Fe/l)	Toksičnost efluenta (%)
	Obezbojavanje	Fenton-proces	Mineralizacija ^b		
Materijali	Sorpcija				
WSH	55,4	55,7	- ^c	0,019	-
3-FeWSH-US	49,3	85,7	66,8	0,132	22,4
WPS	1,65	2,75	-	0,104	-
3-FeWPS-US	68,5	96,7	66,3	0,002	17,4
WRM	28,4	56,7	-	0,424	-
WRM-550	47,9	90,1	51,3	0,217 2,903 ^d	34,5
WFS	54,8	47,4	-	0,364	-
WFS-550	53,1	57,3	46,1	0,519 19,36 ^e	73,1

^a – Primenjena doza materijala u testovima sorpcije i heterogenog Fenton procesa;

^b – Mineralizacija RB4 boje nakon heterogenog Fenton-procesa;

^c – Parametar nije praćen;

^d – Izluživanje Al (mg Al/l);

^e – Izluživanje Mn (mg Mn/l).

materijale zbog detektovanih izrazito niskih koncentracija izluženog Fe. Dodatno, sa njegovom primenom u heterogenom Fenton-procesu visoka efikasnost je postignuta uz nisku inicijalnu koncentraciju oksidanta, kao i kraće vreme reakcije. Sa druge strane, ispitivanjem mogućnosti ponovne upotrebe impregniranih otpadnih materijala primećen je blag pad efikasnosti, a da bi se katalizatori mogli više puta koristiti u istoj svrsi sprovedena je njihova uspešna regeneracija.

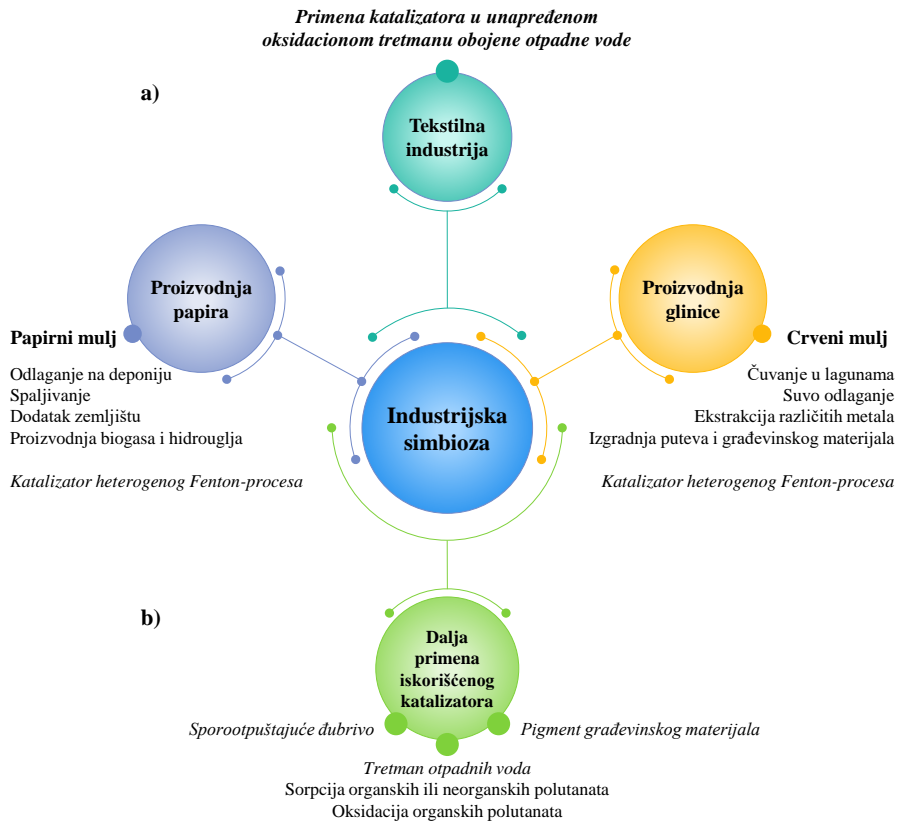
Obzirom da su otpadni crveni mulj i filterski pesak imali određeni udeo Fe na svojim površinama, nije bilo potrebe za hemijskom modifikacijom, te je sproveden termički tretman. Izvršena je kalcinacija pri temperaturi od 550°C radi produkcije mezoporozne strukture, ali i aktivnih Fe-oksida. Primenom

crvenog mulja u heterogenom Fenton-procesu postignut je visok stepen obezbojavanja RB4 boje, dok je pored niskog sadržaja izluženog Fe u vodenom rastvoru detektovano i prisustvo Al, čija koncentracija je bila bliska maksimalnim dozvoljenim graničnim vrednostima. Verovatno je to bio uticaj koji je uslovio povećanje toksičnosti efluenta (~35%, umerena inhibicija rasta *Vibrio fischeri* bakterija). Sa druge strane, otpadni filterski pesak se izdvaja po dominantnom prisustvu Mn u odnosu na Fe, što je uzrokovalo njegovu amorfnu strukturu i značajniju sorpcionu aktivnost. Takođe, visoka koncentracija izluženog Mn je primećena nakon oksidacionog tretmana, doprinoseći tako sekundarnom zagađenju. Kako njegovom primenom nije postignuta značajna degradacija (mineralizacija) molekula RB4 boje, visok stepen toksičnosti finalnog efluenta (73%) nije začuđujući. Prilikom ispitivanja ponovne upotrebe ovih materijala primećeno je narušavanje aktivnosti i stabilnosti istih, a naknadnom regeneracijom katalizatora smanjeno je izluživanje aktivnih jona. Dakle, može se zaključiti da među ispitivanim neorganskim otpadnim ostacima filterski pesak ne predstavlja pogodnu podlogu za odvijanje Fentonove reakcije, dok crveni mulj ima značajan potencijal u katalitičkim procesima, uz napomenu neophodnosti daljih istraživanja radi pronalaska odgovarajućih uslova bezbedne i efikasne buduće upotrebe.

4.5.1. Predlog dalje primene industrijskih otpadnih ostataka

Poznato je da se industrijska ekologija zasniva na posmatranju celokupnog (eko)sistema, radi optimizacije ciklusa materijala (od sirovine, gotovog materijala, komponente, proizvoda, zastarelog proizvoda i njegovog konačnog odlaganja) (*Lacy i Ruthqvist, 2015; Campbell-Johnston i dr., 2020*). Sa time u vezi je i istraživanje sprovedeno u okviru ove disertacije. Naime, primenom industrijskog nusprodukta ili otpadnog ostatka u oksidacionom tretmanu, isti tada postaje resurs, odnosno dobija novu svrhu/dodatu vrednost. Time se podstiče kaskadiranje materijala, kao jednog od principa cirkularne ekonomije (*Niu i dr., 2021*). Sledeći zaključke prethodnog poglavlja, izdvojeni su otpadni papirni mulj (3-FeWPS-US) i crveni mulj (WRM-550), na osnovu zadovoljavajuće aktivnosti i stabilnosti. Stoga, slika 66 predstavlja jednostavan šematski prikaz potencijalne industrijske simbioze na primeru odabranih industrija.

Iako su zapremine ovih otpadnih ostataka velike, njihovi proizvodni putevi i prakse upravljanja se značajno razlikuju. Na primer, otpadni papirni mulj se isušuje, a zatim odlaže na deponiju ili spaljuje u incineratoru (*Likon i Trebše, 2012; Kaur i dr., 2020*), dok se crveni mulj najčešće čuva u lagunama ili se odlaže nakon isušivanja (eng. *dry stacking*) (*Feng i Yang, 2018; Khairul i dr.,*



Slika 66. Primer industrijske simbioze između papirne/aluminijumske i tekstilne industrije, sa mogućim daljim kaskadnim primenama iskorišćenog katalizatora

2019; Swain i dr., 2020). Poslednjih decenija istraživanja su usmerena ka cirkularnoj ekonomiji, odnosno pronalasku mogućih dodatnih primena izabranih muljeva. Prema dostupnim studijama, do sada je ispitana primena otpadnog papirnog mulja kao (slika 66a):

- dodatka zemljištu (Likon i Trebše, 2012; Elnakar i Buchanan, 2019; Kaur i dr., 2020),
- sirovine za proizvodnju:
 - biogasa (Elnakar i Buchanan, 2019),
 - hidrouglja (Elnakar i Buchanan, 2019; Nguyen i dr., 2021),
 - aktivnog uglja (Bhatnagar i Sillanpää, 2010; Li i dr., 2011a; Li i dr., 2011b),
 - celuloznih nano-fibrila (Du i dr., 2020),
- adsorbenta različitih polutanata (Bhatnagar i Sillanpää, 2010; Likon i Trebše, 2012; Chaukura i dr., 2016; Yaraş i Arslanoğlu, 2018) i

→ katalizatora oksidacionih procesa (*Zhou i dr., 2016; Hou i dr., 2017; Kwon i dr., 2020; ova disertacija*).

Sa druge strane, najčešće ispitivana osobina otpadnog crvenog mulja je.

→ izluživanje, odnosno ekstrakcija metala (Fe, Al, Ti, Si, V, retkih zemnih metala, itd) (*Pepper i dr., 2016; Khairul i dr., 2019; Swain i dr., 2020*),

→ katalitička primena u heterogenom i foto-Fenton-procesu (*Domingues i dr., 2019; Li i dr., 2019; Wang i dr., 2019; Nanda i dr., 2020; ova disertacija*),

→ upotreba u građevinarstvu kao vezivnog sredstva (*Choudhary i dr., 2019; Ghalehnovi i dr., 2019; Ahmed i dr., 2020*) i

→ u proizvodnji keramike (*Klauber i dr., 2011*).

Na osnovu sumiranih istraživanja može se dati predlog daljeg iskorišćenja pripremljenih katalizatora Fentonove reakcije iz otpadnih materijala (slika 66b). Zbog visokog stepena obezbojavanja vodenog rastvora RB4 boje, na prvom mestu se izdvaja primena modifikovanog 3-FeWPS-US i WRM-550 u tretmanu otpadnih voda niske biodegradabilnosti (tekstilna, farmaceutska, agro-industrija), prvenstveno foto-, sono-, elektro-procesima (AOPs). Potom sledi adsorpcija različitih organskih ili neorganskih polutanata, najpre zbog pogodne površine (BET, SEM/EDS, XRD, FTIR). Takođe, intenzivna crvena boja oba iskorišćena katalizatora (slika 11) daje osnovu i za njihovu primenu kao pigmenta raznih građevinskih i keramičkih materijala (*Ovčarić i dr., 2021*). Još jedan predlog, koji bi zahtevao opsežnija istraživanja (pogotovo kod WRM-550), je upotreba istih kao sporootpuštajućih đubriva u poljoprivredi (*Chandra i dr., 2009*).

5. ZAKLJUČAK

U ovoj disertaciji izvršeno je ispitivanje katalitičkog potencijala modifikovanih industrijskih, otpadnih ostataka (sojinih ljuspica, papirnog mulja, crvenog mulja, filterskog peska) u procesu degradacije odabranog model polutanta (tekstilne Reactive Blue 4 boje). Eksperimentalno istraživanje je izvedeno kroz dve faze, a pojedinačni koraci su bili sledeći: (1) modifikacija otpadnih i dva komercijalno dostupna materijala (Na-bentonit i Fe(III)-oksid); (2) detaljna karakterizacija površine sirovih materijala i odabranih modifikovanih katalizatora (TG/DTA, BET, SEM/EDS, XRD, FTIR tehnikama); (3) primena u oksidacionom tretmanu (heterogeni Fenton-proces) uz primenu OFAT i RSM metodologija, (4) utvrđivanje puta degradacije RB4 boje i (5) finalni predlog potencijalne industrijske simbioze.

Na osnovu preliminarnih ispitivanja aktivnosti sirovih otpadnih ostataka, moguće je izvršiti njihovu podelu i poređenje. Primenom otpadnog papirnog mulja u procesima sorpcije i oksidacije molekula RB4 boje primećen je nizak stepen obezbojavanja vodenog rastvora (ispod 3%), što je ukazalo na njegovu alkalnu prirodu i neophodnost dalje hemijske izmene strukture. Korišćenjem, strukturno različitih, otpadnih sojinih ljuspica i filterskog peska postignuta je efikasnost od ~53%, bilo sorpcijom ili heterogenim Fenton-procesom, zbog čega se smatra da je potrebno sprovođenje modifikacije radi postizanja višeg stepena degradacije RB4 boje. Dok se među industrijskim ostacima izdvojio otpadni crveni mulj po značajnim katalitičkim sposobnostima, na šta je ukazao porast efikasnosti obezbojavanja po iniciranju Fentonove reakcije. Pored aktivnosti, praćena je i stabilnost materijala u vidu sadržaja izluženog Fe, a detektovane koncentracije nisu prelazile 0,5 mg/l.

Kako je jedan od ciljeva istraživanja u sklopu ove doktorske disertacije bio poboljšanje katalitičkih performansi otpadnih ostataka, odabrani materijali su podeljeni prema tipu modifikacije. Prvo je izvršeno dodavanje Fe hemijskim putem, odnosno ultrazvukom unapređenom impregnacijom, materijalima bez značajnog sadržaja Fe (otpadnim sojinim ljuspicama i papirnom mulju). Karakterizacijom strukture početnih nosača utvrđeno je prisustvo celuloze, do čije degradacije dolazi tokom koraka kalcinacije (350°C). Dodatno, ultrazvučni talasi su potpomogli inkorporaciju jona Fe. Na taj način su dobijeni katalizatori karakteristične mezoporozne površine, sitnih čestica, sa povećanom specifičnom površinom i sadržajem Fe koji je u obliku kristala hematita bio prisutan na njihovim površinama. Pored umerene sorpcione aktivnosti, primećen je značajan porast efikasnosti obezbojavanja vodenog rastvora u heterogenom Fenton-procesu (85,7 i 96,7%, redom). Smatra se da

simultano odvijanje ova dva procesa doprinosi željenom rezultatu – obezbojavanju i razgradnji molekula RB4 boje uz skraćenje trajanja reakcije. Takođe, da je degradacija RB4 boje bila uspešna ukazuju i rezultati postignute mineralizacije (~66%) i niska toksičnost efluenta (~20% inhibicije rasta *Vibrio fischeri* bakterija). Stabilnost impregnisanih materijala je bila na zadovoljavajućem nivou, gde se papirni mulj može izdvojiti kao superioran predstavnik stabilnog katalizatora u kiseloj sredini sa izrazito niskim detektovanim koncentracijama Fe u vodenoj fazi (0,002 mg/l). Jedan od važnih aspekata primene čvrstih katalizatora je i njihova potencijalna ponovna upotreba. Impregnisani otpadni ostaci su pokazali blago smanjenje aktivnosti sa povećanjem broja uzastopnih upotreba, dok uspešna regeneracija materijala daje osnovu za njihovo dalje korišćenje u heterogenoj Fentonovoj reakciji.

U sledećem koraku ispitana je mogućnost primene otpadnih ostataka sa prisutnim Fe na površini materijala, i to crvenog mulja i filterskog peska. Sproveden je njihov termički tretman sa ciljem produkcije Fe-oksida. Karakterizacijom je primećena značajnija razlika među njima. Naime, crveni mulj je bio sačinjen od sitnih, mezoporoznih čestica, sa kristalima hematita, za razliku od filterskog peska čija granulacija je bila krupnija, kao i sa znatno višim sadržajem Mn u odnosu na Fe, što je verovatno uslovalo njegovu semi-kristalnu strukturu. U heterogenom Fenton-procesu se aktivnim pokazao crveni mulj, zbog postignute visoke efikasnosti obezbojavanja (90,1%), a kada se posmatra stabilnost, u vidu sadržaja izluženog Fe, njegova dalja primena je opravdana. Međutim, u vodenom rastvoru je detektovano i prisustvo izluženog Al, čija koncentracija je bila bliska maksimalno dozvoljenoj graničnoj vrednosti od 3 mg/l. Potencijalno, ovo može biti uzročnik povišene inhibicije rasta *Vibrio fischeri* bakterija (~35%). Dalje, primenom otpadnog filterskog peska u oksidacionom tretmanu nije primećen značajniji pomak u stepenu obezbojavanja rastvora RB4 boje. Takođe, detektovano prisustvo Fe i Mn nakon procesa negativno utiče na kvalitet finalnog efluenta, doprinoseći tako sekundarnom zagađenju. Svakako, nizak stepen degradacije RB4 boje, kao i izluživanje aktivnih jona rezultovali su i visokom toksičnošću nakon heterogenog Fenton-procesa. Prema tome, zaključuje se da filterski pesak ne predstavlja pogodnu katalitičku podlogu, te se predlažu dalja ispitivanja ovog materijala u sorpcionim testovima.

Pored odabranih otpadnih ostataka, u heterogenom Fenton-procesu ispitana je i primena komercijalno dostupnih materijala – Na-bentonita i Fe(III)-oksida. Među njima, smektitna glina je primenjena u procesu impregnacije jonima Fe(III), gde je pokazala značajnu stabilnost tokom hemijske modifikacije. Mezoporozna površina katalizatora je uveliko doprinela visokoj efikasnosti obezbojavanja RB4 boje (94,0%) i niskoj koncentraciji izluženog Fe. Dodatan dokaz da se odvija heterogena Fentonova reakcija je i određen udeo procesa

sorpcije boje od svega 10,1%. Sa druge strane, komercijalni Fe(III)-oksid je pokazao nezavidnu aktivnost, ispod 20%, a smatra se da do ovakvog ishoda dovodi primećena najniža vrednost parametra specifične površine među svim ispitivanim katalizatorima.

Na osnovu predstavljenih rezultata istraživanja mogućnosti primene modifikovanih, otpadnih, industrijskih ostataka mogu se izdvojiti dva predstavnika za svaku primenjenu metodu pripreme katalizatora. Otpadni papirni mulj, nakon uspešne ultrazvukom unapređene impregnacije jonima Fe(III), predstavlja primer izuzetno stabilnog katalizatora u kiseloj sredini, a čija aktivnost u oksidacionom tretmanu RB4 boje je potpomognuta simultanim odvijanjem sorpcionih reakcija na površini materijala. Među neorganskim otpadnim ostacima izdvaja se crveni mulj, koji ima značajan potencijal u heterogenom Fenton-procesu, s tim što su neophodni dodatni testovi sa ciljem pronalaska uslova reakcije pri kojima ne dolazi do značajnog izluživanja Al, na prvom mestu, ali i ostalih prisutnih metala u njegovoj strukturi. Na taj način bi se osigurala bezbedna i efikasna primena u unapređenom oksidacionom tretmanu otpadnih voda.

Da bi Fenton-proces bio izabran kao opcija najbolje dostupne tehnike za tretman i/ili predtretman otpadnih voda tekstilne industrije, neophodno je prikupiti značajan broj podataka što još uvek predstavlja otvoreno polje za istraživanja. Prema tome, rezultati prikazani u ovoj disertaciji daju doprinos izučavanju različitih materijala i optimalnih uslova heterogene Fentonove reakcije primenjene u tretmanu tekstilne, antrahinonske boje. Obzirom da u literaturi nema dovoljno podataka o katalitičkoj primeni pojedinih otpadnih ostataka (sojine ljuspice, papirni mulj, filterski pesak) ovo istraživanje predstavlja polazno mesto njihovih daljih ekološki opravdanih upotreba. Buduće studije bi trebale biti usmerene i ka ekonomskoj isplativosti njihove primene na industrijskoj skali, ispitivanju efikasnosti tretmana realnog efluenta tekstilne industrije, ali i efikasnosti različitih hibridnih tehnika (Fenton/biološki tretman, Fenton/adsorpcija, itd) sa ciljem postizanja potpune mineralizacije prisutnih polutanata u otpadnoj vodi.

6. LITERATURA

1. Abbas M., Adil M., Ehtisham-ul-Haque S., Munir B., Yameen M., Ghaffar A., Abbas Shar G., Tahir M.A., Iqbal M. (2018) *Vibrio fischeri* bioluminescence inhibition assay for ecotoxicity assessment: A review. *Science of the Total Environment*, **626**, 1295-1309. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.066
2. Abdellaoui K., Pavlovic I., Bouhent M., Benhamou A., Barriga C. (2017) A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides. *Applied Clay Science*, **143**, 142-150. doi: 10.1016/j.clay.2017.03.019
3. Abdullah R., Ishak C.F., Kadir W.R., Bakar R.A. (2015) Characterization and Feasibility Assessment of Recycled Paper Mill Sludges for Land Application in Relation to the Environment. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **12**, 9314-9329. doi: 10.3390/ijerph120809314
4. Adeogun A.I., Osideko O.A., Idowu M.A., Shappur V., Akinloye O.A., Babu B.R. (2020) Chitosan supported CoFe_2O_4 for the removal of anthraquinone dyes: kinetics, equilibrium and thermodynamics studies. *SN Applied Sciences*, **2**, 795. doi: 10.1007/s42452-020-2552-3
5. Adityosulindro S., Julcour C., Barthe L. (2018) Heterogeneous Fenton oxidation using Fe-ZSM5 catalyst for removal of ibuprofen in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**, 5920-5928. doi: 10.1016/j.jece.2018.09.007
6. Agarski B., Nikolić V., Kamberović Ž., Anđić Z., Kosec B., Budak I. (2017) Comparative life cycle assessment of Ni-based catalyst synthesis processes. *Journal of Cleaner Production*, **162**, 7-15. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.06.012
7. Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR (2012) Toxicological profile for manganese. *US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA*. Poslednji put pristupljeno (27.05.2021.) <https://wwwn.cdc.gov/TSP/ToxProfiles/ToxProfiles.aspx?id=102&tid=23>
8. Ahmed S., Meng T., Taha M. (2020) Utilization of red mud for producing a high strength binder by composition optimization and nano strengthening. *Nanotechnology Reviews*, **9**, 396-409. doi: 10.1515/ntrev-2020-0029
9. Akay U., Demirtas E.A. (2014) Degradation of burazol blue ED by heterogeneous Fenton process: simultaneous optimization by central composite design. *Desalination and Water Treatment*, **2014**, 1-11. doi: 10.1080/19443994.2014.968630

10. Akl M.A., Aly H.F., Soliman H.M.A., Abd ElRahman A.M.E., Abd-Elhamid A.I. (2013) Preparation and characterization of silica nanoparticles by wet mechanical attrition of white and yellow sand. *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology*, **4**, 6. doi: 10.4172/2157-7439.1000183
11. Alam R., Ardiati F.C., Solihat N.N., Alam M.B., Lee S.H., Yanto D.H.Y., Watanabe T., Kim S. (2021) Biodegradation and metabolic pathway of anthraquinone dyes by *Trametes hirsuta* D7 immobilized in light expanded clay aggregate and cytotoxicity assessment. *Journal of Hazardous Materials*, **405**, 124176. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124176
12. Alexander J.A., Zaini M.A.A., Surajudeen A., Aliyu E-N.U., Omeiza A.U. (2019) Surface modification of low-cost bentonite adsorbents – A review. *Particulate Science and Technology*, **37**, 538-549. doi: 10.1080/02726351.2018.1438548
13. Alothman Z.A. (2012) A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials. *Materials*, **5**, 2874-2902. doi: 10.3390/ma5122874
14. Ameta R., Chohadia A.K., Jain A., Punjabi P.B. (2018) Chapter 3 – Fenton and Photo-Fenton Processes, u knjizi: *Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment, Emerging Green Chemical Technology*, editori: Ameta S.C., Ameta R., izdavač: Academic Press, Elsevier. 49- 87. doi: 10.1016/B978-0-12-810499-6.00003-6
15. Antunes M.L.P., Coupertwaite S.J., da Conceição F.T., de Jesus C.P.C., Kiyohara P.K., Celho A.C.V., Frost R.L. (2012) Red mud from Brasil: Thermal behaviour and physical properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **51**, 775-779. doi: 10.1021/ie201700k
16. Aroke U.O., Abdulkarim A., Ogubunka R.O. (2013) Fourier-transform Infrared characterization of kaolin, granite, bentonite and barite. *ATBU Journal of Environmental Technology*, **6**, **1**, 42-53.
17. Artifon W., Cesca K., de Andrade C.J., de Souza A.A.U., de Oliveira D. (2021) Dyes from textile industry wastewaters: Trends and gaps in the use of bioflocculants. *Process Biochemistry*, **111**, 181-190. doi: 10.1016/j.procbio.2021.10.030
18. Ayodele O.B., Togunwa O.S. (2014) Catalytic activity of copper modified bentonite supported ferrioxalate on the aqueous degradation and kinetics of mineralization of Direct Blue 71, Acid Green 25 nad Reactive Blue 4 in photo-Fenton process. *Applied Catalysis A: General*, **470**, 285-293. doi: 10.1016/j.apcata.2013.11.013
19. Azmi N.H.M., Ayodele O.B., Vadivelu V.M., Asif M., Hameed B.H. (2014) Fe-modified local clay as effective and reusable heterogeneous photo-Fenton catalyst for the decolorization of Acid Green 25. *Journal of*

- the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45**, 1459-1467. doi: 10.1016/j.jtice.2014.03.002
20. Bashir M., Abu Amr S., Qarani Aziz S., Choon Aun N., Sethupathi S. (2015) Wastewater Treatment Processes Optimization Using Response Surface Methodology (RSM) Compared with Conventional Methods: Review and Comparative Study. *Middle-East Journal of Scientific Research*, **23(2)**, 244-252.
 21. Becelic-Tomin M., Dalmacija B., Rajic Lj., Tomasevic D., Kerkez Dj., Watson M., Prica M. (2014) Degradation of anthraquinone dye Reactive Blue 4 in pyrite ash catalyzed Fenton reaction. *The Scientific World Journal*, **2014**, 234654. doi: 10.1155/2014/234654
 22. Bečelić Tomin M., Kulić A., Kerkez Dj., Prica M., Rapajić S., Tomašević Pilipović D., Pešić V. (2017) Reactive dye degradation using Fe-loaded bentonite as a Fenton-like catalyst: from process optimization to effluent acute toxicity. *Fresenius Environmental Bulletin*, **26**, 8184-8198.
 23. Behera M., Nayak J., Banerjee S., Chakraborty S., Tripathy S.K. (2021) A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, 105277. doi: 10.1016/j.jece.2021.105277
 24. Bello M.M., Raman A.A.A., Asghar A. (2019) A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, **126**, 119-140. doi: 10.1016/j.psep.2019.03.028
 25. Benett J.A., Wilson K., Lee A.F. (2016) Catalytic applications of waste derived materials. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 3617. doi: 10.1039/c5ta09613h
 26. Benkhaya S., M'rabet S., El Harfi A. (2020) A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, **115**, 107891. doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891
 27. Berradi M., Hsissou R., Khudhair M., Assouag M., Cherkaoui O., El Bachiri A., El Harfi A. (2019) Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, **5**, e02711. doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02711
 28. Bhatnagar A., Minocha A.K., Jeon B-H., Park J-M., Lee G. (2007) Adsorption of Orange G dye on paper mill sludge: Equilibrium and kinetic modeling. *Fresenius Environmental Bulletin*, **16**, 1049-1055.
 29. Bhatnagar A., Sillanpää M. (2010) Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment – A review. *Chemical Engineering Journal*, **157**, 277-296. doi: 10.1016/j.cej.2010.01.007
 30. Bilińska L., Gmurek M. (2021) Novel trends in AOPs for textile wastewater treatment. Enhanced dye by-products removal by catalytic

- and synergistic actions. *Water Resources and Industry*, **26**, 100160. doi: 10.1016/j.wri.2021.100160
31. Bisschops I., Spanjers H. (2003) Literature review on textile wastewater characterisation. *Environmental Technology*, **24**, 1399-1411. doi: 10.1080/09593330309385684
 32. Boels L., Tervahauta T., Witkamp G.J. (2010) Adsorptive removal of nitrilotris(methylenephosphonic acid) antiscalant from membrane concentrates by iron-coated waste filtration sand. *Journal of Hazardous Materials*, **182**, 855-862. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.123
 33. Bokare A.D., Choi W. (2014) Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials*, **275**, 121-135. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.04.054
 34. Bounab L., Draoui K., Ahrouch M., Hadri M., Bouchta D., Barhoun A. (2017) An effective functionalized Moroccan bentonite: Application for a green remediation of m-Cresol. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, **8(1)**, 244-256.
 35. Boutra B., Trari M. (2017) Solar photodegradation of a textile azo dye using synthesized ZnO/Bentonite. *Water Science & Technology*, **75.5**, 1211-1220. doi: 10.2166/wst.2016.597
 36. Busto R.V., Gonçalves M., Coelho L.H.G. (2016) Assessment of the use of red mud as a catalyst for photodegradation of bisphenol A in wastewater treatment. *Water Science & Technology*, **74.6**, 1283-1295. doi: 10.2166/wst.2016.309
 37. Caglar B., Cubuk O., Demir E., Coldur F., Catir M., Topcu C., Tabak A. (2015) Characterization of AlFe-pillared Unye bentonite: A study of the surface acidity and catalytic properties. *Journal of Molecular Structure*, **1089**, 59-65. doi: 10.1016/j.molstruc.2015.02.034
 38. Calisto V., Ferreira C.I.A., Santos S.M., Gil M.V., Otero M., Esteves V.I. (2014) Production of adsorbents by pyrolysis of paper mill sludge and application on the removal of citalopram from water. *Bioresource Technology*, **166**, 335-344. doi: 10.1016/j.biortech.2014.05.047
 39. Campbell-Johnston K., Vermeulen W.J.V., Reike D., Brullot S. (2020) The circular economy and cascading: Towards a framework. *Resources, Conservation & Recycling: X*, **7**, 1000038. doi: 10.1016/j.rcrx.2020.100038
 40. Cao D., Li H., Pan L., Li J., Wang X., Jing P., Cheng X., Wang W., Wang J., Liu Q. (2016) High saturation magnetization of γ -Fe₂O₃ nano-particles by a facile one-step synthesis approach. *Scientific Reports*, **6**, 32360. doi: 10.1038/srep32360
 41. Carniero P.A., Nogueira R.F.P., Zanoni M.V.B. (2007) Homogeneous photodegradation of C.I. reactive Blue 4 using a photo-Fenton process

- under artificial and solar irradiation. *Dyes and Pigments*, **74**, 127-132. doi: 10.1016/j.dyepig.2006.01.022
42. Carniero P.A., Osugi M.E., Fugivara C.S., Boralle N., Furlan M., Zanoni M.V.B. (2005) Evaluation of different electrochemical methods on the oxidation and degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. *Chemosphere*, **59**, 431-439. doi: 10.1016/j.chemosphere.2004.10.043
43. Castaldi P., Silvetti M., Santona L., Enzo S., Melis P. (2008) XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals. *Clays and Clay Minerals*, **56(4)**, 461-469. doi: 10.1346/CCMN.2008.0560407
44. Chandra P.K., Ghosh K., Varadachari C. (2009) A new slow-releasing iron fertilizer. *Chemical Engineering Journal*, **155**, 451-456. doi: 10.1016/j.cej.2009.07.017
45. Chang F., Qu J., Liu H., Liu R., Zhao X. (2009a) Fe-Mn binary oxide incorporated into diatomite as an adsorbent for arsenite removal: Preparation and evaluation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **338**, 353-358. doi: 10.1016/j.jcis.2009.06.049
46. Chang S-H., Wang K-S., Chao S-J., Peng T-H., Huang L-C. (2009b) Degradation of azo and anthraquinone dyes by a low-cost Fe⁰/air process. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1127-1133. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.021
47. Chapagain A.K., Hoekstra A.Y., Savenije H.H.G., Gautam R. (2006) The water footprint of cotton consumption: An assessment of the impact of worldwide consumption of cotton products on the water resources in the cotton producing countries. *Ecological Economics*, **60(1)**, 186-203. doi: 10.1016/j.ecolecon.2005.11.027
48. Chatel G. (2019) Sonochemistry in nanocatalysis: The use of ultrasound from the catalyst synthesis to the catalytic reaction. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **15**, 1-6. doi: 10.1016/j.cogsc.2018.07.004
49. Chaudhari A.U., Paul D., Dhotre D., Kodam K.M. (2017) Effective biotransformation and detoxification of anthraquinone dye reactive blue 4 by using aerobic bacterial granules. *Water Research*, **122**, 603-613. doi: 10.1016/j.watres.2017.06.005
50. Chaukura N., Murimba E.C., Gwenzi W. (2016) Synthesis, characterization and methyl orange adsorption capacity of ferric oxide-biochar nano-composites derived from pulp and paper sludge. *Applied Water Science*, **7**, 2175-2186. doi: 10.1007/s13201-016-0392-5
51. Chen Y., Shi J., Du Q., Zhang H., Cui Y. (2019) Antibiotic removal by agricultural waste biochars with different forms of iron oxide. *RSC Advances*, **9**, 14143. doi: 10.1039/c9ra01271k

52. Chernyshova I. V., Hochella Jr M. F., Madden A. S. (2007) Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **9**, 1736-1750. doi: 10.1039/b618790k
53. Chiang Y.W., Ghyselbrecht K., Santos R.M., Martens J.A., Swennen R., Cappuyns V., Meesschaert B. (2012) Adsorption of multi-heavy metals onto water treatment residuals: Sorption capacities and applications. *Chemical Engineering Journal*, **200-202**, 405-415. doi: 10.1016/j.cej.2012.06.070
54. Choudhary R., Kumar A., Rahman G. (2019) Rheological and mechanical properties of bauxite residue as hot mix asphalt filler. *International Journal of Pavement Research and Technology*, **12**, 623-631. doi: 10.1007/s42947-019-0074-4
55. Costa R.C.C., Moura F.C.C., Oliveira P.E.F., Magalhães F., Ardisson J.D., Lago R.M. (2010) Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: Heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr(IV). *Chemosphere*, **78**, 1116-1120. doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.12.032
56. Darezereshki E. (2011) One-step synthesis of hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles by direct thermal-decomposition of maghemite. *Materials Letters*, **65**, 642-645. doi: 10.1016/j.matlet.2010.11.030
57. de Matos Vargas A.M., da Silva Santos C., Cagliari J.V., Rossi A. (2019) Multivariate optimization of the degradation conditions of methylene blue using a catalyst recovered from electronic waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **7**, 103191. doi: 10.1016/j.jece.2019.103191
58. Debiagi F., Faria-Tischer P.C.S., Mali S. (2020) Nanofibrillated cellulose obtained from soybean hull using simple and eco-friendly processes based on reactive extrusion. *Cellulose*, **27**, 1975-1988. doi: 10.1007/s10570-019-02893-0
59. Denić D., Bošković G., Pavlović A., Jovičić N. (2021) Cirkularna ekonomija u tekstilnoj industriji. *Tekstilna industrija*, **1**, 47-57. doi: 10.5937/tekstind2101047D
60. Dias F.F., Oliveira A.A.S., Arcanjo A.P., Moura F.C.C., Pacheco J.G.A. (2016) Residue-based iron catalyst for the degradation of textile dye via heterogeneous photo-Fenton. *Applied Catalysis B: Environmental*, **186**, 136-142. doi: 10.1016/j.apcatb.2015.12.049
61. Domingues E., Assunção N., Gomes J., Lopes D.V., Frade J.R., Quina M.J., Quinta-Ferreira R.M., Martins R.C. (2019) Catalytic efficiency of red mud for the degradation of olive mill wastewater through heterogeneous Fenton's process. *Water*, **11**, 1183. doi: 10.3390/w11061183

62. dos Santos R.F., Ramlow H., Dolzan N., Machado R.A.F., Aguiar C.R.L., Marangoni C. (2018) Influence of different textile fibers on characterization of dyeing wastewater and final effluent. *Environmental Monitoring and Assessment*, **190:693**, 1-12. doi: 10.1007/s10661-018-7068-6
63. Drumm F.C., Grassi P., Sulkovski A.A., Pflingsten Franco D.S., Georgin J., Dotto G.L., Foletto E.L., Jahn S.L. (2019) Applicability of coal bottom ash from thermoelectric power plant as an alternative heterogeneous catalyst in photo-Fenton reaction. *Water Air & Soil Pollution*, **230**, 274. doi: 10.1007/s11270-019-4327-2
64. Du H., Parit M., Wu M., Che X., Wang Y., Zhang M., Wang R., Zhang X., Jiang Z., Li B. (2020) Sustainable valorization of paper mill sludge into cellulose nanofibrils and cellulose nanopaper. *Journal of Hazardous Materials*, **400**, 123106. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123106
65. Duan F., Yang Y., Li Y., Cao H., Wang Y., Zhang Y. (2014) Heterogeneous Fenton-like degradation of 4-chlorophenol using iron/ordered mesoporous carbon catalyst. *Journal of Environmental Sciences*, **26**, 1171-1179. doi: 10.1016/S1001-0742(13)60532-X
66. Durán A., Monteagudo J.M., Amores E. (2008) Solar photo-Fenton degradation of Reactive Blue 4 in a CPC reactor. *Applied Catalysis B: Environmental*, **80**, 42-50. doi: 10.1016/j.apcatb.2007.11.016
67. EC (2003) *Reference Document on Best Available Techniques for the Textiles Industry*. European Commission. 1-626. <https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference> (preuzeto: 12.07.2019)
68. EC (2018) Kick-Off Meeting for the Review of the Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Textiles Industry, Meeting Report. 1-36. <https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference> (preuzeto: 12.07.2019)
69. Elías V.R., Ochoa Rodriguez P.A., Vaschetto EG., Pecchi G.A., Huck-Iriart C., Casuscelli S.G., Eimer G.A. (2020) Tailoring the stability and photo-Fenton activity of Fe-modified nanostructured silicates by tuning the metal speciation from different synthesis conditions. *Molecular Catalysis*, **481**, 110217. doi: 10.1016/j.mcat.2018.10.012
70. Elnakar H., Buchanan I.D. (2019) Pulp and paper mill effluent management. *Water Environment Research*, **91**, 1069-1071. doi: 10.1002/wer.1179
71. EPA 3510C – SW-846 test method 3510C: Separatory funnel liquid-liquid extraction.
72. Epolito W.J., Lee Y.H., Bottomley L.A., Pavlostathis S.G. (2005) Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. *Dyes and Pigments*, **67**, 35-46. doi: 10.1016/j.dyepig.2004.10.006

73. EURATEX (2020) Facts & key figures of the European textile and clothing industry – 2020 edition. *The European Apparel and Textile Confederation*, 1-36. <https://euratex.eu/facts-and-key-figures/> (preuzeto: 10.12.2021)
74. Fang S., Yu Z., Lin Y., Lin Y., Fan Y., Liao Y., Ma X. (2016) Effects of additives on the co-pyrolysis of municipal solid waste and paper sludge by using thermogravimetric analysis. *Bioresource Technology*, **209**, 265-272. doi: 10.1016/j.biortech.2016.03.027
75. Fang S., Yu Z., Lin Y., Lin Y., Fan Y., Liao Y., Ma X. (2017) A study on experimental characteristics of co-pyrolysis of municipal solid waste and paper mill sludge with additives. *Applied Thermal Engineering*, **111**, 292-300. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2016.09.102
76. Farshchi M.E., Aghdasinia H., Khataee A. (2018) Modeling of heterogeneous Fenton process for dye degradation in a fluidized-bed reactor: Kinetics and mass transfer. *Journal of Cleaner Production*, **182**, 644-653. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.225
77. Feng Y., Yang C. (2018) Analysis on physicochemical and mechanical properties of red mud materials and stockpile stability after dilatation. *Advances in Materials Science and Engineering*, **2018**, 8784232. doi: 10.1155/2018/8784232
78. Flauzino Neto W.P., Alves Silvério H., Oliveira Dantas N., Pasquini D. (2013) Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. *Industrial Crops and Products* **42**, 480-488. doi: 10.1016/j.indcrop.2012.06.041
79. Galan J., Trilleras J., Zapata P.A., Arana V.A., Grande-Tovar C.D. (2021) Optimization of chitosan glutaraldehyde-crosslinked beads for reactive Blue 4 anionic dye removal using a surface response methodology. *Life*, **11**, 85. doi: 10.3390/life11020085
80. Gallardo K., Castillo R., Mancilla N., Remonsellez F. (2020) Biosorption of rare-earth elements from aqueous solutions using walnut shell. *Frontiers in Chemical Engineering*, **2**, 4. doi: 10.3389/fceng.2020.00004
81. Gao Y., Guo Y., Zhang H. (2016) Iron modified bentonite: Enhanced adsorption performance for organic pollutant and its regeneration by heterogeneous visible light photo-Fenton process at circumneutral pH. *Journal of Hazardous Materials*, **302**, 105-113. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.036
82. Ghalehnovi M., Shamsabadi E.A., Khodabakhshian A., Sourmeh F., de Brito J. (2019) Self-compacting architectural concrete production using red mud. *Construction and Building Materials*, **226**, 418-427. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.248
83. Girish C.R. (2018) Various impregnation methods used for the surface modification of the adsorbent: A review. *International Journal of*

- Engineering & Technology*, **7(4.7)**, 330-334. doi: 10.14419/ijet.v7i4.7.20571
84. Gönlügür M.E. (2019) Sustainable Production Methods in Textile Industry, u knjizi: *Textile Industry and Environment*, editor: Körlü A., izdavač: IntechOpen. 1-12. doi: 10.5772/intechopen.84316
85. Gözmen B., Kayan B., Gizir A.M., Hesenov A. (2009) Oxidative degradations of Reactive Blue 4 dye by different advanced oxidation methods. *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 129-136. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.02.011
86. Grassi P., Drumm F.C., Georgin J., Pfingsten Franco D.S., Foletto E.L., Dotto G.L., Jahn S.L. (2020) Water treatment plant sludge as iron source to catalyze a heterogeneous photo-Fenton reaction. *Environmental Technology & Innovation*, **17**, 100544. doi: 10.1016/j.eti.2019.100544
87. Gwozdz W., Nielsen K.S., Müller T. (2017) An environmental perspective on clothing consumption: Consumer segments and their behavioral patterns. *Sustainability*, **9(762)**, 1-27. doi: 10.3390/su9050762
88. Hamzeh Y., Ashori A., Mirzaei B. (2011) Effects of Waste Paper Sludge on the Physico-Mechanical Properties of High Density Polyethylene/Wood Flour Composites. *Journal of Polymers and the Environment*, **19**, 120-124. doi: 10.1007/s10924-010-0255-3
89. Harun Z., Yunus M.Z., Yusof K.N., Shohur M.F., Lau W.J., Salleh W.N.W. (2016) Optimization and characterization of polysulfone membranes made from zinc oxide, polyethylene glycol and eugenol as additives. *Journal of Engineering Science and Technology*, **11(7)**, 1001-1015.
90. Hassan H., Hameed B.H. (2011) Fe-clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4. *Chemical Engineering Journal*, **171**, 912-918. doi: 10.1016/j.cej.2011.04.040
91. Hassan H., Hameed B.H. (2020) Fe-natural zeolite as highly active heterogeneous catalyst in decolorization of Reactive Blue 4. *International Journal of Environmental Science and Development*, **11(3)**, 133-137. doi: 10.18178/ijesd.2020.11.3.1239
92. He J., Yang X., Men B., Wang D. (2016) Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalysed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences*, **39**, 97-109. doi: 10.1016/j.jes.2015.12.003
93. Herde Z.D, Dharmasena R., Sumanasekera G., Shankar Tumuluru J., Satyavolu J. (2020) Impact of hydrolysis on surface area and energy storage applications of activated carbons produced from corn fiber and

- soy hulls. *Carbon Resources Conversion*, **3**, 19-28. doi: 10.1016/j.crcon.2019.12.002
94. Herney Ramirez J., Costa C.A., Madeira L.M., Mata G., Vicente M.A., Rojas-Cervantes M.L., López-Peinado A.J., Martín-Aranda R.M. (2007) Fenton-like oxidation of Orange II solutions using heterogeneous catalysts based on saponite clay. *Applied Catalysis B: Environmental*, **71**, 44-56. doi: 10.1016/j.apcatb.2006.08.012
95. Holkar C., Jadhav A., Pinjari D., Mahamuni N., Pandit A. (2016) A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches. *Journal of Environmental Management*, **182**, 351-366. doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090
96. Hong G-B., Wang Y-K., (2017) Synthesis of low-cost adsorbent from rice bran for the removal of reactive dye based on the response surface methodology. *Applied Surface Science*, **423**, 800-809. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.264
97. Honorio J.F., Veit M.T., da Cunha Gonçalves G., de Campos E.A., Fagundes-Klen M.R. (2016) Adsorption of reactive blue BF-5G dye by soybean hulls: kinetics, equilibrium and influencing factors. *Water Science & Technology*, **73.5**, 1166-1174. doi: 10.2166/wst.2015.589
98. Hou M., Guo Y., Chen X., Xiao M., Hong C., Yao Y., Zhu F., Wang W. (2017) Preparation, characterization and catalytic performance of paper mill sludge and municipal wastewater treatment sludge-based catalysts for Fenton-like oxidation of Rhodamine B. *Desalination and Water Treatment*, **84**, 190-198. doi: 10.5004/dwt.2017.21103
99. Hou M-F., Ma C-X., Zhang W-D., Tang X-Y., Fan Y-N., Wan H-F. (2011) Removal of rhodamine B using iron-pillared bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, **186**, 1118-1123. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.11.110
100. Hu Z-P., Gao Z-M., Liu X., Yuan Z-Y. (2017) High-surface-area activated red mud for efficient removal of methylene blue from wastewater. *Adsorption Science & Technology*, **36(1-2)**, 62-79. doi: 10.1177/0263617416684348
101. Hunger K. (2003) Dyes, general survey, u knjizi: *Industrial Dyes chemistry, properties, applications*, editor: Hunger K., izdavač: Wiley-VCH. 1-12. ISBN 3-527-30426-6
102. Hussain T., Wahab A. (2018) A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing. *Journal of Cleaner Production*, **198**, 806-819. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.051
103. Ibáñez M.A., de Blas C., Cámara L., Mateos G.G. (2020) Chemical composition, protein quality and nutritive value of commercial soybean meals produced from beans from different countries: A meta-analytical

- study. *Animal Feed Science and Technology*, **267**, 114531. doi: 10.1016/j.anifeedsci.2020.114531
104. Idrissi M., Miyah Y., Benjelloun Y., Chaouch M. (2016) Degradation of crystal violet by heterogeneous Fenton-like reaction using Fe/Clay catalyst with H₂O₂. *Journal of Materials and Environmental Science*, **7(1)**, 50-58.
105. ISO 11348-1:2008 – Water quality – Determination of the inhibitory effect of water samples on the light emission of *Vibrio fischeri* (Luminiscent bacteria test).
106. Iurascu B., Siminiceanu I., Vione D., Vicente M.A., Gil A. (2009) Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite. *Water Research*, **43**, 1313-1322. doi:10.1016/j.watres.2008.12.032
107. Jain A., Kotwal M., Khan S. (2016) Greener and Expedient Approach for the Wastewater Treatment by Fenton and Photo-Fenton Processes: A Review. *Asian Journal of Chemistry and Pharmaceutical Sciences*, **1(1)**, 1-22. doi: 10.18311/ajcps/2016/6134
108. Javaid R., Qazi U.Y. (2019) Catalytic oxidation process for the degradation of synthetic dyes: An overview. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **16**, 2066. doi: 10.3390/ijerph16112066
109. Jia J., Zhang P., Chen L. (2016) The effect of morphology of α -MnO₂ on catalytic decomposition of gaseous ozone. *Catalysis Science & Technology*, **6**, 5841-5847. doi: 10.1039/c6cy00301j
110. Jiang J., Ma X.Q. (2011) Experimental research of microwave pyrolysis about paper mill sludge. *Applied Thermal Engineering*, **31**, 3897-3903. doi: 10.1016/j.applthermaleng.2011.07.037
111. Jin Y., Wang Y., Huang Q., Zhu L., Cui Y., Cui L., Lin C. (2017) The experimental study of a hybrid solar photo-Fenton and photovoltaic system for water purification. *Energy Conversion and Management*, **135**, 178-187. doi: 10.1016/j.enconman.2016.12.073
112. Jovanović B.M., Rajaković Lj.V. (2010) New approach: Waste materials as sorbents for arsenic removal from water. *Journal of Environmental Engineering*, **136**, 1277-1286. doi: 10.1061/ASCEEE.1943-7870.0000266
113. Jusoh R., Jalil A.A., Triwahyono S., Idris A., Noordin M.Y. (2015) Photodegradation of 2-chlorophenol over colloidal α -FeOOH supported mesostructured silica nanoparticles: Influence of a pore expander and reaction optimization. *Separation and Purification Technology*, **149**, 55-64. doi: 10.1016/j.seppur.2015.05.017

114. Kalverkamp M., Pehlken A., Wuest T. (2017) cascade use and the management of product lifecycles. *Sustainability*, **9**, 1540. doi: 10.3390/su9091540
115. Karimifard S., Moghaddam M.R.A. (2018) Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. *Science of the Total Environment*, **640-641**, 772-797. doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.355
116. Karnland O. (2010) Chemical and mineralogical characterization of the bentonite buffer for the acceptance control procedure in a KBS-3 repository – Technical Report TR-10-60. Svensk Kärnbränslehantering AB, 1-29. ISSN: 1404-0344
117. Kasprzyk M., Czerwionka K., Gajewska M. (2021) Waste materials assessment for phosphorous adsorption toward sustainable application in circular economy. *Resources, Conservation & Recycling*, **168**, 105335. doi: 10.1016/j.resconrec.2020.105335
118. Kaur R., Dayal Tyagi R., Zhang X. (2020) Review on pulp and paper activated sludge pretreatment, inhibitory effects and detoxification strategies for biovalorization. *Environmental research*, **182**, 109094. doi: 10.1016/j.envres.2019.109094
119. Keyikoglu R., Can O.T. (2021) The role of dye molecular weight on the decolorization performance of the electrocoagulation. *Environment, Development and Sustainability*, **23**, 3917-3928. doi: 10.1007/s10668-020-00749-3
120. Khairul M.A., Zanganeh J., Moghtaderi B. (2019) The composition, recycling and utilization of bayer red mud. *Resources, Conservation & Recycling*, **141**, 483-498. doi: 10.1016/j.resconrec.2018.11.006
121. Kiran S., Nosheen S., Abrar S., Anjum F., Gulzar T., Naz S. (2019) Advanced approaches for remediation of textile wastewater: A comparative study, u knjizi: *Advanced Functional Textiles and Polymers*, editori: ul-Islam S., Butola B.S., izdavači: Scrivener i Wiley. 200-264. ISBN 9781119605829
122. Klauber C., Gräfe M., Power G. (2011) Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization. *Hidrometallurgy*, **108**, 11-32. doi: 10.1016/j.hydromet.2011.02.007
123. Köhler A., Watson D., Trzepacz S., Löw C., Liu R., Danneck J., Konstantas A., Donatello S., Faraca G. (2021) *Circular economy perspectives in the EU textile sector*. Publications Office of the European Union, JRC125110. 1-143. doi: 10.2760/858144
124. Kong L., Zhu Y., Liu M., Chang X., Xiong Y., Chen D. (2016) Conversion of Fe-rich waste sludge into nano-flake Fe-SC hybrid Fenton-like catalyst for degradation of AOII. *Environmental Pollution*, **216**, 568-574. doi: 10.1016/j.envpol.2016.06.012

125. Krimpalis S., Papadopoulos N., Efthimiadis K.G., Karagianni C.S., Hristoforou E. (2008) Magnetic properties in red mud after thermal treatment. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **10(5)**, 1085-1088.
126. Kumar Saran R., Kumar R., Yadav S. (2019) Environmental issues in textiles, u knjizi: *Advanced Functional Textiles and Polymers*, editori: ul-Islam S., Butola B.S., izdavači: Scrivener i Wiley. 129-151. ISBN 9781119605829
127. Kumar V., Mohapatra T., Dharmadhikari S., Ghosh P. (2020). A Review Paper on Heterogeneous Fenton Catalyst: Types of Preparation, Modification Techniques, Factors Affecting the Synthesis, Characterization, and Application in the Wastewater Treatment. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, **15(1)**, 1-34. doi: 10.9767/brec.15.1.4374.1-34
128. Kwon G., Cho D-W., Wang H., Bhatnagar A., Song H. (2020) Valorization of plastics and paper mill sludge into carbon composite and its catalytic performance for a carbon material consisted of the multi-layered dye oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, **398**, 123173. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123173
129. Lacy P., Rutqvist J. (2015) Recovery and recycling: Making history of waste, u knjizi: *Waste to wealth; The circular economy advantage*, editori: Lacy P., Rutqvist J., izdavač: Palgrave Macmillan, Hampshire. 52-67. doi: 10.1057/9781137530707
130. Laysandra L., Sari M.W.M.K., Soetaredjo F.E., Foe K., Putro J.N., Kurniawan A., Ju Y-H., Ismadji S. (2017) Adsorption and photocatalytic performance of bentonite-titanium dioxide composites for methylene blue and rhodamine B decolorization. *Heliyon*, **3(12)**, E00488. doi: 10.1016/j.heliyon.2017.e00488
131. Lekić B.M., Marković D.D., Rajaković-Ognjanović V.N., Đukić A.R., Rajaković Lj.V. (2013) Arsenic removal from water using industrial by-products. *Journal of Chemistry*, **2013**, 121024. doi: 10.1155/2013/121024
132. Lewińska K., Karczewska A., Siepak M., Gałka B. (2018) Potential of Fe-Mn wastes produced by a water treatment plant for arsenic immobilization in contaminated soils. *Journal of Geochemical Exploration*, **184**, 226-231. doi: 10.1016/j.gexplo.2016.12.016
133. Li H., Li Y., Xiang L., Huang Q., Qiu J., Zhang H., Sivaiah M.V., Baron F., Barrault J., Petit S., Valange S. (2015a) Heterogeneous photo-Fenton decolorization of Orange II over Al-pillared Fe-smectite: Response surface approach, degradation pathway and toxicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, **287**, 32-41. doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.01.023

134. Li L.H., Xiao J., Liu P., Yang G.W. (2015b) Super adsorption capability form amorphousization of metal oxide nanoparticles for dye removal. *Scientific Reports*, **5**, 9028. doi: 10.1038/srep09028
135. Li Q., Wei G., Yang Y., Li Z., Zhang L., Shao L., Lai S. (2020) Insight into the enhanced catalytic activity of red mud based Fe₂O₃/Zn-Al layered double hydroxide in photo-Fenton reaction. *Catalysis Science & Technology*, **10**, 7365-7377. doi: 10.1039/D0CY01539C
136. Li W-H., Yue Q-Y., Gao B-Y., Wang X-J., Qi Y-F., Zhao Y-Q., Li Y-J. (2011a) Preparation of sludge-based activated carbon made from paper mill sewage sludge by steam activation for dye wastewater treatment. *Desalination*, **278**, 179-185. doi: 10.1016/j.desal.2011.05.020
137. Li Y., Wei G., Shao L., Li Z., Yu F., Liu J., Yang X., Lu Q., Li A., Huang Y., Zhang L. (2019) Green synthesis of red mud based ZnO-Fe₂O₃ composite used for photo-Fenton reaction under visible light. *Journal of Cleaner Production*, **207**, 717-727. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.10.051
138. Li Y., Yue Q., Li W., Gao B., Li J., Du J. (2011b) Properties improvement of paper mill sludge-based granular activated carbon fillers for fluidized-bed bioreactor by bentonite (Na) added and acid washing. *Journal of Hazardous Materials*, **197**, 33-39. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.09.050
139. Likon M., Trebše P. (2012) Recent advances in paper mill sludge management, u knjizi: *Industrial waste*, editor: Kuan-Yeow Show E., izdavač: InTechOpen, London, 73-90. doi: 10.5772/37043
140. Lin Y., Ma X., Ning X., Yu Z., (2015) TGA-FTIR analysis of co-combustion characteristics of paper sludge and oil-palm solid wastes. *Energy Conversion and Management*, **89**, 727-734. doi: 10.1016/j.enconman.2014.10.042
141. Liu H., Chen T., Zou X., Qing C., Frost L.R. (2013) Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties. *Thermochimica Acta*, **568**, 115-121. doi: 10.1016/j.tca.2013.06.027
142. Liu H-M., Li H-Y. (2017) Application and conversion of soybean hulls, u knjizi: *Soybean – The basis of yield, biomass and productivity*, editor: Kasai M., izdavač: InTechOpen, London, 111-132. doi: 10.5772/66744
143. Lyu C., Zhou D., Wang J. (2016) Removal of multi-dye wastewater by the novel integrated adsorption and Fenton oxidation process in a fluidized bed reactor. *Environmental Science and Pollution Research*, **23(20)**, 20893-20903. doi: 10.1007/s11356-016-7272-2
144. Ma C.M., Yang B-Y., Hong G-B. (2021) Husk of agarwood fruit-based hydrogel beads for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solutions. *Molecules*, **26**, 1437. doi: 10.3390/molecules26051437

145. Mäkelä M., Benavente V., Fullana A. (2016) Hydrothermal carbonization of industrial mixed sludge from a pulp and paper mill. *Bioresource Technology*, **200**, 444-450. doi: 10.1016/j.biortech.2015.10.062
146. Maleki Rizi M.H., Aghabarari B., Alizadeh M., Khanlarkhani A., Martinez Huerta M.V. (2019) The role of cobalt and copper nanoparticles on performance of magnetite-rich waste material in Fenton reaction. *International Journal of Environmental Science and Technology*, **16**, 373-382. doi: 10.1007/s13762-017-1579-5
147. Manshoven S., Christis M., Vercauteren A., Arnold M., Nicolau M., Lafond E., Mortensen L.F., Coscieme L. (2019) *Textiles and the environment in a circular economy. Eionet Report – ETC/WMGE 2019/6*. European Environment Agency – European Topic Centre on Waste and Materials in a Green Economy. 1-60.
148. Marcelo C.R., Puiatti G.A., Nascimento M.A., Oliveira A.F., Lopes R.P. (2018) Degradation of the Reactive Blue 4 dye in aqueous solution using zero-valent copper nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, **2018**, 4642038. doi: 10.1155/2018/4642038
149. Martinez Stagnaro S.Y., Volzone C., Rueda M.L. (2012) Influence of thermal treatment on bentonite used as adsorbent for Cd, Pb, Zn retention from mono-solute and poly-solute aqueous solutions. *Materials Research*, **15(4)**, 549-553. doi: 10.1590/S1516-14392012005000074
150. Martins R.C., Henriques L.R., Quinta-Ferreira R.M. (2013) Catalytic activity of low cost materials for pollutants abatement by Fenton's process. *Chemical Engineering Science*, **100**, 225-233. doi: 10.1016/j.ces.2013.03.024
151. Matavos-Aramyan S., Moussavi M. (2017) Advances in Fenton and Fenton based oxidation processes for industrial effluent contaminants control-A review. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*, **2(4)**, 1-17. doi: 10.19080/IJESNR.2017.02.555594
152. Mei Y., Zeng J., Sun M., Ma J., Komareni S. (2020) A novel Fenton-like system of Fe₂O₃ and NaHSO₃ for Orange II degradation. *Separation and Purification Technology*, **230**, 115866. doi: 10.1016/j.seppur.2019.115866
153. Méndez A., Barriga S., Fidalgo J.M., Gascó G. (2009) Adsorbent materials from paper industry waste materials and their use in Cu(II) removal from water. *Journal of Hazardous Materials*, **165**, 736-743. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.055
154. Mirzaei A., Chen Z., Haghghat F., Yerushalmi L. (2017) Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review. *Chemosphere*, **174**, 665-688. doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.019

155. Módenes A.N., Espinoza-Quiñones F.R., Colombo A., Geraldí C.L., Trigueros D.E.G. (2015) Inhibitory effect on the uptake and diffusion of Cd^{2+} onto soybean hull sorbent in Cd-Pb binary sorption systems. *Journal of Environmental Management*, **154**, 22-32. doi: j.jenvman.2015.02.022
156. Mohammadifard Z., Saboori R., Mirbagheri N.S., Sabbaghi S. (2019) Heterogeneous photo-Fenton degradation of formaldehyde using MIL-100(Fe) under visible light irradiation. *Environmental Pollution*, **251**, 783-791. doi: 10.1016/j.envpol.2019.04.143
157. Monteagudo J.M., Durán A., Aguirre M., San Martín I. (2010) Photodegradation of reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H_2O_2 and air injection. *Chemical Engineering Journal*, **162**, 702-709. doi: 10.1016/j.cej.2010.06.029
158. Monteagudo J.M., Durán A., San Martín I., García S. (2014) Ultrasound-assisted homogeneous photocatalytic degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution. *Applied Catalysis B: Environmental*, **152-153**, 59-67. doi: 10.1016/j.apcatb.2014.01.014
159. Mustafa S., Tasleem S., Naeem A. (2004) Surface charge properties of Fe_2O_3 in aqueous and alcoholic mixed solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **275**, 523-529. doi: 10.1016/j.jcis.2004.02.089
160. Nair A., Makwana A., Ahammed M. (2014) The use of response surface methodology for modelling and analysis of water and wastewater treatment processes: A review. *Water Science & Technology*, **69.3**, 464-478. doi: 10.2166/wst.2013.733
161. Nakamura K.C., Guimarães L.S., Magdalena A.G., Angelo A.C.D., De Andrade A.R., Garcia-Segura S., Pipi A.R.F. (2019) Electrochemically-driven mineralization of Reactive Blue 4 cotton dye: On the role of *in situ* generated oxidants. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **840**, 415-422. doi: 10.1016/j.jelechem.2019.04.016
162. Nanda B., Mishra B.B., Nayak R., Devi N. (2020) Hydrometallurgical recovery of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ from red mud and photo-Fenton degradation of organic dye using CuO promoted $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Indian Chemical Engineer*. doi: 10.1080/00194506.2020.1821793
163. Nandiyanto A.B.D., Oktiani R., Ragadhita R. (2019) How to read and interpret FTIR spectroscopy of organic material. *Indonesian Journal of Science & Technology*, **4(1)**, 97-118. doi: 10.17509/ijost.v4i1.15806
164. Nascimento M.A., Cruz J.C., Rodrigues G.D., de Oliveira A.F., Lopes R.P. (2018) Synthesis of polymeric nanoparticles from spent lithium-ion batteries and application in the removal of reactive blue 4 dye. *Journal of Cleaner Production*, **202**, 264-272. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.08.118
165. Nasuha N., Ismail S., Hameed B.H. (2017) Activated electric arc furnace slag as an effective and reusable Fenton-like catalyst for the

- photodegradation of methylene blue and acid blue 29. *Journal of Environmental Management*, **196**, 323-329. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.02.070.
166. Navalon S., Alvaro M., Garcia H. (2010) Heterogeneous Fenton catalysts based on clays, silicas and zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, **99**, 1-26. doi: /10.1016/j.apcatb.2010.07.006
167. Navalon S., Dhakshinmoorthy A., Alvaro M., Garcia H. (2011) Heterogeneous Fenton catalysts based on Activated Carbon and Related Materials. *Chemistry & Sustainability, Energy & Related materials*, **4(12)**, 1712-1730. doi: 10.1002/cssc.201100216
168. Neti N.R., Misra R. (2012) Efficient degradation of Reactive Blue 4 in carbon bed electrochemical reactor. *Chemical Engineering Journal*, **184**, 23-32. doi: 10.1016/j.cej.2011.12.014
169. Newson T., Dyer T., Adam C., Sharp S. (2006) Effect of structure on the geotechnical properties of bauxite residue. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **132**, 143-151. doi: 10.1061/ASCE1090-02412006132:2143
170. Nguyen L.H., Van H.T., Nguyen Q.T., Nguyen T.H., Nguyen T.B.L., Nguyen V.Q., Bui T.U., Sy H.L. (2021) Paper waste sludge derived-hydrochar modified by iron (III) chloride for effective removal of Cr(VI) from aqueous solution: Kinetic and isotherm studies. *Journal of Water Process Engineering*, **39**, 101877. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101877
171. Nidheesh P.V. (2015) Heterogeneous Fenton catalysts for the abatement of organic pollutants from aqueous solution: A review. *RSC Advances*, **5**, 40552. doi: 10.1039/c5ra02023a
172. Nidheesh P.V., Gandhimathi R., Ramesh S.T. (2013) Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, **20**, 2099-2132. doi: 10.1007/s11356-012-1385-z
173. Nimkar U. (2018) Sustainable chemistry: A solution to the textile industry in a developing world. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, **9**, 13-17. doi: 10.1016/j.cogsc.2017.11.002
174. Nippatlapalli N., Philip L. (2021) Advanced oxidation processes for dye removal, u knjizi: *Advanced removal techniques for dye-containing wastewaters*, editori: Muthu S.S., Khadir A., izdavač: Springer, Singapur. 71-128. doi: 10.1007/978-981-16-3164-1
175. Niu Y., Rasi K., Hughes M., Halme M., Fink G. (2021) Prolonging life cycles of construction materials and combating climate change by cascading: The case of reusing timber in Finland. *Resources, Conservation & Recycling*, **170**, 105555. doi: 10.1016/j.resconrec.2021.105555

176. Nogueira F.G.E., Lopes J.H., Silva A.C., Lago R.M., Fabris J.D., Oliveira L.C.A. (2011) Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene. *Applied Clay Science*, **51**, 385-389. doi: 10.1016/j.clay.2010.12.007
177. Okada K., Yamamoto N., Kameshima Y., Yasumori A. (2003) Porous properties of activated carbons from waste newspaper prepared by chemical and physical activation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **262**, 179-193. doi: 10.1016/S0021-9797(03)00107-3
178. Oliveira A.A.S., Tristão J.C., Ardisson J.D., Dias A., Lago R.M. (2011) Production of nanostructured magnetic composites based on Fe⁰ nuclei coated with carbon nanofibers and nanotubes from red mud waste and ethanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, **105**, 163-170. doi: 10.1016/j.apcatb.2011.04.007
179. Orolínová Z., Mockovčíaková A., Dolinská S., Briančin J. (2012) Effect of thermal treatment on the bentonite properties. *Arhiv za tehničke nauke*, **7(1)**, 49-56. doi: 10.5825/afts.2012.0407.0490
180. Ovčáčiková H., Velička M., Maierová P., Vlček J., Tokarský J., Čegan T. (2021) Characterization of waste sludge pigment from production of ZnCl₂. *Minerals*, **11(3)**, 313. doi: 10.3390/min11030313
181. Ozturk E., Cinpei N.C. (2018) Water efficiency and wastewater reduction in an integrated woolen textile mill. *Journal of Cleaner Production*, **201**, 686-696. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.08.021
182. Ozturk E., Koseoglu H., Karaboyaci M., Yigit N.O., Yetis U., Kitis M. (2016) Sustainable textile production: cleaner production assessment/eco-friendly analysis study in a textile mill. *Journal of Cleaner Production*, **138**, 248-263. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.02.071
183. Panda J., Sahoo J.K., Panda P.K., Sahu S.N., Samal M., Pattanayak S.K., Sahu R. (2019) Adsorptive behavior of zeolitic imidazolate framework-8 towards anionic dye in aqueous media: Combined experimental and molecular docking study. *Journal of Molecular Liquids*, **278**, 536-545. doi: 10.1016/j.molliq.2019.01.033
184. Panda S.K., Aggarwal I., Kumar H., Prasad L., Kumar A., Sharma A., Vo D-V.N., Thuan D.V., Mishra V. (2021) Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review. *Environmental Chemistry Letters*, **19(3)**, 1-39. doi: 10.1007/s10311-020-01173-9
185. Pattnaik P., Dangayach G.S., Kumar Bhardwaj A. (2018) A review on the sustainability of textile industries wastewater with and without treatment methodologies. *Reviews on Environmental Health*, **33(2)**, 163-203. doi: 10.1515/reveh-2018-0013
186. Pepper R.A., Couperthwaite S.J., Millar G.J. (2016) Comprehensive examination of acid leaching behaviour of mineral phases from red mud:

- Recovery of Fe, Al, Ti and Si. *Minerals Engineering*, **99**, 8-18. doi: 10.1016/j.mineng.2016.09.012
187. Pinto P.S., Lanza G.D., Ardisson J.D., Lago R.M. (2019) Controlled dehydration of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ to Fe_2O_3 : Developing mesopores with complexing iron species for the adsorption of β -lactam antibiotics. *Journal of Brazilian Chemical Society*, **30(2)**, 310-317. doi: 10.21577/0103-5053.20180179
188. PKS (2020) E-Bilten Udruženje za industriju tekstila, odeće, kože i obuće – IV kvartal 2020. (oktobar-decembar 2020). *Privredna Komora Srbije*, 1-51. <https://usluge.pks.rs/portal/publikacije/448> (preuzeto: 10.12.2021)
189. Pliego G., Zazo J.A., Garcia-Muñoz P., Munoz M., Casas J.A., Rodriguez J.J. (2015) Trends in the intensification of the Fenton process for wastewater treatment – An overview. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **45(24)**, 2611-2692. doi: 10.1080/10643389.2015.1025646
190. Pucar Milidrag G., Prica M., Kerkez D., Dalmacija B., Kulic A., Tomasevic Pilipovic D., Becelic Tomim M. (2018) A comparative study of the decolorization capacity of the solar-assisted Fenton process using ferrioxalate and Al,Fe-bentonite catalysts in a parabolic trough reactor. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **93**, 436–449. doi: 10.1016/j.jtice.2018.08.015
191. Qian Y., Wang W., Yue F. (2014) Remediation of TCE-contaminated water by enhanced chemical oxidation using $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{H}_2\text{O}_2$ /red mud. *Desalination and Water Treatment*, **2014**, 1-8. doi: 10.1080/19443994.2014.988648
192. Qing Q., Guo Q., Zhou L., Gao X., Lu Y., Zhang Y. (2017) Comparison of alkaline and acid pretreatments for enzymatic hydrolysis of soybean hull and soybean straw to produce fermentable sugars. *Industrial Crops and Products*, **109**, 391-397. doi: 10.1016/j.indcrop.2017.08.051
193. Qiu J., Yang R., Li M., Jiang N. (2005) Preparation and characterization of porous ultrafine Fe_2O_3 particles. *Materials Research Bulletin*, **40**, 1968-1975. doi: 10.1016/j.materresbull.2005.05.025
194. Qutob D., Ma F., Peterson C. A., Bernards M. A., Gijzen M. (2008) Structural and permeability properties of the soybean seed coat. *Botany*, **86**, 219–227. doi: 10.1139/b08-002
195. Rajput H., Verma A., Kaur M., Kaur T., Toor A.P. (2016) Heterogeneous solar photo-Fenton degradation of Reactive Black using foundry sand and fly ash: Value addition to waste. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*, **24(01)**, 124-132. doi: 10.3846/16486897.2015.1109517

196. Ramos M.D.N., Santana C.S., Velloso C.C.V., da Silva A.H.M., Magalhães F. (2021) A review on the treatment of textile industry effluents through Fenton processes. *Process Safety and Environmental Protection*, **155**, 366-386. doi: 10.1016/j.psep.2021.09.029
197. Rápó E., Tonk S. (2021) Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: A review of results from the last five years (2017-2021). *Molecules*, **26**, 5419. doi: 10.3390/molecules26175419
198. Ratner B. (2009) The correlation coefficient: Its values range between +1/-1, or do they? *Journal of Targeting, Measurement and Analysis for Marketing*, **17**, 139–142. doi: 10.1057/jt.2009.5
199. Reckamp J.M., Garrido R.A., Satrio A.J., (2014) Selective pyrolysis of paper mill sludge by using pretreatment processes to enhance the quality of bio-oil and biochar products. *Biomass and Bioenergy*, **71**, 235-244. doi: 10.1016/j.biombioe.2014.10.003
200. Riaz M.N. (2016) Soy Beans: Processing, u knjizi: *Encyclopedia of Food and Health*, editori: Caballero B., Finglas P.M., Toldrá, izdavač: Academic Press, SAD, 48-53. doi: 10.1016/B978-0-12-384947-2.00641-3
201. Rizzuti A.M., Lancaster D.J. (2013) Utilizing soybean hulls and rice hulls to remove textile dyes from contaminated water. *Waste and Biomass Valorization*, **4**, 647-653. doi: 10.1007/s12649-012-9167-x
202. Robles Barros P.J., Ascheri D.P.R., Santos M.L.S., Morais C.C., Ascheri J.L.R. Signini R., dos Santos D.M., de Campos A.J., Devilla I.A. (2020) Soybean hulls: Optimization of the pulping and bleaching processes and carboxymethyl cellulose synthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, **144**, 208-218. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.074
203. Rodríguez R., Espada J.J., Pariente M.I., Melero J.A., Martínez F., Molina R. (2016) Comparative life cycle assessment (LCA) study of heterogeneous and homogeneous Fenton processes for the treatment of pharmaceutical wastewater. *Journal of Cleaner Production*, **124**, 21-29. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.02.064
204. RZS (2021) Statistički godišnjak Republike Srbije – 2021. *Republički zavod za statistiku*, 187-260. ISSN 0354-4206
205. Saavedra Y.M.B., Iritani D.R., Pavan A.L.R., Ometto A.R. (2018) Theoretical contribution of industrial ecology to circular economy. *Journal of Cleaner Production*, **170**, 1514-1522. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.260
206. Sakkas V.A., Islam M.A., Stalikas C., Albanis T.A. (2010) Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *Journal of Hazardous Materials*, **175**, 33-44. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.050

207. Samsudin E.M., Goh S.N., Wu T.Y., Ling T.T., Abd.Hamid S.B., Juan J.C. (2015) Evaluation on the photocatalytic degradation activity of Reactive Blue 4 using pure anatase nano-TiO₂. *Sains Malaysiana*, **44(7)**, 1011-1019. doi: 10.17576/jsm-2015-4407-13
208. Santos D.R., Martins C.R., de Arruda Rodrigues C. (2020) Characterization of nanotubular oxide layer grown on Ti14wt.%Nb alloy by anodization and its performance in photoelectrocatalytic process. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **24**, 1877-1888. doi: 10.1007/s10008-020-04663-6
209. Savun-Hekimoğlu B., Ince N.H. (2018) Reprint of: Decomposition of PPCPs by ultrasound-assisted advanced Fenton reaction: A case study with salicylic acid. *Ultrasonics Sonochemistry*, **40**, 46-52. doi: 10.1016/j.ultsonch.2017.09.048
210. Saxena S., Raja A.S.M., Arputharaj A. (2017) Challenges in Sustainable Wet Processing of Textiles. Textiles and Clothing Sustainability, u knjizi: *Textile Science and Clothing Technology*, editor: Muthu S., izdavač: Springer, Singapur. 43-79. doi: 10.1007/978-981-10-2185-5_2
211. Schneider J.T., Firak D.S., Ribeiro R.R., Peralta-Zamora P. (2020) Use of scavenger agents in heterogeneous photocatalysis: truths, half-truths, and misinterpretations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **22**, 15723–15733. doi: 10.1039/d0cp02411b
212. Shao L., Wei G., Wang Y., li Z., Zhang L., Zhao S., Zhou M. (2016) Preparation and application of acidified/calcined red mud catalyst for catalytic degradation of butyl xanthate in Fenton-like process. *Environmental Science and Pollution Research*, **23**, 152020-15207. doi: 10.1007/s11356-016-6691-4
213. Sharma J., Sharma S., Soni V. (2021) Classification and impact of synthetic textile dye on aquatic flora: A review. *Regional Studies in Marine Science*, **45**, 101802. doi: 10.1016/j.rsma.2021.101802
214. Shindhal T., Rakholiya P., Varjani S., Pandey A., Ngo H.H., Guo W., Ng H.Y., Taherzadeh M.J. (2021) A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. *Bioengineered*, **12:1**, 70-87. doi: 10.1080/21655979.2020.1863034
215. Shipley H.J., Engates K.E., Guettner A.M. (2011) Study of iron oxide nanoparticles in soil for remediation of arsenic. *Journal of Nanoparticle Research*, **13**, 2387-2397. doi: 10.1007/s11051-010-9999-x
216. Shrivastava S., Rao S.N. (2011) Pickling waste as an inexpensive iron source for Fenton oxidation of synthetic dye bath waste. *Clean – Soil, Air, Water*, **39(11)**, 996-1000. doi: 10.1002/clen.201100104
217. Sillanpää M., Ncibi C. (2019) Chapter Four - Circular economy in action: Case studies about the transition from the linear economy in the

- chemical, mining, textile, agriculture, and water treatment industries, u knjizi: *The Circular Economy, Case Studies About the Transition from the Linear Economy*, editori: Sillanpää M., Ncibi C., izdavač: Academic Press, Elsevier. 111-206. doi: 10.1016/B978-0-12-815267-6.00004-9
218. Silva L.G.M., Moreira F.C., Souza A.A.U, Souza S.M.A.G.U, Boaventura R.A.R., Vilar V.J.P. (2018) Chemical and electrochemical advanced oxidation processes as apolishing step for textile wastewater treatment: A study regarding the discharge into the environment and the reuse in the textile industry. *Journal of Cleaner Production*, **198**, 430-442. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.001
219. Sirajudheen P., Karthikeyan P., ramkumar K., Nisheetha P., Meenakshi S. (2021) Magnetic carbon-biomass from the seeds of *Moringa oleifera*@MnFe₂O₄ composite as an effective and recyclable adsorbent for the removal of organic pollutants from water. *Journal of Molecular Liquids*, **327**, 114829. doi: 10.1016/j.molliq.2020.114829
220. Službeni glasnik RS (67/2011, 48/2012, 1/2016) Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje. *Vlada Republike Srbije*, 42-44.
221. SRPS EN 12879: 2007 Karakterizacija mulja-određivanje gubitka žarenjem suve mase
222. SRPS EN 12880: 2007 Karakterizacija mulja-određivanje suvog ostatka i sadržaja vode
223. Stupar S.Lj., Grgur B.N., Radišić M.M., Onjia A.E., Ivanković N.D., Tomašević A.V., Mijin D.Ž. (2020) Oxidative degradation of Acid Blue 111 by electro-assisted Fenton process. *Journal of Water Process Engineering*, **36**, 101394. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101394
224. Su X., Li X., Ma L., Fan J. (2019) Formation and transformation of schwertmannite in the classic Fenton process. *Journal of Environmental Sciences*, **82**, 145-154. doi: 10.1016/j.jes.2019.03.004
225. Swain B., Akcil A., Lee J-C. (2020) Red mud valorization an industrial waste circular economy challenge; review over processes and their chemistry. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 1-51. doi: 10.1080/10643389.2020.1829898
226. Thomas N., Dionysiou D.D., Pillai S.C. (2021) Heterogeneous Fenton catalysts: A review of recent advances. *Journal of Hazardous Materials*, **404**, 124082. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124082
227. Toro-Trochez J.L., Carrillo-Pedraza E.S., Bustos-Martínez D., García-Meteos F.J., Ruiz-Rosas R.R., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. (2019) Thermogravimetric characterization and pyrolysis of soybean hulls. *Bioresource Technology Reports*, **6**, 183-189. doi: 10.1016/j.biteb.2019.02.009

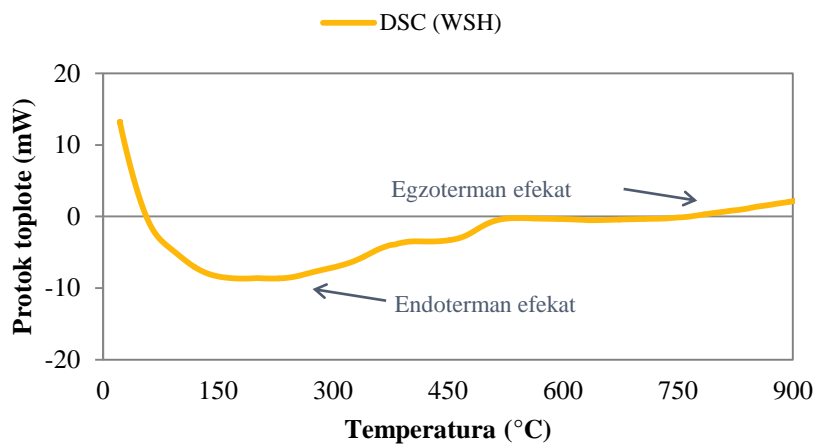
228. Trovo A.G., Pupo Nogueira R.F., Agüera A., Fernandez-Alba A.R., Malato S. (2011) Degradation of the antibiotic amoxicillin by photo-Fenton process – Chemical and toxicological assessment. *Water Research*, **45**, 1394-1402. doi: 10.1016/j.watres.2010.10.029
229. Vakili M., Rafatullah M., Ibrahim M.H., Abdullah A.Z., Gholami Z., Salamatinia B. (2017) Enhancing reactive blue 4 adsorption through chemical modification of chitosan with hexadecylamine and 3-aminopropyl triethoxysilane. *Journal of Water process Engineering*, **15**, 49-54. doi: 10.1016/j.jwpe.2016.06.005
230. Velichkova F., Julcour-Lebigue C., Koumanova B., Delmas H. (2013) Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **1(4)**, 1214-1222. doi: 10.1016/j.jece.2013.09.011
231. Verma A.K., Raghukumar C., Parvatkar R.R., Naik C.G. (2012) A rapid two-step bioremediation of the anthraquinone dye, Reactive Blue 4 by a marine-derived fungus. *Water, Air & Soil Pollution*, **223**, 3499-3509. doi: 10.1007/s11270-012-1127-3
232. Volmajer Valh J., Majcen le Marechal A., Vajnhandl S., Jerič T., Šimon E. (2011) 4.20 – Water in the textile industry, u knjizi: *Treatise on Water Science* (volume 4), editor: Wilderer P., izdavač: Elsevier. 685-706. doi: 10.1016/B978-0-444-53199-5.00102-0
233. Vorontsov A.V. (2019) Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. *Journal of Hazardous Materials*, **372**, 103-112. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.04.033
234. Vukelic Dj., Boskovic N., Agarski B., Radonic J., Budak I., Pap S., Turk Sekulic M. (2018) Eco-design of a low-cost adsorbent produced from waste cherry kernels. *Journal of Cleaner Production*, **174**, 1620-1628. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.11.098
235. Wang J., Liu C., Qi J., Li J., Sun X., Shen J., Han W., Wang L. (2018) Enhanced heterogeneous Fenton-like systems based on highly dispersed Fe⁰-Fe₂O₃ nanoparticles embedded ordered mesoporous carbon composite catalyst. *Environmental Pollution*, **243**, 1068-1077. doi: 10.1016/j.envpol.2018.09.057
236. Wang J., Tang J. (2021) Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: catalytic mechanisms and applications. *Journal of Molecular Liquids*, **332**, 115755. doi: 10.1016/j.molliq.2021.115755
237. Wang L., Hu G., Lyu F., Yue T., Tang H., Han H., Yang Y., Liu R., Sun W. (2019) Application of red mud in wastewater treatment. *Minerals*, **9**, 281. doi: 10.3390/min9050281
238. Wang N., Zheng T., Zhang G., Wang P. (2016) A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of*

- Environmental Chemical Engineering*, 4, 762-787. doi: 10.1016/j.jece.2015.12.016
239. Wang Q., Liu R., Shen X., Wu D. (2013) Fabrication and Methyl Blue adsorption kinetics of α -Fe₂O₃ nanotubes by electrospinning. *Advanced Materials Research*, **699**, 302-307. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.699.302
240. Wang S., Li H., Xie S., Liu S., Xu L. (2006) Physical and chemical regeneration of zeolite adsorbents for dye removal in wastewater treatment. *Chemosphere*, **65**, 82-87. doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.02.043
241. Wang Y., Sun Y., Li W., Tian W., Irini A. (2015) High performance of nanoscaled Fe₂O₃ catalyzing UV-Fenton under neutral condition with a low stoichiometry of H₂O₂: Kinetic study and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, **267**, 1-8. doi: 10.1016/j.cej.2014.08.016
242. Watson M. (2016) The removal of arsenic during drinking water treatment by sorption and coagulation processes. *Doktorska disertacija*, Univerzitet u Novom Sadu.
243. Watson M., Nikić J., Tubić A., Kragulj Isakovski M., Šolić M., Dalmacija B., Agbaba J. (2022) Repurposing spent filter sand from iron and manganese removal systems as an adsorbent for treating arsenic contaminated drinking water. *Journal of Environmental Management*, **302**, 114115. doi: 10.1016/j.jenvman.2021.114115
244. Wei G., Shao L., Mo J., Li Z., Zhang L. (2017) Preparation of a new Fenton-like catalyst from red mud using molasses wastewater as partial acidifying agent. *Environmental Science and Pollution Research*, **24**, 15067-15077. doi: 10.1007/s11356-017-9126-y
245. Wei G-T., Fan C-Y., Zhang L-Y., Ye R-C., Wei T-Y., Tong Z-F. (2012) Photo-Fenton degradation of methyl orange using H₃PW₁₂O₄₀ supported Fe-bentonite catalyst. *Catalysis Communications*, **17**, 184-188. doi: 10.1016/j.catcom.2011.11.003
246. Wei X., Li H-R., Wang L., He Y-F., Wang R-M. (2014) Soybean hulls residue adsorbent for rapid removal of lead ions. *Pure and Applied Chemistry*, **86(5)**, 711-720. doi: 10.1515/pac-2013-1101
247. Wu Q., Ouyang J., Xie K., Sun L., Wang M., Lin C. (2012) Ultrasound-assisted synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO₂ nanotube array photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*, **199-200**, 410-417. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.11.031
248. Xiao C., Li J., Zhang G. (2018) Synthesis of stable burger-like α -Fe₂O₃ catalysts: Formation mechanism and excellent photo-Fenton catalytic performance. *Journal of Cleaner Production*, **180**, 550-559. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.127

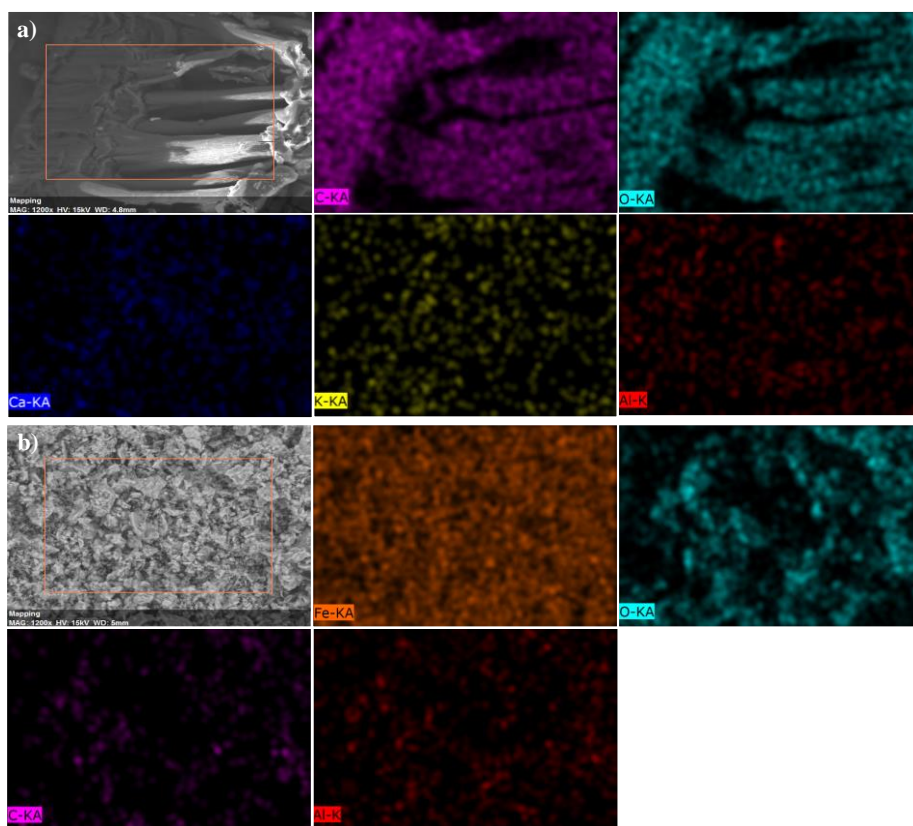
249. Xu H-Y., Zhao H., Cao N-P., Liu Q., Qi S-Y (2016) Heterogeneous Fenton-like discoloration of organic dyes catalyzed by porous schorl ceramite. *Water Science & Technology*, **74.10**, 2417-2426. doi: 10.2166/wst.2016.427
250. Yaraş A., Arslanoğlu H. (2018) Utilization of paper mill sludge for removal of cationic textile dyes from aqueous solutions. *Separation Science and Technology*, **54**, 2555-2566. doi: 10.1080/01496395.2018.1552295
251. Yaseen D.A., Scholz M. (2018) Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Engineering and Technology*, **16**, 1193–1226. doi: 10.1007/s13762-018-2130-z
252. Ye N., Zhu J., Liu J., Li Y., Ke X., Yang J. (2012) Influence of thermal treatment on phase transformation and dissolubility of aluminosilicate phase in red mud. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1488**. doi: 10.1557/opl.2012.1546
253. Yilmaz G. (2011) The effects of temperature on the characteristics of kaolinite and bentonite. *Scientific Research and Essays*, **6(9)**, 1928-1939. doi: 10.5897/SRE10.727
254. Yuan T., Zhang S., Chen Y., Zhang R., Chen L., Ruan X., Zhang S., Zhang F. (2021) Enhanced Reactive Blue 4 biodegradation performance of newly isolated white rot fungus *Antrodia P5* by the synergistic effect of herbal extraction residue. *Frontiers in Microbiology*, **12**, 644679. doi: 10.3389/fmicb.2021.644679
255. Zaharia C., Suteu D. (2012) Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview, u knjizi: *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, editori: Puzyn T., Mostrag-Szlichtyng A., izdavač: IntechOpen. 55-86. doi: 10.5772/32373.
256. ZDHC (2015) Textile industry wastewater discharge quality standards: Literature review. *Zero Discharge of Hazardous Chemicals Programme*, 1-84. <https://www.roadmaptozero.com/documents> (preuzeto: 28.12.2021)
257. Zhang M., Dong H., Zhao L., Wang D., Meng D. (2019) A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective. *Science of The Total Environment*, **670**, 110-121. doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.03.180
258. Zhang N., Zhang G., Chong S., Zhao H., Huang T., Zhu J. (2018) Ultrasonic impregnation of MnO₂/CeO₂ and its application in catalytic sono-degradation of methyl orange. *Journal of Environmental Management*, **205**, 134-141. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.09.073

259. Zhang X., Geng Z., Jian J., He Y., Lv Z., Liu X., Yuan H. (2020) Potassium ferrite as heterogeneous photo-Fenton catalyst for highly efficient dye degradation. *Catalysts*, **10**, 293. doi: 10.3390/catal10030293
260. Zhao L., Lin Z-R., Ma X-H., Dong Y-H. (2018a) Catalytic activity of different iron oxides: Insight from pollutant degradation and hydroxyl radical formation in heterogeneous Fenton-like systems. *Chemical Engineering Journal*, **352**, 343-351. doi: 10.1016/j.cej.2018.07.035
261. Zhao X., Su Y., Li S., Bi Y., Han X. (2018b) A green method to synthesize flowerlike Fe(OH)₃ microspheres for enhanced adsorption performance toward organic and heavy metal pollutants. *Journal of Environmental Sciences*, **73**, 47-57. doi: 10.1016/j.jes.2018.01.010
262. Zhou B., Cao S., Chen F., Zhang F., Zhang Y. (2019) recovery of alkali from Bayer red mud using CaO and/or Mg/O. *Minerals*, **9**, 269. doi: 10.3390/min9050269
263. Zhou G., Fang F., Chen Z., He Y., Sun H., Shi H. (2015) Facile synthesis of paper mill sludge-derived heterogeneous catalyst for the Fenton-like degradation of methylene blue. *Catalysis Communications*, **62**, 71-74. doi: 10.1016/j.catcom.2015.01.010
264. Zhou G., Guo J., Zhou G., Wan X., Shi H. (2016) Photodegradation of Orange II using waste paper sludge-derived heterogeneous catalyst in the presence of oxalate under ultraviolet emitting diode irradiation. *Journal of Environmental Sciences*, **47**, 63-70. doi: 10.1016/j.jes.2015.11.030
265. Zhu Y., Zhu R., Xi Y., Zhu J., Zhu G., He H. (2019) Strategies for enhancing the heterogeneous Fenton catalytic reactivity: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*, **255**, 117739. doi: 10.1016/j.apcatb.2019.05.041
266. Zivica V., Palou M. (2015) Physico-chemical characterization of thermally treated bentonite. *Composites: Part B*, **68**, 436-445. doi: 10.1016/j.compositesb.2014.07.019

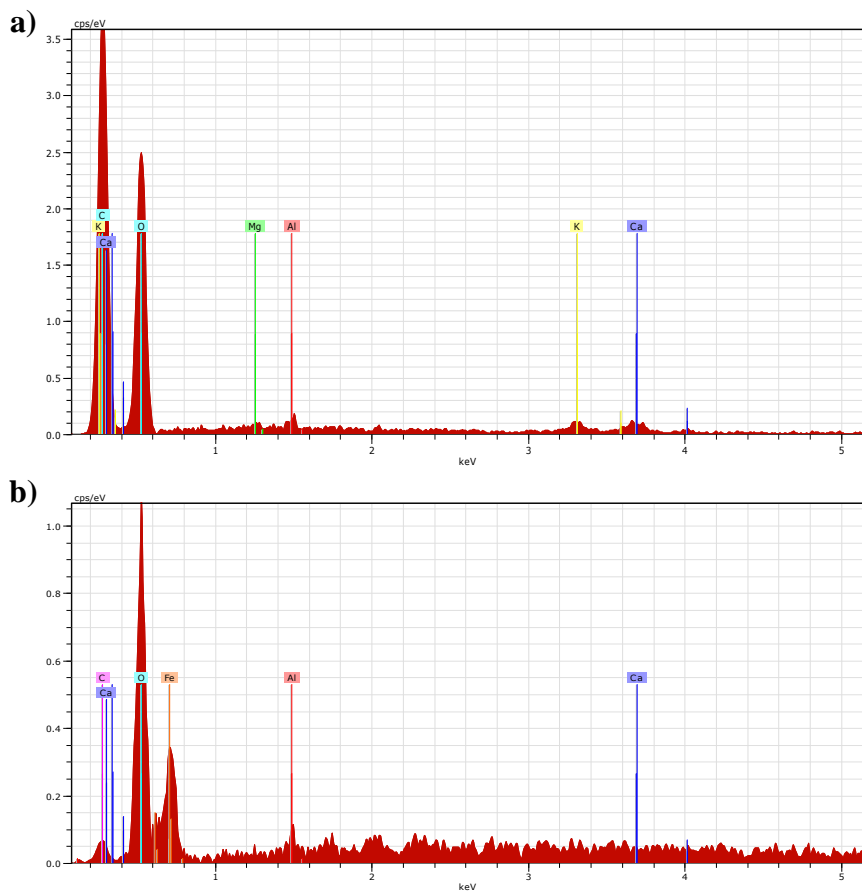
7. PRILOG



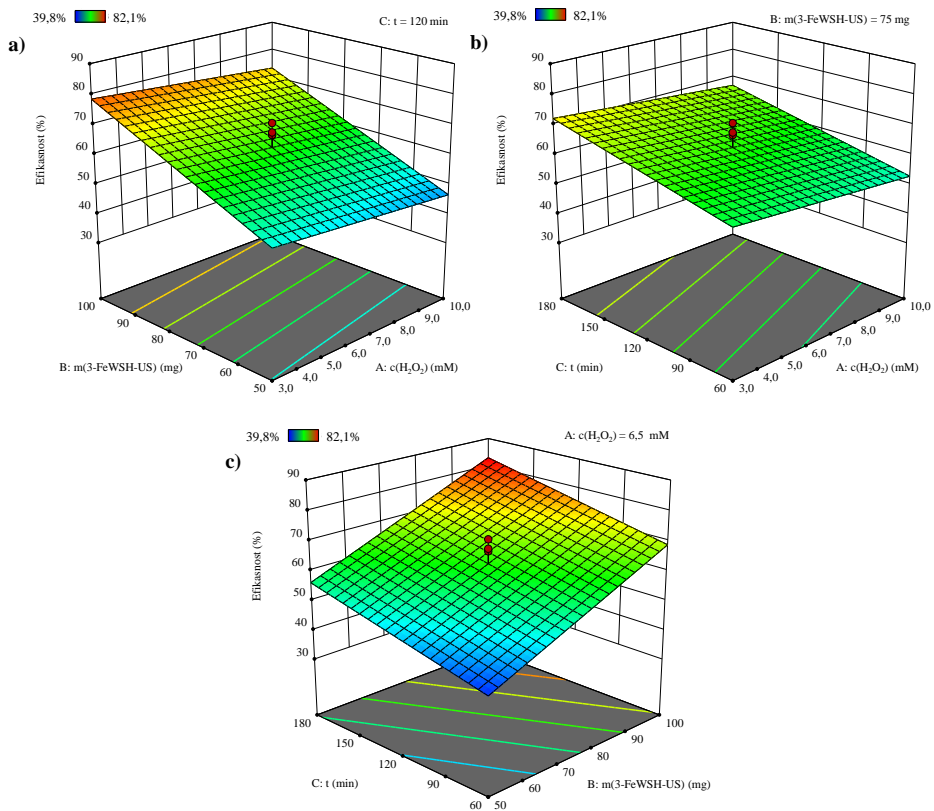
Prilog P-1. Kriva diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) za WSH



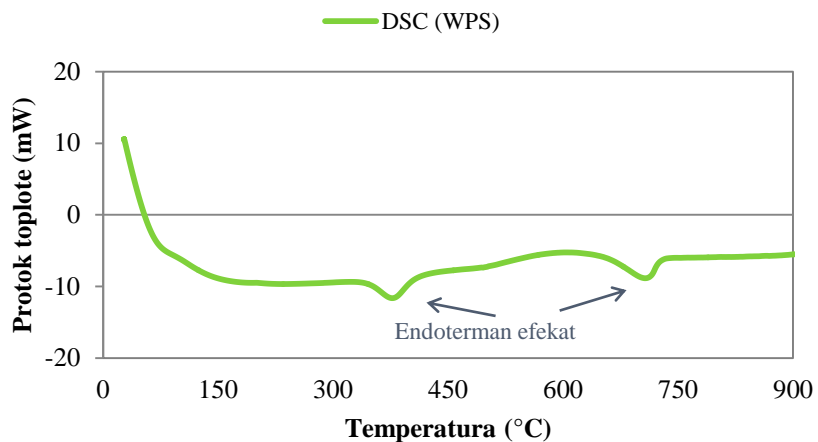
Prilog P-2. EDS - Mapiranje elemenata: a) WSH i b) 3-FeWSH-US



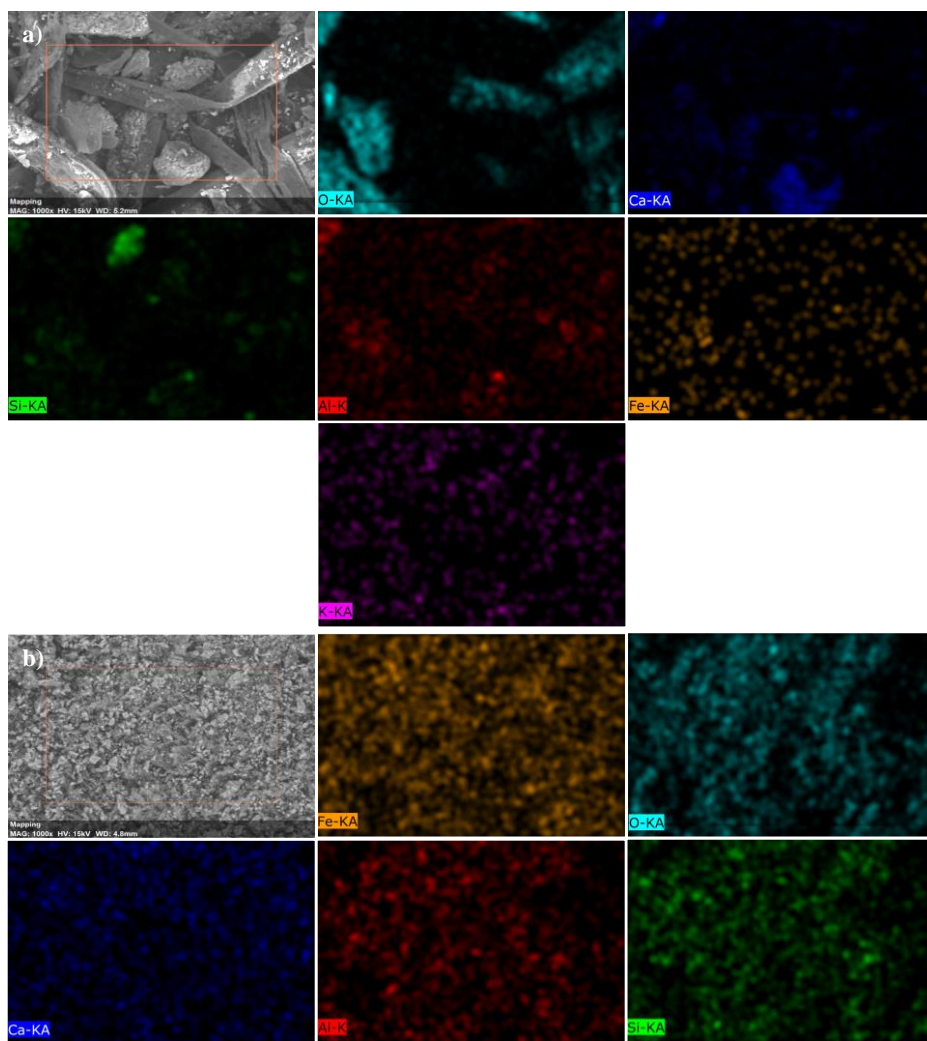
Prilog P-3. EDS – Kvantifikacija elemenata: a) WSH i b) 3-FeWSH-US



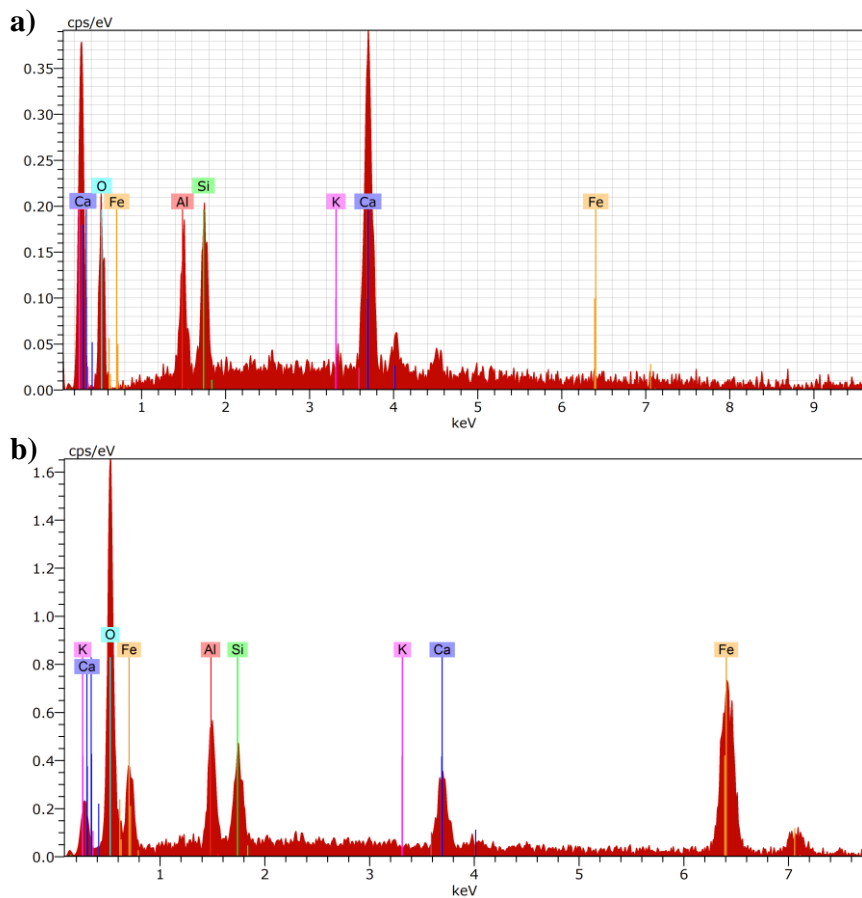
Prilog P-4. 3D grafički prikaz međusobnih interakcija tri nezavisne varijable (3-FeWSH-US)



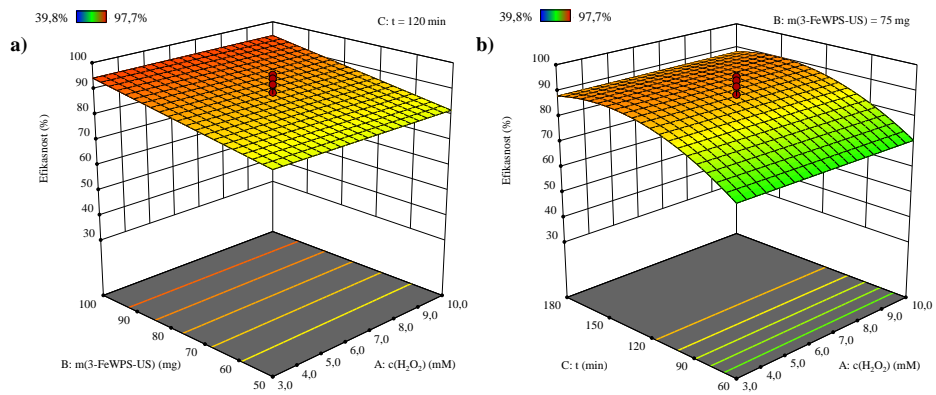
Prilog P-5. Kriva diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) za WPS



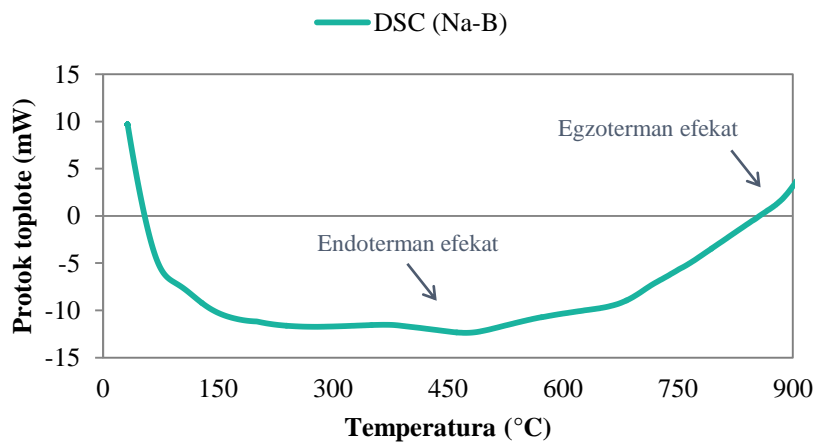
Prilog P-6. EDS - Mapiranje elemenata: a) WPS i b) 3-FeWPS-US



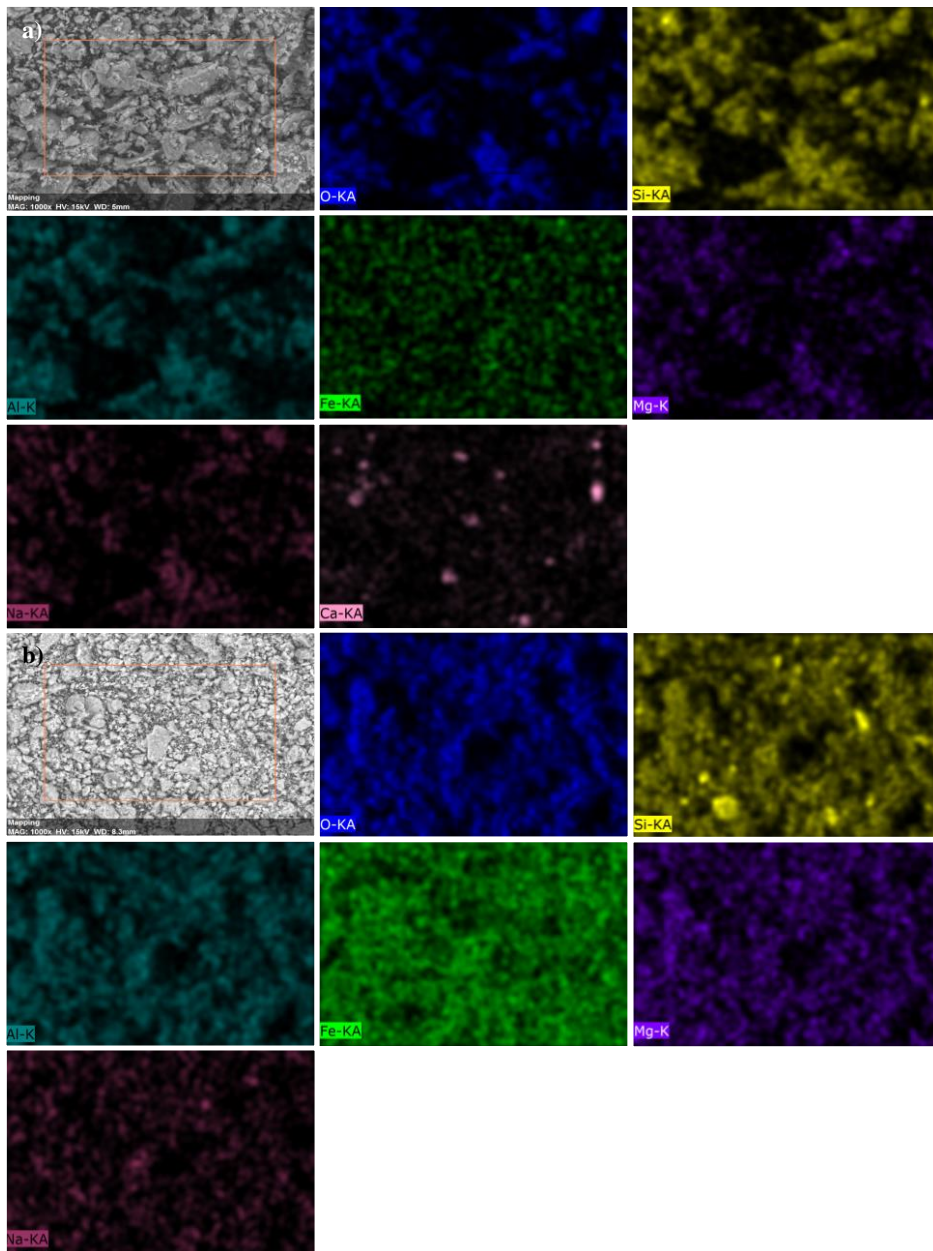
Prilog P-7. EDS – Kvantifikacija elemenata: a) WPS i b) 3-FeWPS-US



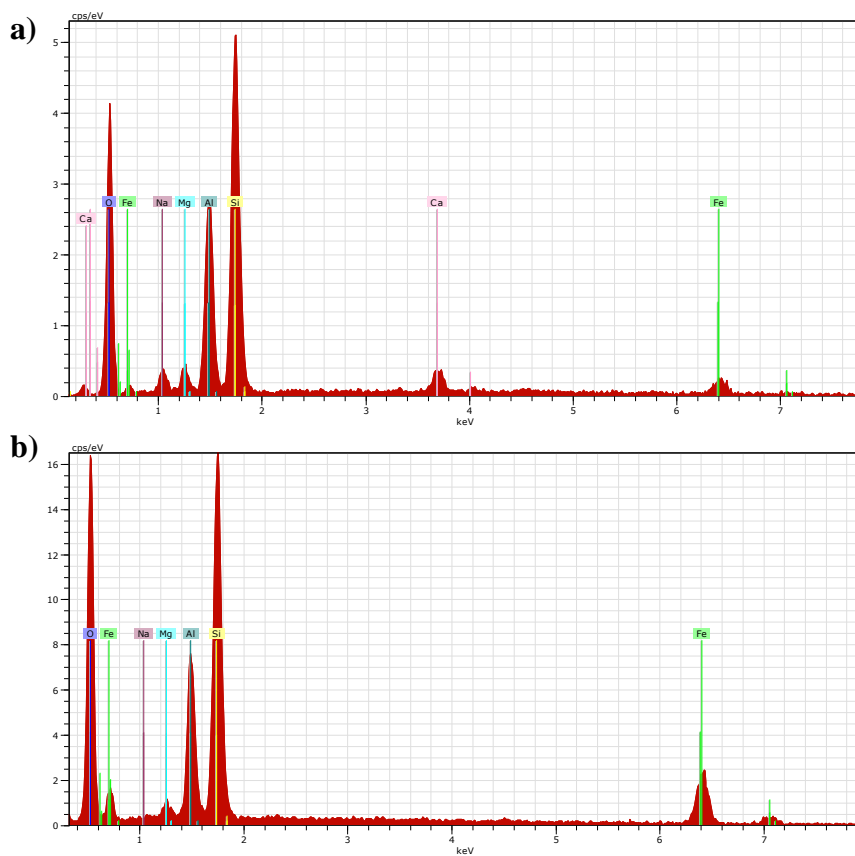
Prilog P-8. 3D grafički prikaz međusobnih interakcija tri nezavisne varijable (3-FeWPS-US)



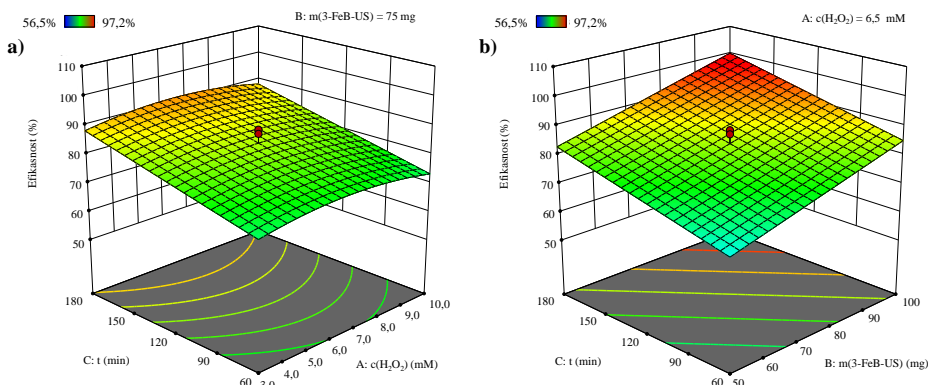
Prilog P-9. Kriva diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) za Na-B



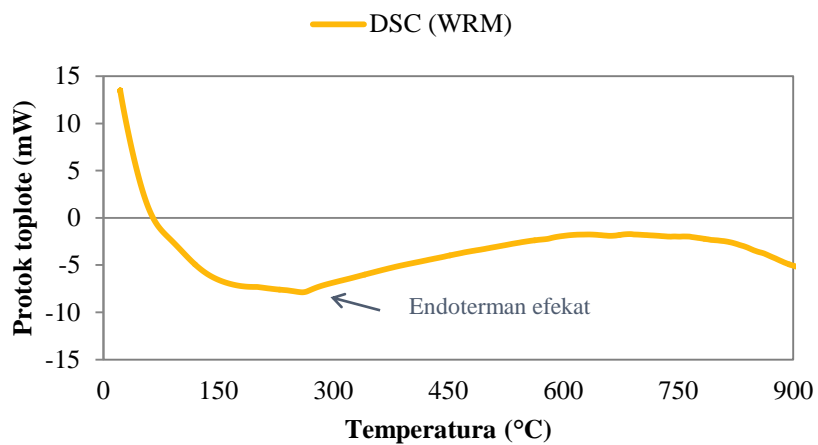
Prilog P-10. EDS - Mapiranje elemenata: a) Na-B i b) 3-FeB-US



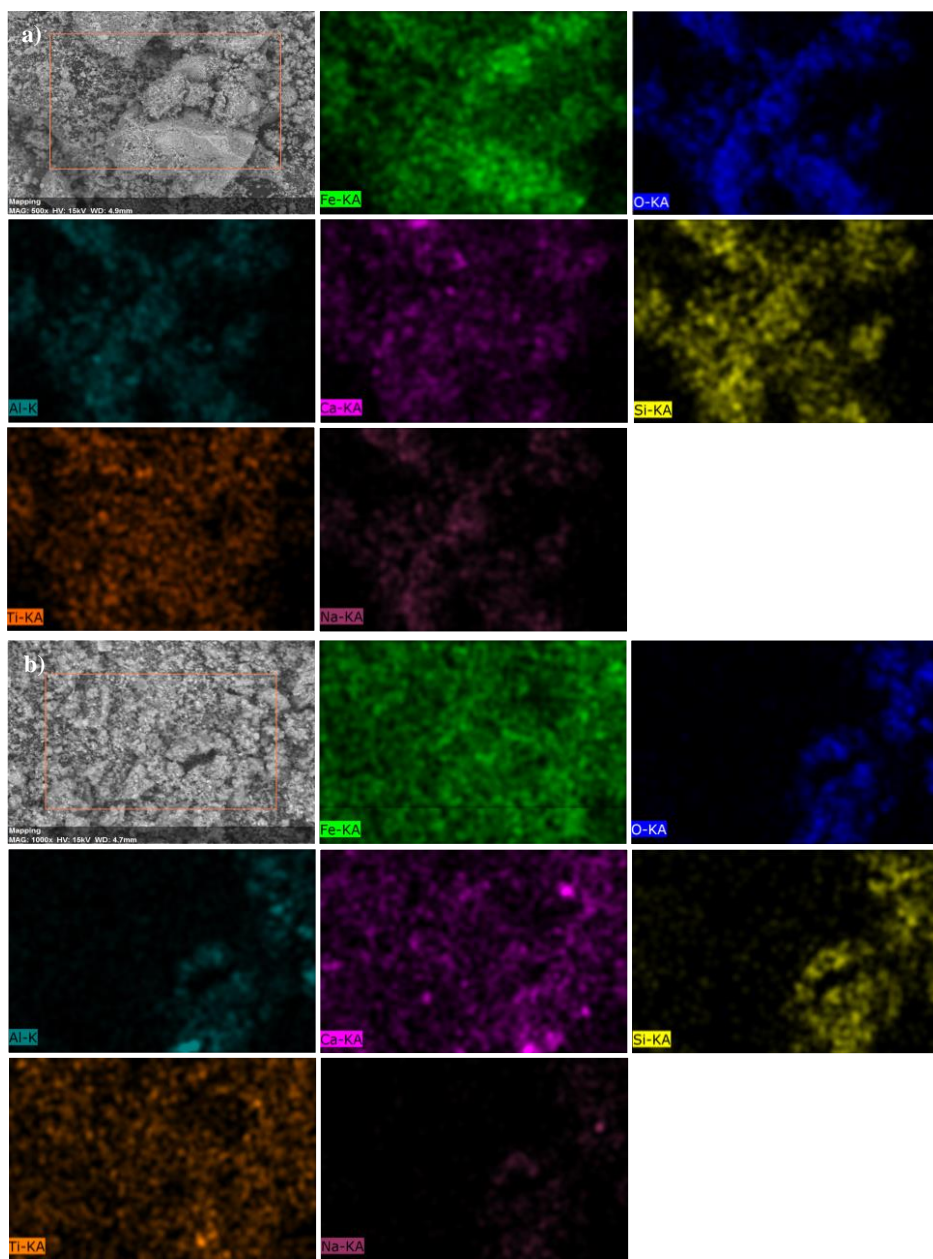
Prilog P-11. EDS – Kvantifikacija elemenata: a) Na-B i b) 3-FeB-US



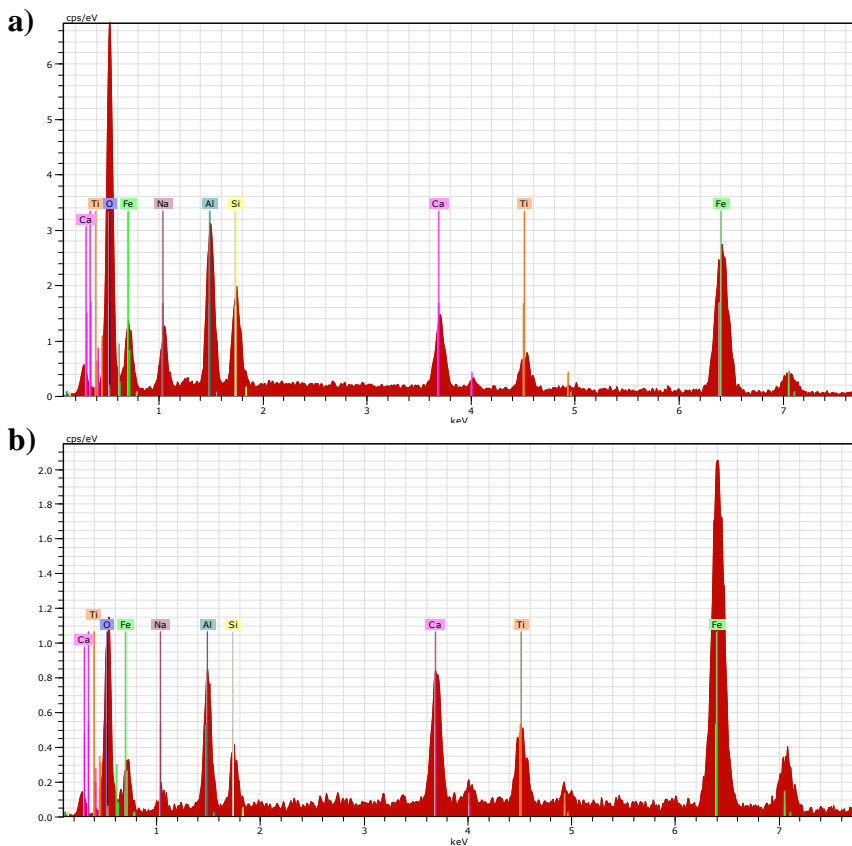
Prilog P-12. 3D grafički prikaz međusobnih interakcija tri nezavisne varijable (3-FeB-US)



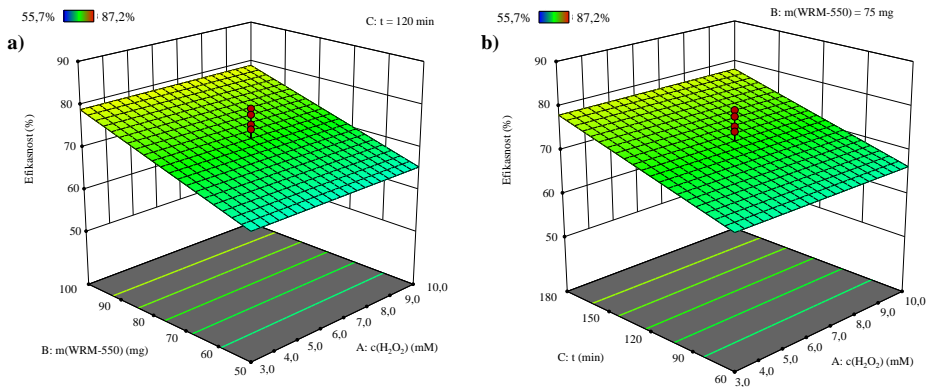
Prilog P-13. Kriva diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) za WRM



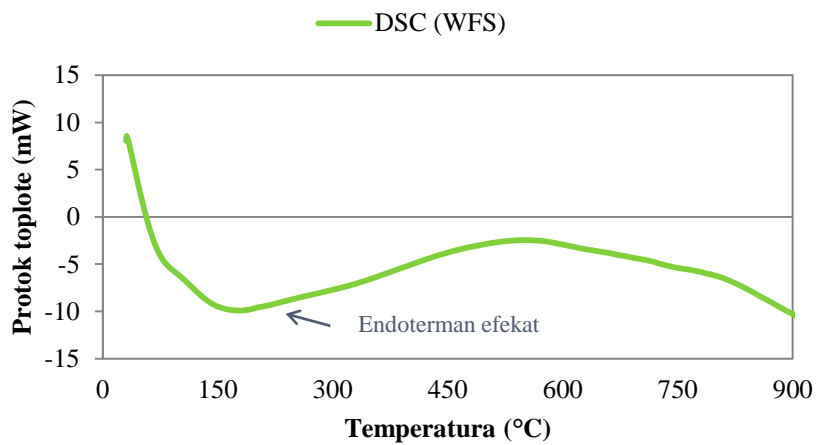
Prilog P-14. EDS - Mapiranje elemenata: a) WRM i b) WRM-550



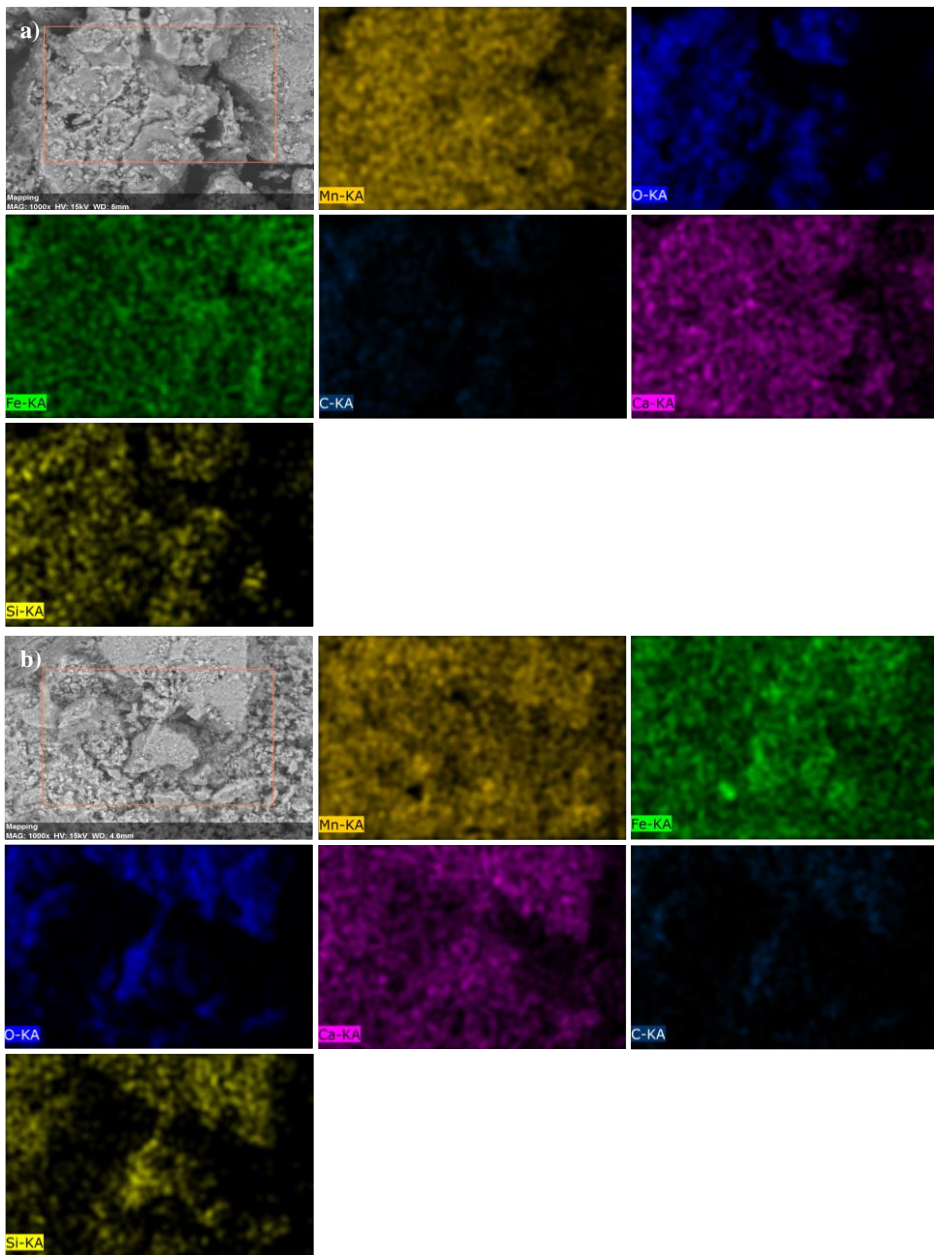
Prilog P-15. EDS – Kvantifikacija elemenata: a) WRM i b) WRM-550



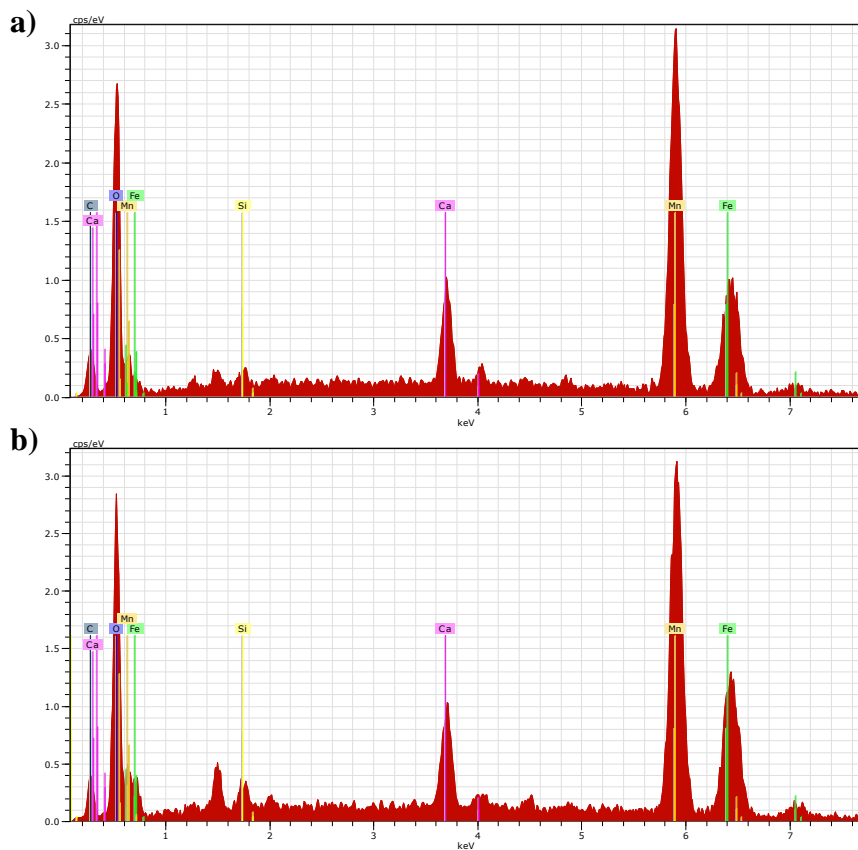
Prilog P-16. 3D grafički prikaz međusobnih interakcija tri nezavisne varijable (WRM-550)



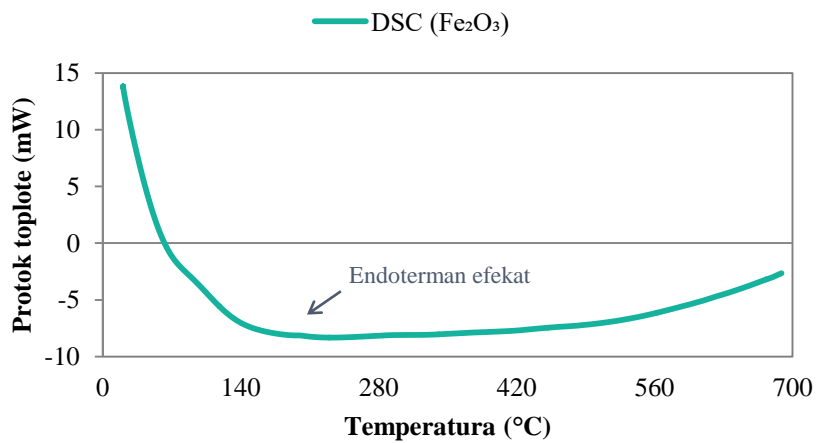
Prilog P-17. Kriva diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) za WFS



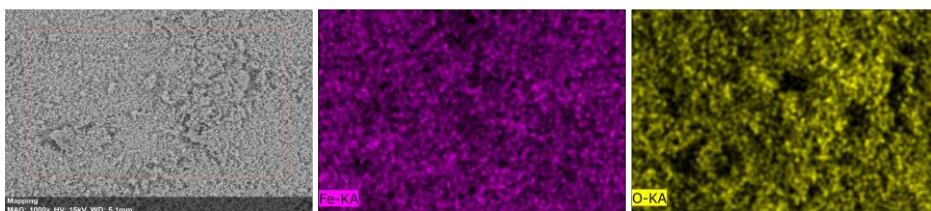
Prilog P-18. EDS - Mapiranje elemenata: a) WFS i b) WFS-550



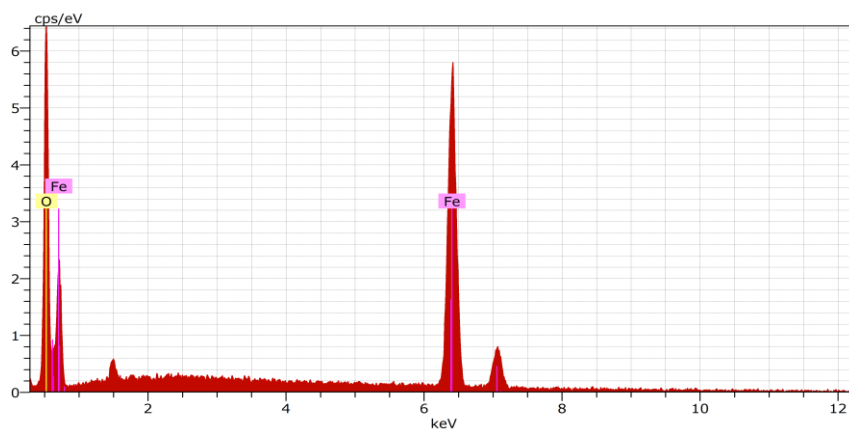
Prilog P-19. EDS – Kvantifikacija elemenata: a) WFS i b) WFS-550



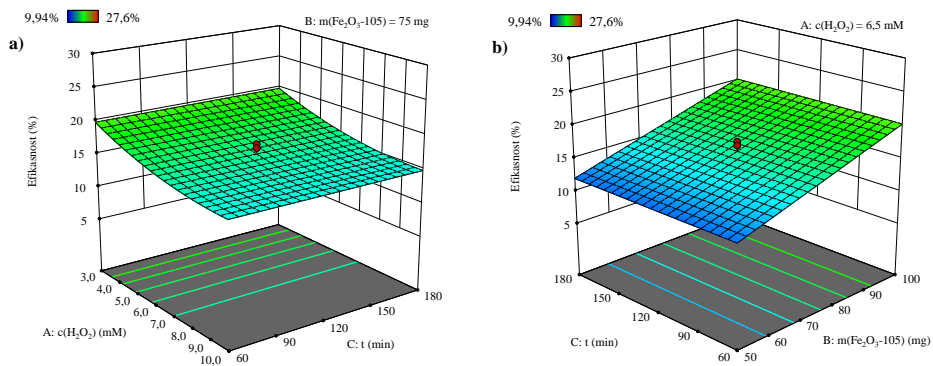
Prilog P-20. Kriva diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) za Fe_2O_3



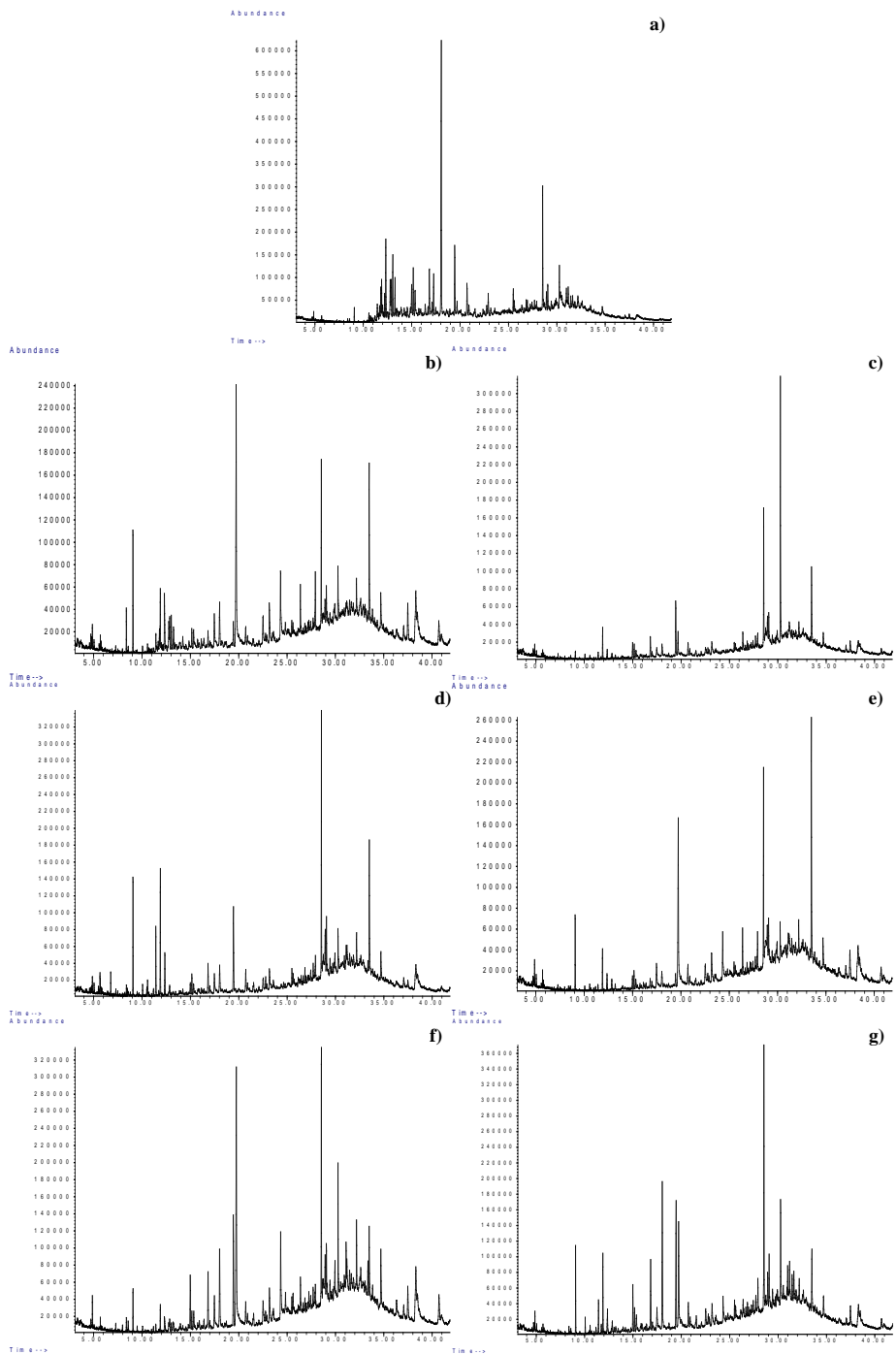
Prilog P-21. EDS - Mapiranje elemenata: Fe_2O_3-105



Prilog P-22. EDS – Kvantifikacija elemenata: Fe_2O_3-105



Prilog P-23. 3D grafički prikaz međusobnih interakcija tri nezavisne varijable (Fe_2O_3-105)



Prilog P-24. GC-MS Hromatogram: a) RB4 boje, efluenta nakon heterogenog Fenton-procesa sa: b) 3-FeWSH-US, c) 3-FeWPS-US, d) 3-FeB-US, e) WRM-550, f) WFS-550 i g) Fe₂O₃-105

BIOGRAFIJA

MSc Aleksandra Kulić Mandić, rođena je 02.12.1990. godine u Novom Sadu, Republika Srbija. Studije na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu upisuje 2009. godine, a 2013. stiče zvanje Diplomirani analitičar zaštite životne sredine. Na istom fakultetu upisuje master akademske studije – Master analitičar zaštite životne sredine, koje završava 2014. godine odbranom master rada pod nazivom: „Ispitivanje efikasnosti modifikovanog bentonita kao katalizatora u Fenton procesu obezbojavanja“, pod mentorstvom



prof. dr Milene Bečelić-Tomin. Dalje studiranje nastavlja u okviru doktorskih akademskih studija, na matičnom fakultetu u naučnoj oblasti zaštite životne sredine, od 2014. godine.

Od aprila 2015. godine bila je stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja. U julu 2017. godine izabrana je u zvanje istraživač-pripravnik, a od aprila 2018. je zaposlena na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, kao istraživač u okviru projekta III43005 „Unapređenje remedijacionih tehnologija i razvoj modela za procenu rizika zagađenih lokaliteta“ (rukovodilac prof. dr Božo Dalmacija). Septembra 2020. godine bira se u zvanje istraživač-saradnik, od kada počinje njeno aktivno angažovanje na PROMIS projektu „Waste water treatment reinforcement – advanced processes using green and cost-effective materials“ (rukovodilac dr Đurđa Kerkez).

Tokom studija, učestvovala je u Erasmus+ pozivu mobilnosti nenastavnog osoblja na Univerzitetu u Alkali, Španija (2019. godine), kao i projektu internacionalnog razvoja u okrugu Meru, Kenija (2022. godine). Autor je i koautor 36 naučnih radova publikovanih u naučnim časopisima i objavljenih kao saopštenja sa naučnih skupova, od kojih su 4 rada na SCI listi.

Овај Образац чини саставни део докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта који се брани на Универзитету у Новом Саду. Попуњен Образац укоричити иза текста докторске дисертације, односно докторског уметничког пројекта.

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
Испитивање могућности модификације и каталитичког потенцијала индустријских отпадних остатака у Фентон-процесу уклањања боје
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
а) Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
Докторске академске студије заштите животне средине на Природно-математичком факултету, Универзитета у Новом Саду. Истраживања обухваћена овом докторском дисертацијом, у периоду од 2015. до краја 2019. године, била су део пројекта „Унапређење ремедијационих технологија и развој метода за процену ризика загађених локалитета“ (Ш43005) финансираног од стране Министарства науке, просвете и технолошког развоја Републике Србије. Од 2020. године истраживање је настављено у оквиру програма број 451-03-9/2021-14/200125 Министарства науке, просвете и технолошког развоја Републике Србије, а завршено је у оквиру ПРОМИС пројекта „Waste water treatment reinforcement – advanced processes using green and cost-effective materials“ (WasteWaterForce #6066881) финансираног од стране Фонда за науку Републике Србије.
1. Опис података
<i>1.1 Врста студије</i> <i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i> <u>докторска дисертација</u>

1.2 Врсте података

- а) квантитативни
- б) квалитативни

1.3. Начин прикупљања података

- а) анкете, упитници, тестови
- б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи
- в) генотипови: навести врсту _____
- г) административни подаци: навести врсту _____
- д) узорци ткива: навести врсту _____
- ђ) снимци, фотографије: фотографије микроструктурних карактеристика материјала
- е) текст, навести врсту: преглед научне литературе
- ж) мапа, навести врсту _____
- з) остало: описати лабораторијски експерименти и аналитичка мерења

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

- а) Excel фајл, датотека .xlsx; .csv
- б) SPSS фајл, датотека _____
- в) PDF фајл, датотека .pdf
- д) Текст фајл, датотека _____
- е) JPG фајл, датотека .jpg; .tiff
- ф) Остало, датотека .asc

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

- а) број варијабли 14
- б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) 1500-2000

1.3.3. Поновљена мерења

а) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) временски размак између поновљених мера је дефинисан примењеном методом

б) варијабле које се више пута мере односе се на ефикасност хетерогеног Фентон процеса; стабилност катализатора; процесне параметре

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као инкорпориране у постојеће фајлове

Напомене:

Да ли формати и софтвер омогућавају дељење и дугорочну валидност података?

а) Да

б) Не

Ако је одговор не, образложити

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

а) експеримент, навести тип лабораторијски експерименти испитивања различитих утицаја на хетерогени Фентон-процес током обезбојавања воденог раствора Reactive Blue 4 боје

б) корелационо истраживање, навести тип метода одзивних површина примењена у кораку оптимизације оксидационог третмана; анализа

међусобних утицаја различитих процесних параметара и евалуација резултата

ц) анализа текста, навести тип прикупљање литературних података

д) остало, навести шта _____

2.1.2 Навести врсте мерних инструмената или стандарде података специфичних за одређену научну дисциплину (ако постоје).

Аналитичка вага; рН-метар; UV-Vis спектрофотометар; Индукована куплована плазма са масеном спектрометријом (ICP-MS); Анализатор укупног органског угљеника (TOC); Луминометар за одређивање токсичности (LUMIStox); Гасна хроматографија са масеном спектрометријом (GC-MS); Скенирајућа електронска микроскопија са енергетском дисперзионом спектроскопијом X-зрака (SEM/EDS); Рендгенска дифракциона анализа (XRD); Инфрацрвена спектроскопија са Фуријевом трансформацијом (FTIR); Термогравиметријска анализа (TG/DTA); Анализатор специфичне површине (BET);

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) Колики је број недостајућих података? _____

б) Да ли се кориснику матрице препоручује замена недостајућих података? Да Не

в) Ако је одговор да, навести сугестије за третман замене недостајућих података

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Квалитет података је контролисан и евалуиран на основу статистичке анализе и процене добијених резултата, одбацивањем екстремних резултата мерења и поређењем експериментално добијених резултата и теоријских података.

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?
Статистичком контролом изведеног резултата

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

3.1.1. Подаци ће бити депоновани у Репозиторијум докторских дисертација на Универзитету у Новом Саду.

3.1.2. URL адреса <https://cris.uns.ac.rs/searchDissertations.jsf>

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

- a) Да
б) Да, али после ембарга који ће трајати до _____
в) Не

Ако је одговор не, навести разлог _____

3.1.5. Подаци неће бити депоновани у репозиторијум, али ће бити чувани.

Образложење

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен? _____

3.2.1. Навести метаподатке на основу којих су подаци депоновани у репозиторијум.

Ако је потребно, навести методе које се користе за преузимање података, аналитичке и процедуралне информације, њихово кодирање, детаљне описе варијабли, записа итд.

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

3.3.1. До ког периода ће подаци бити чувани у репозиторијуму?

3.3.2. Да ли ће подаци бити депоновани под шифром? Да Не

3.3.3. Да ли ће шифра бити доступна одређеном кругу истраживача?
 Да Не

3.3.4. Да ли се подаци морају уклонити из отвореног приступа после извесног времена?

Да Не

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

Овај одељак МОРА бити попуњен ако ваши подаци укључују личне податке који се односе на учеснике у истраживању. За друга истраживања треба такође размотрити заштиту и сигурност података.

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

Истраживачи који спроводе испитивања с људима морају да се придржавају Закона о заштити података о личности (https://www.paragraf.rs/propisi/zakon_o_zastiti_podataka_o_licnosti.html) и одговарајућег институционалног кодекса о академском интегритету.

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да Не
Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

4.1.2. Да ли подаци укључују личне податке учесника у истраживању? Да
Не

Ако је одговор да, наведите на који начин сте осигурали поверљивост и сигурност информација везаних за испитанике:

- а) Подаци нису у отвореном приступу
 - б) Подаци су анонимизирани
 - ц) Остало, навести шта
-

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

а) јавно доступни

б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

ц) затворени

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести под којим условима могу да их користе:

Уз претходну комуникацију и писмено одобрење власника података

Ако су подаци доступни само уском кругу истраживача, навести на који начин могу приступити подацима:

Добијањем шифре од власника података за приступ подацима који су похрањени на Репозиторијуму Универзитета у Новом Саду

5.4. Навести лиценцу под којом ће прикупљени подаци бити архивирани.

Ауторство-некомерцијално

6. Улоге и одговорност

6.1. Навести име и презиме и мејл адресу власника (аутора) података

Александра Кулић Мандић, e-mail: aleksandra.kulic@dh.uns.ac.rs

6.2. Навести име и презиме и мејл адресу особе која одржава матрицу с подацима

Александра Кулић Мандић, e-mail: aleksandra.kulic@dh.uns.ac.rs

6.3. Навести име и презиме и мејл адресу особе која омогућује приступ подацима другим истраживачима

Александра Кулић Мандић, e-mail: aleksandra.kulic@dh.uns.ac.rs