



Univerzitet u Nišu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju



Miljana D. Radović
**Primena homogenih i heterogenih
unapređenih oksidacionih procesa za
degradaciju tekstilne antrahinonske boje**
doktorska disertacija

Niš, 2015.



University of Niš
Faculty of Sciences and Mathematics
Department of Chemistry



Miljana D. Radović

**The use of homogeneous and heterogeneous
advanced oxidation processes for
degradation of textile anthraquinone dye**

doctoral dissertation

Niš, 2015.

MENTOR:

dr Aleksandar Bojić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu

ČLANOVI KOMISIJE:

dr Aleksandar Bojić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu,

dr Antonije Onjia, Naučni savetnik, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Univerzitet u Beogradu.

dr Goran Nikolić, redovni profesor Tehnološkog fakulteta u Leskovcu, Univerziteta u Nišu,

dr Tatjana Anđelković, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu,

dr Sofija Rančić, docent Prirodno-matematičkog fakulteta Univerziteta u Nišu,

Datum odbrane _____



ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	монографска
Тип записа, ТЗ:	текстуални / графички
Врста рада, ВР:	докторска дисертација
Аутор, АУ:	Миљана Д. Радовић
Ментор, МН:	Александар Бојић
Наслов рада, НР:	ПРИМЕНА ХОМОГЕНИХ И ХЕТЕРОГЕНИХ УНАПРЕЂЕНИХ ОКСИДАЦИОНИХ ПРОЦЕСА ЗА ДЕГРАДАЦИЈУ ТЕКСТИЛНЕ АНТРАХИНОНСКЕ БОЈЕ
Језик публикације, ЈП:	српски
Језик извода, ЈИ:	српски и енглески
Земља публикавања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје, УГП:	Србија
Година, ГО:	2015.
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страна/цитата/табела/слика/графика/прилога)	7 поглавља; 141 страна; 74 слике; 14 табела; 106 цитата
Научна област, НО:	Хемија
Научна дисциплина, НД:	Примењена хемија
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	деградација, деколоризација, масена спектрометрија, реактивне антрахинонске боје, унапређени оксидациони процеси
УДК	66.092.094.3 : (667.283.6 + 677.027.42)
ЦЕРИФ	П 003
Чува се, ЧУ:	библиотека
Важна напомена, ВН:	

Извод, ИЗ:	<p>Предмет ове докторске дисертације је испитивање могућности примене хомогених ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) и хетерогених ($\text{TiO}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$) унапређених оксидационих процеса за ефикасну деградацију антрахинонске текстилне боје Reactive Blue 19 (RB 19). Овим истраживањем утврђени су оптимални услови радних параметара хомогених и хетерогених унапређених оксидационих процеса (време, иницијална концентрација пероксида, иницијална концентрација Fe^{2+} јона, концентрација TiO_2, концентрације електронских акцептора, иницијална концентрација супстрата, иницијална вредност рН, интензитет зрачења) у циљу оптимизације њихове примене и постизања максималне ефикасности. Дефинисан је механизам настајања $\cdot\text{OH}$ радикала појединим унапређеним оксидационим процесима и његово деловање на антрахинонску боју RB 19. Код хомогених унапређених оксидационих процеса резултати утицаја иницијалне концентрације водоник-пероксида указују на његово специфично активационо, односно инхибиторног деловање, које зависи од примењене концентрације. Оптимална иницијална концентрација пероксида при којој се постиже максимална ефикасност уклањања супстрата је у опсегу од 20,0 до 40,0 mmol dm^{-3}. Код хетерогених унапређених оксидационих процеса оптимална концентрација TiO_2 је 1,0 g dm^{-3}, а оптимална концентрација електронских акцептора (H_2O_2 и KBrO_3) је 30,0 mmol dm^{-3}. Са повећањем концентрације боје RB 19 опада ефикасност деградације код свих испитиваних процеса. Ефикасност уклањања боје расте са порастом интензитета зрачења, услед пораста концентрације генерисаних $\cdot\text{OH}$ радикала. Испитивањем утицаја органских и неорганских јона, типичних конституената природних и отпадних вода, утврђено је да сви испитивани јони утичу на ефикасност процеса, а да њихов утицај зависи од концентрације, као и од рН вредности средине. Сепарација и идентификација деградационих интермедијера вршени су методом течне хроматографије са масеном спектрометријом (HPLC/ESI/MS^n), а идентификација ниско молекуларних органских и неорганских минерализационих производа вршена је методом јонске хроматографије.</p>
Датум прихватања теме, ДП:	25.06.2014.
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, Председник:	
Члан:	
Члан,	
Члан,	
Члан,	



ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	monograph
Type of record, TR :	textual / graphic
Contents code, CC :	doctoral dissertation
Author, AU :	Miljana D. Radović
Mentor, MN :	Aleksandar Bojić
Title, TI :	THE USE OF HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS ADVANCED OXIDATION PROCESSES FOR DEGRADATION OF TEXTILE ANTHRAQUINONE DYE
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	English
Country of publication, CP :	Serbia
Locality of publication, LP :	Serbia
Publication year, PY :	2015
Publisher, PB :	author's reprint
Publication place, PP :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	7 chapters; 141 pages; 74 figures; 14 tables; 106 references
Scientific field, SF :	Chemistry
Scientific discipline, SD :	Applied chemistry
Subject/Key words, S/KW :	advanced oxidation processes, decolorization, degradation, mass spectrometry, reactive anthraquinone dyes
UC	66.092.094.3 : (667.283.6 + 677.027.42)
CERIF	P 003
Holding data, HD :	library
Note, N :	

Abstract, AB :	<p>The subject of this dissertation will be to compare the degradation efficiency of anthraquinone dye Reactive Blue 19 (RB 19) by homogeneous ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) and heterogeneous ($\text{TiO}_2/\text{UV}$, $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_2$) advanced oxidation processes. This study will determine the optimal conditions for operating parameters of mentioned processes to optimize their use and achieve maximum efficiency. The mechanism of $\cdot\text{OH}$ generation in certain processes and its effects on anthraquinone dye RB 19 will be defined. With homogeneous advanced oxidation processes, the results of the influence of initial peroxide concentration showed its specific activatory or inhibitory effect, which depends on its applied concentration. Optimal initial concentration of peroxide at which a maximum efficiency of the dye removal was obtained, was in the range from 20,0 to 40,0 mmol dm^{-3}. With heterogeneous advanced oxidation processes, the optimal concentration of TiO_2 was 1,0 g dm^{-3}, and optimal concentration of electron acceptors (H_2O_2 and KBrO_3) was 30,0 mmol dm^{-3}. With the increase of RB 19 dye concentration, degradation efficiency decreases with all investigated processes. Dye removal efficiency increases along with the increase of UV light intensity, due to increase of generated $\cdot\text{OH}$ radicals concentration. Presence of organic and inorganic anions, typical constituents of surface waters and wastewaters, revealed that investigated anions affected removal efficiency, which depends on their concentrations and initial pH value. Separation and identification of degradation intermediates will be carried out using LC-mass spectrometry (LC/ESI/MSn), and the identification of the low-molecular mineralization products will be carried out using ion chromatography.</p>										
Accepted by the Scientific Board on,	25.06.2014.										
Defended on, DE :											
Defended Board,	<table border="1"> <tr> <td data-bbox="400 1352 611 1391">President:</td> <td data-bbox="611 1352 1465 1391"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 1391 611 1435">Member:</td> <td data-bbox="611 1391 1465 1435"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 1435 611 1480">Member,</td> <td data-bbox="611 1435 1465 1480"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 1480 611 1525">Member,</td> <td data-bbox="611 1480 1465 1525"></td> </tr> <tr> <td data-bbox="400 1525 611 1574">Member,</td> <td data-bbox="611 1525 1465 1574"></td> </tr> </table>	President:		Member:		Member,		Member,		Member,	
President:											
Member:											
Member,											
Member,											
Member,											

Eksperimentalni deo ove doktorske disertacije urađen je u sledećim institucijama: istraživačkoj laboratoriji Katedre za primenjenu i industrijsku hemiju, Departmana za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, laboratoriji Katedre za hemijsku tehnologiju i zaštitu životne sredine, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, laboratoriji za masenu spektrometriju, Tehnološkog fakulteta u Leskovcu i laboratoriji za hemijske analize „Anahem“ u Beogradu. Zahvaljujem se zaposlenima u ovim institucijama na pruženoj pomoći.

Zahvaljujem se mentoru dr Aleksandru Bojiću, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu na nesebičnoj stručnoj pomoći koju mi je pružio tokom izrade ove doktorske disertacije, od izbora teme, realizacije eksperimentalnih istraživanja do korisnih saveta pri pisanju rada.

Dr Tatjani Anđelković, vanrednom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu i dr Goranu Nikoliću, redovnom profesoru Tehnološkog fakulteta, Univerziteta u Nišu zahvaljujem se na korisnim sugestijama koje su mi dali u toku izrade disertacije i u završnoj fazi rada.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Antoniju Onjii, Naučnom savetniku, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Univerziteta u Beogradu i vlasniku laboratorije za hemijske analize „Anahem“ u Beogradu i dr Sofiji Rančić, docentu Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu koji su se rado prihvatili ocene ove doktorske disertacije.

Veliko hvala koleginicama dr Jeleni Mitrović i dr Ivani Kostić na stručnoj i tehničkoj pomoći i korisnim savetima koji su doprineli kvalitetu ovog rada.

Najzad, veliku zahvalnost dugujem porodici na podršci i razumevanju.

Istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji su realizovana uz finansijsku pomoć Projekta tehnološkog razvoja TR 34008, Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, Republike Srbije.

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO.....	5
2.1 UNAPREĐENI OKSIDACIONI PROCESI	6
2.1.1 Faktori koji utiču na efikasnost unapređenih oksidacionih procesa procesa	6
2.1.2 UV zračenje	7
2.1.3 Homogeni unapređeni oksidacioni procesi (H ₂ O ₂ /UV, Fenton i foto-Fenton).....	11
2.1.4 Heterogeni unapređeni oksidacioni procesi (TiO ₂ /UV, TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂ i TiO ₂ /UV/KBrO ₃)	14
2.1.5 Kinetika procesa	16
2.2 SINTETIČKE BOJE	19
2.2.1 Boja kao fizičko-fiziološka pojava	19
2.2.2 Hemijske karakteristike organskih boja.....	20
2.2.3 Klasifikacija boja	21
2.2.4 Antrahinonske boje	23
2.2.5 Reaktivne boje	25
3. EKSPERIMENTALI DEO.....	28
3.1 PREDMET, CILJEVI I METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA	29
3.2 EKSPERIMENTALNI POSTUPAK	31
3.2.1 Optimizacija parametara procesa.....	31
3.2.2 Identifikacija proizvoda degradacije.....	37
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	39
4.1 DEGRADACIJA BOJE REACTIVE BLUE 19 HOMOGENIM UNAPREĐENIM OKSIDACIONIM PROCESIMA	40
4.1.1 Optimizacija parametara H ₂ O ₂ /UV procesa	40
4.1.2 Optimizacija parametara Fenton i foto-Fenton procesa.....	51

4.2	DEGRADACIJA BOJE REACTIVE BLUE 19 HETEROGENIM UNAPREĐENIM OKSIDACIONIM PROCESIMA	62
4.2.1	Optimizacija parametara TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$ procesa	62
4.3	UTICAJ ORGANSKIH I NEORGANSKIH ANJONA.....	77
4.3.1	Uticaoaj organskih anjona	77
4.3.2	Uticaoaj neorganskih anjona	82
4.4	POREĐENJE EFIKASNOSTI DEKOLORIZACIJE BOJE HOMOGENIM I I HETEROGENIM UNAPREĐENIM OKSIDACIONIM PROCESIMA U VODENIM RASTVORIMA BOJE I SIMULIRANIM OTPADNIM VODAMA IZ TEKSTILNE INDUSTRIJE	99
4.5	KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA PROIZVODA DEGRADACIJE HOMOGENIM I HETEROGENIM UNAPREĐENIM OKSIDACIONIM PROCESIMA.....	103
4.5.1	MS karakterizacija RB19.....	103
4.5.2	Identifikacija proizvoda degradacije.....	107
5.	ZAKLJUČAK	121
6.	LITERATURA.....	124
7.	BIOGRAFIJA SA BIBLIOGRAFIJOM	134

1. Uvod

Procesi obrade tekstilnog materijala, kao i izgradnja tekstilnih fabrika odvijali su se u blizini vode koja je korišćena kao jeftin medijum ne samo za pranje i transport već i za bojenje tekstila, što je tokom godina prouzrokovalo veliko zagađenje vodenih resursa. Zagađenje vode predstavlja jedan od najaktuelnijih problema vezanih za život i opstanak čoveka. Visokom stepenu zagađenja čovekove okoline pored ostalog doprinosi i ispuštanje otpadnih industrijskih voda u rečne tokove, među kojima je od velikog značaja otpadna voda iz tekstilne industrije.

Osnovna dva problema koja se javljaju zbog prisustva zagađujućih materija u vodi su: zaštita izvorišta i ponovno korišćenje većine komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Konvencionalnim tretmanima prečišćavanja otpadnih voda, kao što su sekundarna biodegradacija, mnoge zagađujuće materije ne mogu u potpunosti biti uklonjene. S druge strane, naprednim tehnologijama, kao što su reversna osmoza, adsorpcija aktivnim ugljem, moguće je dobiti vodu visokog kvaliteta. Međutim, primenom ovih procesa dolazi do transfera zagađujućih materija iz jedne faze u drugu uz neophodnu dalju obradu [Wang , 2008]. Unapređeni oksidacioni procesi (engl. advanced oxidation processes, AOPs), koje karakteriše generisanje *in-situ* reaktivnih vrsta, pre svega hidroksil radikala, prepoznati su kao jedna od potencijalnih tehnologija za uklanjanje organskih zagađujućih materija iz različitih otpadnih voda. Intenzivna istraživanja u oblasti primene različitih tipova unapređenih oksidacionih procesa traju više od tri decenije. Ozonizacija [Kunc i sar., 2002; Chen i sar., 2009; Fanchiang i sar., 2009], kombinacija ozona i UV zračenja, kombinacija peroksida i UV zračenja [Kurbus i sar., 2002; Colonna i sar., 1999; Galindo i sar., 1998], kao i kombinacija UV zračenja i fotokatalizatora [Saquib i sar., 2002; Lizama i sar., 2002; Galindo i sar., 2001] su najčešće proučavani AOP procesi. Glavni nedostatak karakterističan za sve AOP procese jesu visoki troškovi održavanja, što donekle ograničava široku praktičnu primenu ovih izuzetno moćnih tehnologija. Pojavom visoko efikasnih izvora UV zračenja, katalizatora koji apsorbuju zračenje iz vidljivog spektra, kao i poboljšanjem samog dizajna reaktora, tehnologije zasnovane na primeni UV i solarnog zračenja imaju veliki potencijal za široku primenu. Međutim, da bi to bilo moguće dalja istraživanja su ipak neophodna.

Visoka koncentracija boja i drugih dodataka organskog porekla, visok sadržaj mineralnih materija, visoka temperatura i različita pH vrednost karakteristični su za otpadne vode iz tekstilne industrije. U procesu bojenja, posebno u slučaju bojenja

rastvornim bojama, gubi se značajna količina boja koja preko otpadnih voda dospeva u prirodne vodotokove [Zolinger, 2003; Armagan i sar., 2003]. Takođe, poznato je da mnoge rastvorne tekstilne boje pod dejstvom sunčevog zračenja i mikroorganizama podležu degradaciji uz nastajanje toksičnijih proizvoda degradacije [Zolinger, 2003; Song i sar., 2008; Stilidi i sar., 2004; Malik i Sanyal, 2004], a pored toga poznato je i njihovo štetno delovanje na vodeni ekosistem zbog apsorpcije i rasejanja sunčevih zraka. Stoga je neophodno ukloniti sintetičke boje iz industrijskih otpadnih voda pre njihovog ispuštanja u prirodne recipijente.

Potpuna mineralizacija organskih zagađujućih materija je uglavnom ekonomski neisplativa i nije uvek neophodna. Delimična oksidacija polaznog jedinjenja do manje stabilnih intermedijara je moguća alternativa, posebno ukoliko su nastali intermedijari podložni daljoj degradaciji u životnoj sredini i ne predstavljaju opasnost po akvatičnu sredinu i zdravlje ljudi. Međutim, delimična oksidacija organskih zagađujućih materija, u određenim slučajevima, može dovesti do formiranja intermedijara koji su toksičniji od polaznog jedinjenja, a priroda i broj degradacionih proizvoda zavise od primenjenog oksidacionog procesa, vremena tretmana i kvaliteta vodenog matriksa.

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje principa delovanja i mogućnosti primene homogenih i heterogenih unapređenih oksidacionih procesa, kao savremenih, efikasnih metoda, u cilju degradacije tipičnih predstavnika najčešćih grupa zagađujućih materija u vodi, kao što su tekstilne boje (Reactive Blue 19). Do sada poznata istraživanja uglavnom se zasnivaju na efikasnom uklanjanju azo boja, pošto ova grupa boja čini gotovo 60% svih reaktivnih boja [Zhiqiao i sar., 2008]. Sa druge strane, mnogo je manji broj dostupnih podataka o uklanjanju i proizvodima degradacije antrahinonskih boja kao jedne od najvećih grupa reaktivnih boja [Fachiang i Tseng, 2009].

U okviru ove doktorske disertacije ispitana je efikasnost degradacije, kao i mineralizacije antrahinonske boje Reactive Blue 19 (RB 19), primenom UV-vis spektrofotometrije i određivanjem vrednosti ukupnog organskog ugljenika. U cilju kvantifikacije formiranih niskomolekularnih organskih i neorganskih mineralizacionih proizvoda primenjena je metoda jonske hromatografije. Takođe, analiziran je uticaj osnovnih parametara odabranih homogenih i heterogenih AOP procesa, kao što su: vreme, inicijalna koncentracija vodonik-peroksida, inicijalna pH vrednost, koncentracija supstrata, intenzitet zračenja, na efikasnost procesa. Na osnovu dobijenih

eksperimentalnih rezultata određene su optimalne vrednosti svakog od navedenih parametara pri kojima se postiže maksimalna efikasnost degradacije supstrata.

Polazeći od pretpostavke da tipični konstituenti prirodnih i otpadnih voda (CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-), kao i finalni proizvodi mineralizacije (HCOOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$), mogu uticati na brzinu degradacije ispitivanih supstrata, izvršeno je ispitivanje efekata različitih koncentracija ovih jona pri različitim pH vrednostima.

Identifikacija proizvoda degradacije izvršena je metodom masene spektrometrije. Na osnovu dobijenih eksperimentalnih rezultata, kao i teorijskog predviđanja mogućih položaja napada $\cdot\text{OH}$ radikala, predloženi su verovatni mehanizmi degradacije.

2. Teorijski deo

2.1 Unapređeni oksidacioni procesi

Zagađenje vode predstavlja jedan od najaktuelnijih problema vezanih za život i opstanak čoveka. Visok stepen zagađenja dolazi od otpadnih voda iz velikih gradova, zatim iz industrija, među kojima je i tekstilna industrija. Voda iz svake industrije ima karakterističan, ili niz karakterističnih sastojaka, za koje postoje posebni postupci prečišćavanja.

Organske boje, kao ogranska jedinjenja prisutna u površinskim i podzemnim vodama predstavljaju ekološki problem. Industrije godišnje koriste oko deset hiljada različitih boja i pigmenata, a oko 0,7 miliona tona sintetičkih boja se svake godine proizvede u svetu [Padmavathy i sar., 2003; Zhang i sar., 2005]. Sprečavanju ispuštanja organskih boja u okolinu, kao i uklanjanju iz okoline u poslednje vreme se poklanja velika pažnja. Sintetičke organske boje prisutne u efluentima otpadnih voda moraju biti uklonjene ili uništene pre ispuštanja u prirodne recipijente. Imajući u vidu potencijalnu toksičnost među proizvoda hemijske oksidacije, poželjno je da svaki proces primenjen za uklanjanje sintetičkih organskih boja dovodi do njihove potpune oksidacije do ugljen-dioksida, vode i mineralnih kiselina. Konvencionalnim oksidansima to nije moguće postići zbog njihove selektivnosti u smislu vrste organskih molekula koje mogu da oksiduju. Stoga primena unapređenih oksidacionih procesa, uz dodatna usavršavanja za potencijalnu aplikaciju u tretmanu pijaće vode, predstavlja pogodnu alternativu za degradaciju sintetičkih organskih jedinjenja prisutnih u vodi.

2.1.1 Faktori koji utiču na efikasnost unapređenih oksidacionih procesa

Fizičke i hemijske karakteristike voda mogu značajno da utiču na efikasnost unapređenih oksidacionih procesa. Mnogi konstituenti voda mogu delovati kao hvatači (engl. scavenger) $\cdot\text{OH}$ radikala ili apsorbovati UV zračenje potrebno za formiranje $\cdot\text{OH}$ radikala fotolizom peroksida ili ozona [Parsons, 2004]. Faktori koji najviše utiču su:

- pH vrednost vode (koncentracija HO_2^- jona u velikoj meri zavisi od pH, pa zato kod UV/ O_3 procesa i $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ procesa, ozon reaguje sa HO_2^- jonima uz

formiranje $\cdot\text{OH}$ radikala, pri čemu ova reakcija limitira brzinu procesa. Stoga je na vrednostima $\text{pH} < 5,0$, brzina nastajanja $\cdot\text{OH}$ radikala, a samim tim i brzina AOP procesa, redukovana. Takođe pH utiče na specijaciju karbonata i bikarbonata, kao i na naelektrisanje organskih supstrata ili oksidanasa),

- sadržaj prirodne organske materije (engl. natural organic matter, NOM), (Prirodna organska materija može da reaguje sa $\cdot\text{OH}$ radikalima i negativno utiče na efikasnost procesa),
- prisustvo karbonata i bikarbonata (bikarbonati i karbonati su poznati hvatači $\cdot\text{OH}$ radikala, stoga njihovo prisustvo može uticati na značajno smanjenje brzine degradacije organskih polutanata AOP procesima. Iako su konstante brzine $\cdot\text{OH}$ radikala sa HCO_3^- i CO_3^{2-} manje od konstanti brzine $\cdot\text{OH}$ radikala i organskih zagađujućih materija, koncentracije HCO_3^- i CO_3^{2-} prisutne u vodi su često nekoliko puta veće od koncentracija organskih polutanata, stoga se njihov uticaj na efikasnost AOP procesa ne sme zanemariti),
- prisustvo jona gvožđa i mangana (joni metala, zbog uslova koji vladaju u podzemnim vodama, često se mogu naći u nižem oksidacionom stanju. Ove neorganske vrste mogu potrošiti određenu količinu hemijskog oksidansa i delovati kao hvatači $\cdot\text{OH}$ radikala),
- reaktivnost organskih jedinjenja sa $\cdot\text{OH}$ radikalima,
- apsorpcija UV zračenja od strane vodenog matriksa.

2.1.2 UV zračenje

2.1.2.1 Pojam UV zračenja

Celokupno elektromagnetno zračenje uključuje X zrake, UV zračenje, vidljivo zračenje, IC zračenje i radio talase. Od ukupne energije koju emituje Sunce, jedan dvomilijarditi deo stiže do Zemlje. Snaga sunčevog zračenja koja pristize u gornje slojeve atmosfere, najvećim delom prodire kroz atmosferu sa izuzetkom relativno malog dela koji se reflektuje ili troši na sekundarnu emisiju i tako transformisana emituje prema slobodnom prostoru ili tlu. U donjim slojevima atmosfere, troposferi, dolazi do značajnih promena u bilansu snaga zračenja delimično usled apsorpcije raznih zagađujućih čestica (aerosoli), a delimično zbog refleksije sa površine oblaka.

UV zrake je 1808. godine otkrio J. Ritter (Johann Ritter). Nalaze se između vidljivih i rentgenskih zraka, u oblasti talasnih dužina od 100 do 400 nm [Parsons, 2004]. Glavni prirodni izvor UV zraka je Sunce. UV zrake talasnih dužina 120-200 nm, koji su najopasniji za živa bića, apsorbuje kiseonik (O_2) na visinama iznad 60 km (mezosfera), a druge čija talasna dužina iznosi od 200 do 290 nm apsorbuje ozon (O_3) na visinama iznad 11 km u tropopauzi. Do morske površine dospevaju samo UV zraci talasnih dužina većih od 290 nm i to vrlo oslabljeni, sa svega 7–40% intenziteta, zavisno od talasne dužine.

Količina i spektralna raspodela sunčevog UV zračenja, koje stiže na zemljinu površinu zavisi od više faktora:

- talasne dužine UV zračenja,
- sunčevog spektra koji pada na vrh atmosfere,
- debljine ozona i vertikalne raspodele,
- apsorpcije molekula i rasejanja na molekulima vazduha i česticama mnogo manjim od talasne dužine svetlosti,
- apsorpcije, rasejanja i refleksije na oblacima,
- reflektivnih karakteristika Zemlje,
- nadmorske visine (raste 6–7% na 1000 m).

Prema biološkom dejstvu na žive organizme, UV zračenje je podeljeno na tri tipa:

UV-A zračenje: ovo zračenje se emituje na talasnim dužinama od 315 do 400 nm. Ono nije bitno za biološku aktivnost, a njegova količina se ne menja sa koncentracijom ozona. Od ukupne količine zračenja koje stigne do površine zemlje UV-A komponenta čini 97%. Ovo zračenje ima sposobnost da izazove fluorescenciju nekih materijala koji tada emituju vidljivo zračenje, koje se naziva "tamno svetlo".

UV-B zračenje: ovo zračenje obuhvata talasne dužine od 280 do 315 nm i predstavlja biološki aktivnu komponentu UV zračenja. Njegov intenzitet na zemljinoj površini zavisi od količine ozona u atmosferi. Ovo zračenje iznosi oko 3% ukupne količine UV zračenja, odnosno oko 0,1% ukupnog globalnog sunčevog zračenja. Oštećenja izazvana ovim zračenjem, zavise od količine ozona u atmosferi koji se ponaša kao filter. Kako se stratosferski ozon smanjuje, proporcionalno tome više UV zračenja koje stiže na površinu zemlje pripada oblasti UV-B zračenja.

UV-C zračenje: talasne dužine u oblasti od 100 do 280 nm pripadaju UV-C komponenti. Ovo zračenje, koje ima najveću energiju, potpuno se apsorbira u atmosferi od strane atmosferskog ozona i kiseonika. Fotohemijske reakcije koje ono izaziva na gasovima dovode do nastanka jonosferskih slojeva, zatim do pretvaranja kiseonika u ozon i obnavljanja ozonoskog omotača, a pri Zemlji, na organskoj materiji, dovode do različitih bioloških procesa. U zelenom biljnom tkivu ono omogućava proces fotosinteze. Ovo zračenje usporava rast planktona i nekih nižih vrsta vodenih organizama, bakterija i virusa, ubrzava degradaciju materijala kao što su : plastične mase, izvesne boje, gume, papir.

2.1.2.2 Veštački izvori UV zračenja

Veštački izvori UV zračenja su živine lampe, koje mogu biti [Parsons, 2004]:

- živine lampe niskog pritiska
- živine lampe visokog pritiska

Lampe niskog pritiska rade na naponu 120–240 V, slično standardnim sijalicama. Snaga ovih lampi je od 15 do 100 W, pri jačini struje većoj od 500 mA. Napravljene su od kvarcnog stakla i imaju dve elektrode. Rade pod veoma niskim pritiskom, od 0,113 do 1,33 Pa i na optimalnoj radnoj temperaturi od oko 44°C. Živa u unutrašnjosti lampe je delimično u parnom stanju. Nakon pobuđivanja električnim pražnjenjem, atomi žive se vraćaju na niže energetske nivoe prouzrokujući emisiju svetlosti na dve različite talasne dužine UV spektra: 185 i 254 nm. Lampe niskog pritiska prevode oko 40% svog zračenja u UV-C zračenje.

Lampe visokog pritiska funkcionišu na pritisku $1,33 \cdot 10^4$ – $1,33 \cdot 10^6$ Pa i temperaturi većoj od 700°C. Pod ovim uslovima živa potpuno isparava, stvarajući plazmu temperature veće od 5400°C. U vreloj plazmi živini atomi su ekscitovani na više energetske nivoe. Vraćanjem pobuđenih atoma na niže energetske nivoe, emituje se zračenje širokog opsega talasnih dužina (100–700 nm). Lampe visokog pritiska prevode samo oko 15% zračenja u UV-C zračenje.

2.1.2.3 Primena UV zračenja za dezinfekciju i prečišćavanje vode

UV zraci imaju jako fotohemijsko i fotobiološko dejstvo. Zbog izrazito jakog baktericidnog efekta, koriste se kao važno dezinfekciono sredstvo [Dalmacija i sar., 2005]. Najviše se primenjuju u medicini u lečenju kožnih bolesti i u dijagnostičke svrhe. U industriji se zbog jakog baktericidnog dejstva upotrebljavaju, između ostalog, za dezinfekciju i sterilizaciju vode.

Prednosti ovog postupka dezinfekcije vode su jednostavnost, brzina i ekonomičnost. Korišćenjem ovog postupka nema zagađenja vode, a preko vode i mnogih proizvoda, neproreagovanim dezinfekcionim sredstvom i sporednim produktima dezinfekcije [Dalmacija i sar., 2005]. Glavni nedostatak ovog postupka je nepostojanje rezidualnog delovanja, tj. nema zaštite vode od reinfekcije jer biomasa inaktiviranih mikroorganizama zaostaje u vodi [Dalmacija i sar., 2005]. Ovaj nedostatak može da se ukloni postavljanjem UV lampi (UV zračenjem talasne dužine od 250 do 260 nm) neposredno pre mesta potrošnje vode. Delovanje UV zraka smanjuje mutnoća vode (osnovni uslov korišćenja UV zračenja je prethodno dobro bistrenje vode) i rastvorene organske materije.

Dezinfekcija UV zracima se izvodi tako što se voda propušta kroz anularni prostor oko UV lampe u tankom sloju, od 7–8 cm debljine, sa vremenom zadržavanja od oko 5 s. Povećanje kapaciteta se postiže postavljanjem više UV lampi. Savremeni uređaji imaju kontrolu intenziteta ili doze zračenja [Parsons, 2004].

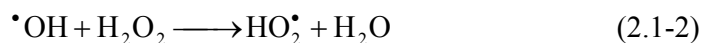
Pored dezinfekcije vode, često se za neke tehnološke potrebe postavlja zahtev apsolutne sterilnosti vode (npr. u prehrambenoj inudistriji ili farmaceutsko-kozmetičkoj industriji). UV sterilizacija je vrlo efikasna zato što skoro momentalno ubija gljivice, alge, bakterije i viruse. Talasna dužina od 254 nm pokazuje najveću efikasnost u sterilizaciji vode pošto deluje bakteriostatski i baktericidno na najveći broj mikroorganizama [Dalmacija i sar., 2005]. Postupak se bazira na osvetljavanju vode UV lampom smeštenoj u kvarcnoj epruveti koju opstrujava voda u tankom sloju [Parsons, 2004]. Ako se ovo UV zračenje primenjuje dovoljnim intenzitetom, može da izvrši odličnu sterilizaciju tako što deluje na DNK bakterije, izaziva promene na purinskim i pirimidinskim bazama i na taj način dovodi do inaktivacije ćelije mikroorganizama [Dalmacija i sar., 2005].

2.1.3 Homogeni unapređeni oksidacioni procesi (H₂O₂/UV, Fenton i foto-Fenton)

UV/H₂O₂ proces je primer homogenog oksidacionog procesa, u kome su sve komponente sistema raspodeljene u rastvaraču, u ovom slučaju vodi, i sa njim čine jednofazni sistem. Vodonik-peroksid je jako oksidaciono sredstvo i može se, pored ostalog koristiti i za uklanjanje organskih polutanata prisutnih u niskim koncentracijama u otpadnoj vodi [Neyens i sar., 2003]. Kako vodonik-peroksid nije podjednako efikasan za oksidaciju kompleksnijih jedinjenja, najčešće se koristi u spregu sa drugim reagensima (O₃) ili izvorom zračenja pri čemu se efikasnost peroksida značajno povećava. Cepanjem molekula vodonik-peroksida pod dejstvom UV zračenja talasnih dužina manjih od 300 nm, nastaju dva [•]OH radikala po apsorbovanom fotonu (jednačina 2.1-1).



S obzirom na to da je molarni ekstinkcioni koeficijent vodonik-peroksida na 254 nm nizak (18,6 dm³ mol⁻¹ cm⁻¹, Legrini i sar., 1993) za formiranje dovoljno visokih koncentracija [•]OH radikala u rastvoru neophodno je da početna koncentracija vodonik-peroksida bude visoka. Pri visokoj koncentraciji, vodonik-peroksid može da deluje kao hvatač (engl. scavenger) [•]OH radikala čineći oksidativnu destrukciju organskih zagađujućih materija manje efikasnom.



Mogući mehanizmi reakcije [•]OH radikala sa organskim polutantima uključuju:

- oduzimanje vodonika



- elektrofilnu adiciju



- transfer elektrona



Pored ovih reakcija, moraju se uzeti u obzir i reakcije radikal-radikal:



U vodenim rastvorima Fe(II) i Fe(III) mogu se naći u hidrolizovanom obliku ili u obliku nekih neorganskih kompleksa, u zavisnosti od pH sredine, koncentracije gvožđa i koncentracije neorganskih liganda. Za rastvore čiji je pH u opsegu 2,0-7,0, u odsustvu jakih liganada, dominantan oblik Fe(II) je $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$. U slučaju Fe(III), na pH ispod 3,0 najzastupljeniji oblik je $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, na pH oko 3,0 je $\text{FeOH}^{2+}_{(\text{aq})}$, a između pH 3,0 i 7,0 je $\text{Fe}(\text{OH})_2^+_{(\text{aq})}$ [Walling i Goosen 1973; Boye i sar., 2002].

Reakcijom rastvorenog Fe(II) i H_2O_2 u kiseljoj sredini (Fenton proces) dolazi do stvaranja visoko reaktivnih $\cdot\text{OH}$ radikala (jednačina 2.1-7) [Rodrigues-Silva, 2013]. Reakcija je spontana i može se odvijati bez uticaja svetlosti. Neke od značajnih reakcija koje se mogu odvijati u toku Fenton procesa između vrsta prisutnih u reakciji 2.1-7, date su u tabeli 2.1-1 [Parsons, 2004]. Ove reakcije pokazuju da gvožđe ima ulogu katalizatora. Međutim, kako je redukcija Fe(III) mnogo sporija od oksidacije Fe(II), gvožđe uglavnom postoji u obliku Fe(III) u sistemu [Pignatello, 1992].

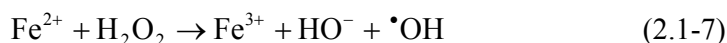
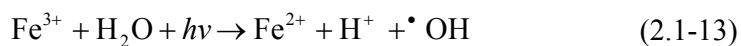


Tabela 2.1-1 Važne reakcije uključene u Fenton proces

$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^{\bullet} + \text{H}^+$	(2.1-8)
$\text{Fe}^{2+} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}^- + \text{Fe}^{3+}$	(2.1-9)
$\text{H}_2\text{O}_2 + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet} + \text{H}_2\text{O}$	(2.1-10)
$\text{Fe}^{2+} + \text{HO}_2^{\bullet} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$	(2.1-11)
$\text{Fe}^{3+} + \text{HO}_2^{\bullet} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + \text{H}^+$	(2.1-12)

Foto-Fenton proces je mnogo efikasniji zbog fotoredukcije Fe(III) jona UV zračenjem određene talasne dužine, gde Fe(III) ima ulogu katalizatora pri stvaranju $\cdot\text{OH}$ radikala (reakcija 2.1-13) i prati reakciju 2.1-7. Teorijski, kombinacijom reakcija 2.1-7 i 2.1-13 od jednog mola H_2O_2 nastaju dva mola $\cdot\text{OH}$ radikala.



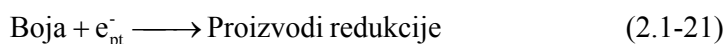
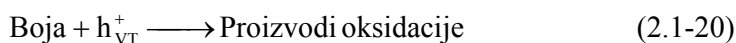
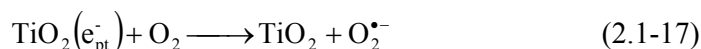
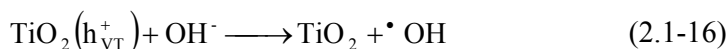
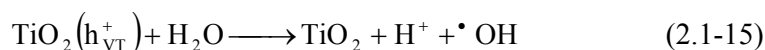
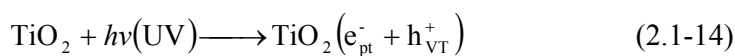
Prednosti i nedostaci izabranih homogenih unapređenih oksidacionih procesa u tretmanu otpadnih voda i voda za piće, sumirani su u tabeli 2.1-2.

Tabela 2.1-2 Prednosti i nedostaci izabranih homogenih AOP procesa

TIP AOP PROCESA	PREDNOSTI	NEDOSTACI
UV/H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> dolazi i do dezinfekcije vode UV zračenjem, primena za dezinfekciju vode u realnim sistemima 	<ul style="list-style-type: none"> turbiditet vode može uticati na prodor UV zračenja, manje je efikasan proces u formiranju ·OH radikala od O₃/UV
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	<ul style="list-style-type: none"> nije energetski zahtevan proces 	<ul style="list-style-type: none"> ne postoji praktična primena u realnim sistemima, potrebna je niska pH vrednost (< 3,0), ekstrakcija jona gvožđa je neophodna, podešavanje pH može povećati troškove izvođenja i održavanja
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	<ul style="list-style-type: none"> dolazi i do dezinfekcije vode UV zračenjem 	<ul style="list-style-type: none"> ne postoji praktična primena u realnim sistemima, potrebna je niska pH vrednost (< 3,0), ekstrakcija jona gvožđa je neophodna, podešavanje pH može povećati troškove izvođenja i održavanja

2.1.4 Heterogeni unapređeni oksidacioni procesi (TiO₂/UV, TiO₂/UV/H₂O₂ i TiO₂/UV/KBrO₃)

TiO₂ i katalizatori na bazi TiO₂ su najčešće korišćeni u fotodegradaciji boja. Fotokatalitička oksidacija karakteristična je za reakcije koje se odvijaju pod dejstvom UV zračenja [Konstantinou i Albanis, 2004]. Kod fotokatalitičke oksidacije je utvrđeno da se provodni elektroni, e⁻, i valentne šupljine, h⁺, stvaraju kad se vodena TiO₂ suspenzija zrači energijom većom od energetskog razmaka traka ($E_g = 3,2$ eV). Stvoreni elektroni mogu redukovati boju ili reagovati sa akceptorima elektrona, kao što je kiseonik adsorbovan na površini katalizatora ili rastvoren u vodi, redukujući ga do superoksidnog radikalskog anjona O₂^{•-}. Fotogenerisane šupljine mogu oksidovati organske molekule i nagraditi R⁺, ili reagovati sa OH⁻ ili H₂O prevodeći ih u •OH radikale. Ovaj mehanizam se može prikazati sledećim reakcijama [Mijin i sar., 2008]:



U fotokatalitičkim reakcijama sa TiO₂, korak u kome dolazi do najvećeg gubitka energije je elektron-šupljina rekombinacija, što vodi manjoj efikasnosti procesa. Stoga, sprečavanje elektron-šupljina rekombinacije ima važnu ulogu u fotokatalitičkim procesima. Ovo se može postići dodavanjem odgovarajućeg elektron akceptora u sistem. Dodavanje elektron akceptora može povećati efikasnost procesa na nekoliko

načina: (1) sprečavanjem elektron-šupljina rekombinacije preuzimanjem provodnih elektrona, (2) povećanjem koncentracije hidroksil radikala ili (3) stvaranjem drugih oksidanasa, kako bi se povećala brzina oksidacije intemedijarnih proizvoda.

Molekulski kiseonik se često koristi kao elektron akceptor u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama. Pored njega mogu se koristiti i H_2O_2 , KBrO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [Wei i sar., 2009], ili $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [Muruganandham i Swaminathan, 2006].

Prednosti i nedostaci izabranih heterogenih unapređenih oksidacionih procesa u tretmanu otpadnih voda i voda za piće, sumirani su u tabeli 2.1-3.

Tabela 2.1-3 Prednosti i nedostaci izabranih heterogenih AOP procesa

TIP AOP PROCESA	PREDNOSTI	NEDOSTACI
TiO_2/UV	<ul style="list-style-type: none"> izvodi se pod dejstvom zračenja viših talasnih dužina u poređenju sa ostalim AOP procesima 300–380 nm 	<ul style="list-style-type: none"> neophodan je predtretman da bi se izbeglo zaprljanje katalizatora, uklanjanje katalizatora nakon tretmana je poželjno, aktivnost katalizatora može naglo da opadne stoga je neophodno njegovo on-site skladištenje ili regenerisanje,
$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$		
$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$		<ul style="list-style-type: none"> dolazi do formiranja Br^- jona koji mogu biti prekursori za stvaranje BrO_3^- ili drugih bromovanih jedinjenja aktivnost katalizatora može biti smanjena usled adsorpcije Br^- jona na površini TiO_2

2.1.5 Kinetika procesa

Degradacija molekula organskog polutanta tokom primene pomenutih homogenih i heterogenih unapređenih oksidacionih procesa, može biti posledica direktne apsorpcije fotona i eksitacije molekula, koja rezultuje raskidanjem veze, ili/i reakcije organskih polutanata sa $\cdot\text{OH}$ radikalima, koji nastaju fotolizom vodonik-peroksida. Stoga, brzina degradacije nekog organskog polutanta tokom procesa, može biti predstavljena jednačinom (2.1-22):

$$-\frac{d[c]}{dt} = I_0 \phi_c f_c (1 - \exp(-A_t)) + k_{\text{OH},c} [\text{OH}][c] \quad (2.1-22)$$

gde je:

c – koncentracija organskog jedinjenja c ,

I_0 – intenzitet upadnog UV zračenja,

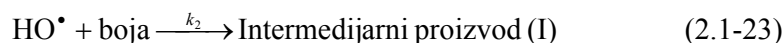
Φ_c – kvantni prinos organskog jedinjenja (frakcija apsorbovanog zračenja koja dovodi do fotolize),

f_c – odnos zračenja apsorbovanog od strane organskog jedinjenja i zračenja apsorbovanog od ostalih jedinjenja,

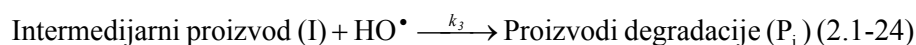
$k_{\text{OH},c}$ – konstanta brzine reakcije drugog reda $\cdot\text{OH}$ radikala i organskog jedinjenja c ,

$[\text{OH}]$ – koncentracija hidroksil radikala.

Direktna fotoliza zagađujućih organskih materija je uglavnom spora ili se ne dešava, stoga se može pretpostaviti da do degradacije dolazi, pre svega, reakcijom sa $\cdot\text{OH}$ radikalima, kao što je prikazano jednačinom 2.1-23 [Muruganandham i Swaminathan, 2004].



Nastali intermedijarni proizvodi takođe pokazuju visoku reaktivnost prema hidroksilnim radikalima.



U skladu sa jednačinom (2.1-23), brzina degradacije organskog supstrata (boje), b , se može izraziti sledećom jednačinom:

$$-\frac{dc_b}{dt} = k_2 c_{OH} c_b \quad (2.1-25)$$

gde je c_b – inicijalna koncentracija boje, c_{OH} – koncentracija $\cdot OH$ radikala, k_2 – konstanta brzine reakcije drugog reda i t – reakciono vreme.

U literaturi se mogu sresti mnogi kinetički modeli koji opisuju kinetiku degradacije organskih polutanata, a zasnovani su na aproksimaciji ravnotežnog stanja. Koncentracija $\cdot OH$ radikala, koju je nemoguće izmeriti, na ovaj način je dovedena u korelaciju sa koncentracijom vodonik-peroksida. Prethodno navedena aproksimacija zasnovana je na pretpostavci da je brzina formiranja $\cdot OH$ radikala jednaka brzini njihovog utroška. U slučaju razgradnje organskog jedinjenja moglo bi se reći da je brzina formiranja $\cdot OH$ radikala jednaka zbiru brzine njihove reakcije sa molekulom organskog supstrata i brzine njihove reakcije sa formiranim intermedijarnim proizvodima (jednačina 2.1-26).

$$k_1 c_{H_2O_2} = k_2 c_{OH} c_b + k_3 c_1 c_{OH} \quad (2.1-26)$$

Iz ove jednačine proizilazi da je koncentracija $\cdot OH$ radikala jednaka:

$$c_{OH} = \frac{k_1 c_{H_2O_2}}{k_2 c_b + k_3 c_1} \quad (2.1-27)$$

Ukoliko se pretpostavi da je reaktivnost radikala sa različitim organskim molekulima prisutnim u radnom rastvoru približno istog reda veličine i ako je vodonik-peroksid dodat u velikom višku, tako da je promena njegove koncentracije bez značaja, pre svega u početnoj fazi tretmana, integracijom dolazimo do sledeće logaritamske zavisnosti [Galindo i Kalt, 1998]:

$$\ln(c_t/c_0) = -kt \quad (2.1-28)$$

gde je c_t – koncentracija organskog supstrata nakon vremena t , c_0 – inicijalna koncentracija organskog supstrata, k (min^{-1}) konstanta brzine reakcije pseudo-prvog reda (prividna konstanta brzine).

Konstanta brzine reakcije degradacije organskih jedinjenja izračunava se iz semi-logaritamskog grafika $\ln(c_t/c_0)$ prema vremenu, pomoću linearnog regresionog modela. Fitovanjem vrednosti u oblasti linearne promene koncentracije organskih zagađujućih materija u vremenu, dobija se jednačina čiji nagib (sa pozitivnim predznakom) predstavlja konstantu brzine. Ovako pojednostavljen kinetički model, najčešće korišćen u literaturi za praćenje kinetike degradacije organskih zagađujućih materija AOP procesima, primenjen je u ovoj doktorskoj disertaciji za praćenje kinetike degradacije antrahinonske tekstilne boje RB 19. U svim eksperimentalnim rezultatima vrednosti kvadrata linearnog korelacionog koeficijenta R^2 su bile veće od 0,98, što potvrđuje pretpostavljeni kinetički model. Vreme polu-života ($t_{1/2}$) organskih zagađujućih materija se definiše jednačinom:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (2.1-29)$$

2.2 Sintetičke boje

Boje su supstance koje se karakterišu sposobnošću da apsorbuju vidljivu svetlost (400–700 nm). Uloga boja u životu savremenog čoveka je velika, a primena boja kao jedinjenja koja mogu da oboje razne predmete poznata je od davnina. Tada su primenjivani razni prirodni proizvodi za bojenje odeće, posuđa, kuća i drugih predmeta. Boje su se najčešće dobijale iz biljnih sirovina. Pored toga za bojenje su se upotrebljavale i razne obojene gline i oksidi metala. Tek 1856. godine Perkin je dobio u laboratoriji prvu sintetsku boju, *movein*, i od tada je počelo da se razvija industrijsko dobijanje sintetskih boja. Osim rada na sintezi novih boja, rađeno je i na poboljšanju njihovog kvaliteta kao i na dobijanju postojano obojenih materijala. Za boju se kaže da je uspešna kao sredstvo za bojenje ako zadovoljava sledeće uslove: trajnost, postojanost pri procesu pranja i postojanost na uticaj svetlosti [Radojković-Veličković i Mijin 2001].

2.2.1 Boja kao fizičko-fiziološka pojava

Obojenost molekula i jona posledica je sposobnosti ovih čestica da apsorbuju elektromagnetno zračenje između 400 i 700 nm, u takozvanoj vidljivoj oblasti spektra. Molekul apsorbuje svetlosnu energiju i dolazi do prelaza jednog elektrona na nivo više energije (pobuđeno stanje) [Zolinger, 2003]. U tehničkom smislu pod bojom se podrazumevaju supstance koje apsorbuju u vidljivom delu spektra, a imaju sposobnost da boje tekstilna vlakna ili druge materijale, manje ili više trajno, gradeći sa njima hemijsku vezu ili vezujući se za njih stalnim fizičkim silama.

Svetlost može biti apsorbovana u celini, delimično ili uopšte da se ne apsorbuje od strane gasova, tečnosti ili čvrstih supstanci. Deo svetlosti koja se ne apsorbuje, može da se reflektuje od površine tečnosti ili čvrste supstance ili može da prođe kroz gasove, tečnosti ili čvstu supstancu. Svetlost koja se emituje iz izvora svetlosti, kao i reflektovana ili propuštena svetlost, dolazi do oka i kao rezultat različitih procesa u oku i između oka i mozga dolazi do doživljaja obojenosti [Radojković-Veličković i Mijin 2001].

Pojava obojenosti (boja) je zasnovana na različitim fizičkim, hemijskim, fiziološkim i psihološkim procesima. Deo spektra elektromagnetnog zračenja koji vidi čovek je između 400 i 700 nm.

Ako elektromagnetno zračenje dopre do tela koje reflektuje svu vidljivu svetlost na difuzni način i uz potpunu refleksiju, onda čovekovo oko vidi belu boju, sa druge strane, ako telo apsorbuje svu svetlost, boja će biti crna. Ako telo apsorbuje konstantan deo svetlosti u celom opsegu od 400 do 700 nm boja će biti siva. Bela, crna i siva su ahromatske boje. Nasuprot ahromatskim bojama, tela koja imaju hromatske boje pokazuju jednu ili više traka, tj. apsorpcioni maksimum i minimum u vidljivom delu spektra. Ako se apsorpciona traka nalazi u uskom delu spektra (npr. 400–435 nm), taj deo upadne svetlosti će biti reflektovan. Boja koju doživljava posmatrač komplementarna je boji apsorbovane svetlosti, npr. ako materija apsorbuje zeleno-plavo svetlo talasne dužine od 480 nm, osvetljena belim svetlom, izgleda narandžasto-žuto. Pregled komplementarnih boja i talasnih dužina na kojima se javljaju dat je u Tabeli 2.2-1 [Radojković-Veličković i Mijin 2001].

Tabela 2.2-1 Komplementarne boje i talasne dužine na kojima se javljaju

Talasna dužina (nm)	Apsorbuje se	Vidi se
400–435	ljubičasta	zelenožuta
435–480	plava	žuta
480–490	zelenoplava	narandžasta
490–500	plavozelena	crvena
500–560	zelena	purpurna
560–580	žutozelena	ljubičasta
580–595	zuta	plava
595–605	narandžasta	zelenoplava
605–730	crvena	plavozelena
730–760	purpurna	zelena

2.2.2 Hemijske karakteristike organskih boja

Ispitivanja korelacije hemijske strukture jedinjenja i njegove boje počele su sa prvim danima hemije boja. Vezom hemijskog sastava i boje bavio se veliki broj naučnika.

1876. god. Witt je svojom teorijom „Hromofora i auksohroma“ prvi pokazao da postoji određena zavisnost između strukture molekula boje, obojenosti i sposobnosti vezivanja boje za vlakno. On je, izučavajući izvestan broj hemijskih jedinjenja izvedenih iz benzola, naftalina i antracena, došao do saznanja da ova jedinjenja mogu biti obojena ukoliko sadrže nezasićene grupe koje imaju sposobnost selektivne apsorpcije vidljive svetlosti. Ove grupe se nazivaju hromoforama.

Uvođenjem hromofornih grupa u aromatične sisteme, postiže se pomeranje apsorpcije elektromagnetnog zračenja iz UV u susedno vidljivo područje spektra. Konjugacijom hromofore gube svoje individualne karakteristike i postaju deo nove produžene hromofore. Molekul koji sadrži hromoforu naziva se hromogen. Hromogen nije boja, u tehničkom smislu, jer nema potreban afinitet prema tekstilnom vlaknu. Zato se u hromogen uvodi grupa koja sama ne apsorbuje vidljivu svetlost, ali utiče na osnovne osobine obojenog jedinjenja. Takve grupe se nazivaju auksohromama. One sadrže jedan ili više atoma sa slobodnim elektronskim parovima koji mogu učestvovati u konjugaciji sa π elektronima nezasićene hromofore i tako dolazi do nastajanja nove produžene hromofore sa novim osobinama [Milosavljević, 1994]. Auksohroma uslovljava batohromno pomeranje apsorpcije molekula, dakle pomeranje apsorpcije ka većim talasnim dužinama. Pored batohromnog, koje se naziva još i „crveno“ pomeranje, postoji i hipsohromno odnosno „plavo“ pomeranje apsorpcije molekula ka manjim talasnim dužinama.

2.2.3 Klasifikacija boja

Postoji više klasifikacija svih dosada poznatih boja. Prva izvedena klasifikacija boja bila je prema poreklu boja. Ova klasifikacija je korišćena kada je broj poznatih boja bio neznan, a poznavanje njihove strukture oskudno. Po ovoj osnovi postojale su boje mineralnog, biljnog i životinjskog porekla. Druga klasifikacija se odnosi na primenu. To je klasifikacija koja podrazumeva podelu boja za tekstilnu, grafičku, hemijsku, prehrambenu i kožarsku industriju. Treća je, prema karakteristikama bojenja, na boje:

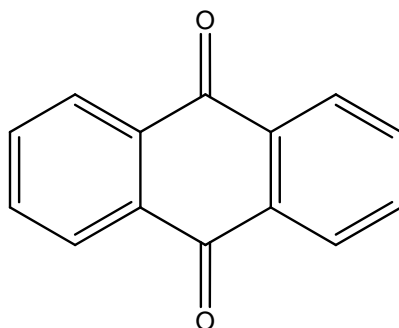
- rastvorne u vodi,
- nerastvorne u vodi,
- rastvorne u benzenu,

- boje koje nastaju iz supstrata.
- a) Boje rastvorne u vodi se dele na:
- direktne,
 - reaktivne,
 - bazne,
 - kisele,
 - hromrazvijajuće,
 - leukokipen.
- b) Boje nerastvorne u vodi se dele na:
- redukcione,
 - sumporne,
 - disperzne (za sintetička vlakna, acetatni rejoni perlon),
 - kipene (za pamuk i vunu),
 - uljane i u ulju rastvorne boje,
 - pigmente,
 - lakove.
- c) Boje rastvorne u benzenu
- d) Boje koje nastaju iz supstrata se dele na:
- naftol AS boje (azo),
 - oksidacione,
 - razvijajuće boje za acetatni rejon,
 - boje koje nastaju pri diazotipiji (fotografija),
 - boje za kolor fotografiju postupkom više slojeva.

Četvrtu podelu, prema hemijskoj konstituciji, odnosno prema prisutnoj karakterističnoj strukturnoj jedinici, izvršio je Venkaterman i sve boje svrstao je u sledeće grupe: nitrozo, nitro, azo (mono, di, tri, poliaz), difenilmetanske, trifenilmetanske, ksantenske, akridinske, azinske, tiazinske, indigoidne, oksazinske, antrahinonske, tiazolne, sumporne, indigosoli i ftalocijanske.

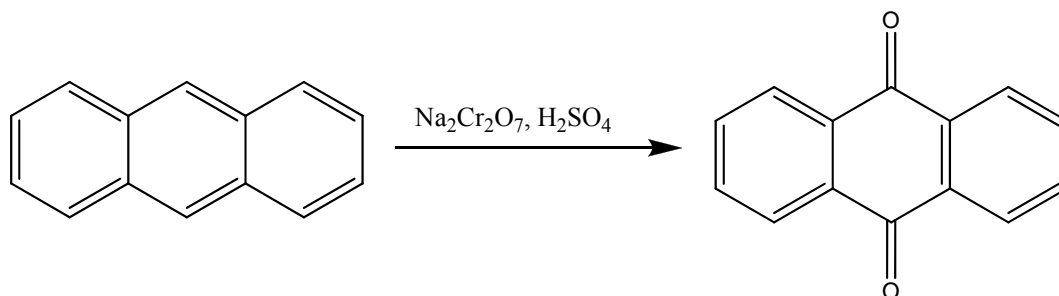
2.2.4 Antrahinonske boje

Po svom komercijalnom značaju antrahinonske boje nalaze se odmah iza azo boja. Sve komercijalno važne antrahinonske boje predstavljaju derivate 9,10-antrahinona. Uvođenjem elektron donorskih supstituenata na jedno ili više mesta u molekul antrahinona, posebno u položajima 1, 4, 5 i 8, dobijaju se boje koje obično sadrže amino, alkil i arilamino, hidroksi ili alkoksi grupe [Radojković-Veličković i Mijin 2001].



Slika 2.2-1 Strukturna formula antrahinona

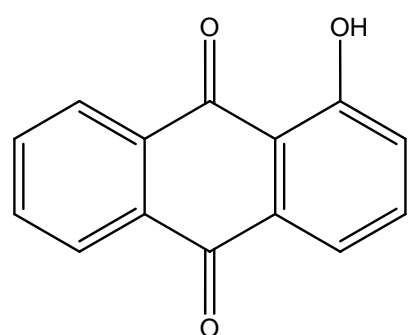
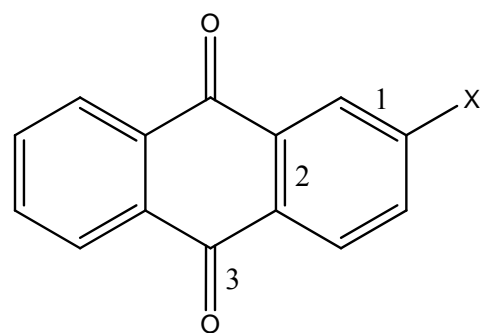
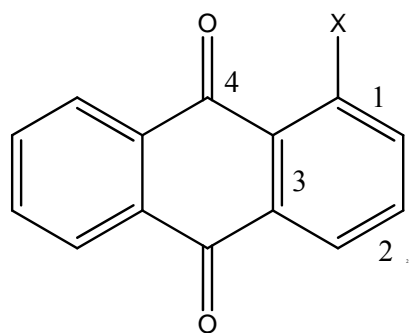
Antrahinon se dobija oksidacijom antracena kiseonikom iz vazduha u prisustvu katalizatora ili natrijum-dihromatom u kiseloj sredini.



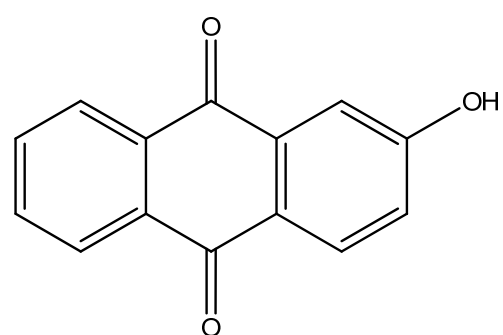
Slika 2.2-2 Postupak dobijanja antrahinona

Antrahinon ima slabo žutu boju koja se može menjati uvođenjem supstituenata u α - i β -položaj u odnosu na karbonylna grupe. U prvom slučaju u molekuli su konjugovane

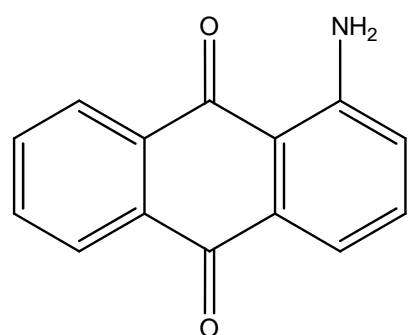
četiri dvostruke veze, a u drugom tri dvostruke veze. Zbog toga kod α -supstituisanih antrahinona imamo veći batohromni efekat nego kod β -supstituisanih antrahinona.



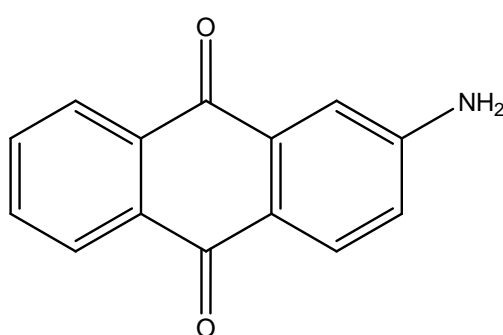
α -hidroksiantrahinon (narandžast)



β -hidroksiantrahinon (žut)



α -aminoantrahinon (crven)



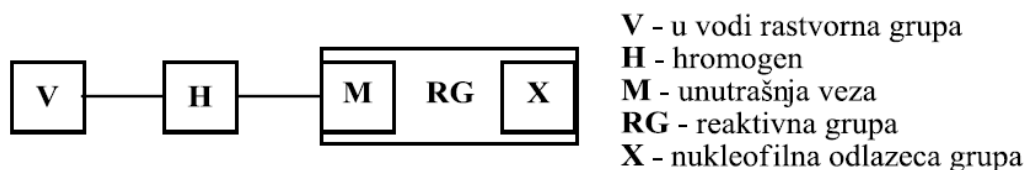
β -aminoantrahinon (narandžast)

Slika 2.2-3 Strukture α - i β -supstituisanih antrahinona

2.2.5 Reaktivne boje

Za razliku od drugih vrsta boja koje su slabo rastvorne ili se uopšte ne rastvaraju u vodi (redukcione, sumporne, disperzne), reaktivne boje su dobro rastvorne. Njihove reaktivne grupe se kovalentnim vezama vezuju za tekstilna vlakna, zbog čega su obojena vlakna otporna na svetlost, pranje i habanje. Zbog toga se ove boje široko primenjuju u procesu bojenja tekstila. Pored toga, sam proces bojenja reaktivnim bojama je jednostavan [Muruganandham i Swaminathan, 2004]. Međutim, reaktivne boje mogu reagovati i sa OH^- jonima iz vode, što dovodi do njihove hidrolize [Rezaee i sar., 2008]. Posledica toga je da se boja više ne može vezati za vlakno. Nađeno je da se od 1% do 15% boje izgubi tokom procesa bojenja i ta količina odlazi putem otpadne vode u životnu sredinu [Daneshvar i sar, 2005].

Struktura reaktivnih boja se može prikazati opštom formulom:

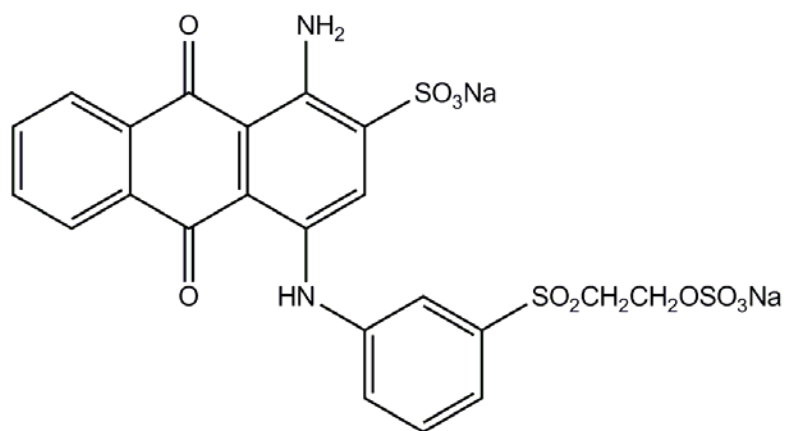


Slika 2.2-4 Šematski prikaz strukture reaktivnih boja

Reaktivne boje se dele prema reakcionom mehanizmu na:

- boje koje sadrže grupe koje reaguju po mehanizmu nukleofilne bimolekularne supstitucije, u koje spadaju derivati s-triazina,
- boje koje sadrže grupe koje reaguju prema mehanizmu nukleofilne adicije, u koje spadaju vinilsulfonilske boje koje sadrže vinilsulfonil grupu,
- boje čije grupe reaguju preko nekoliko adicionih i eliminacionih stupnjeva, u koje spadaju boje koje sadrže α -bromakrilamidnu i α,β -dibrompropionilamidnu grupu i
- boje sa grupama koje reaguju tako što stvaraju estarske veze, gde spadaju boje koje sadrže fosfonsku grupu.

Antrahinonska boja Reactive Blue 19 (RB 19) spada u grupu reaktivnih boja. Zbog stabilizacije njene aromatične antrahinonske strukture rezonancom, RB 19 je veoma otporna na hemijsku oksidaciju [Chang i Miller, 1986]. Struktura reaktivne antrahinonske boje RB 19 prikazana je na slici 2.2-5, a neke od osnovnih karakteristika prikazane su u tabeli 2.2-2 [Song i sar., 2008].

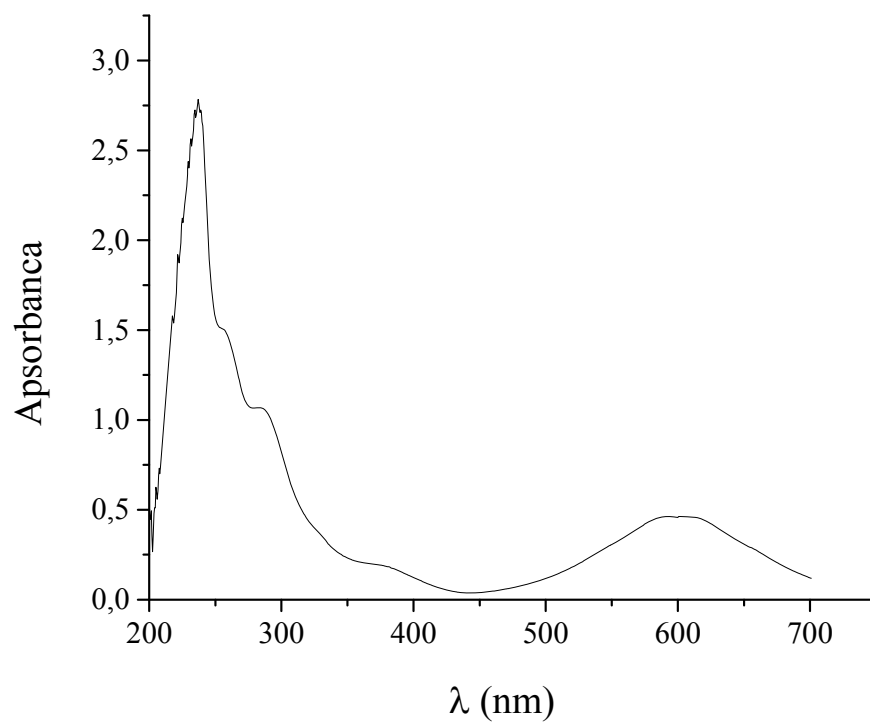


Slika 2.2-5 Strukturna formula reaktivne antrahinonske boje RB19

Tabela 2.2-2 Neka svojstva boje RB 19

Molekulska formula	Molarna masa (g mol ⁻¹)	λ_{\max}	CAS broj	C.I. broj	IC ₅₀ (mg L ⁻¹)
C ₂₂ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₁₁ S ₃	626,55	592 nm	2580-78-1	61200	55

Apsorpcioni UV-vis spektar boje RB 19 je predstavljen na slici 2.2-6. Maksimum apsorpcije ove boje je u vidljivoj oblasti na talasnoj dužini 592 nm i potiče od $n \rightarrow \pi^*$ prelaza u hromofori. Apsorpcione trake na talasnim dužinama između 200 i 300 nm karakteristične su za $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaze u konjugovanim aromatičnim jezgrima RB 19.



Slika 2.2-6 UV-vis spektar boje RB19: pH 7,0, koncentracija boje 50,0 mg dm⁻³

3. Eksperimentalni deo

3.1 Predmet, ciljevi i metodologija istraživanja

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti primene homogenih i heterogenih unapređenih oksidacionih procesa za efikasnu degradaciju antrahinonske tekstilne boje radi proširivanja postojećih znanja iz oblasti AOP procesa. Takođe, ovim istraživanjem treba da se utvrde optimalni uslovi radnih parametara homogenih i heterogenih unapređenih oksidacionih procesa u cilju optimizacije njihove primene za prečišćavanje voda i otpadnih voda, kao i postizanja maksimalne efikasnosti uklanjanja zagađujućih supstanci, kao što su boje iz grupe antrahinonona.

Ciljevi ove doktorske disertacije su:

- Definisane selektivnosti odabranih homogenih i heterogenih unapređenih oksidacionih procesa u smislu njihove primene za degradaciju antrahinonske tekstilne boje Reactive Blue 19,
- Detaljna analiza radnih parametara izabranih homogenih i heterogenih unapređenih oksidacionih procesa u cilju optimizacije njihove primene i postizanja maksimalne efikasnosti,
- Ispitivanje mogućnosti praktične primene unapređenih oksidacionih procesa kao savremenih, efikasnih metoda za potpunu degradaciju boje Reactive Blue 19 u realnim vodama,
- Identifikacija interemedijarnih degradacionih proizvoda boje Reactive Blue 19.

Imajući u vidu predmetni problem i ciljeve ove doktorske disertacije, predviđen je sledeći program i metodologija istraživanja:

- Primena homogenih: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ i heterogenih: TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$ unapređenih oksidacionih procesa za degradaciju antrahinonske tekstilne boje Reactive Blue 19,
- Poređenje efikasnosti degradacije antrahinonske tekstilne boje Reactive Blue 19 izabranim homogenim i heterogenim unapređenim oksidacionim procesima,
- Ispitivanje uticaja parametara unapređenih oksidacionih procesa (vreme, inicijalna koncentracija peroksida, inicijalna koncentracija supstrata, inicijalna

vrednost pH, intenzitet zračenja) na efikasnost degradacije tekstilne boje Reactive Blue 19,

- Ispitivanje uticaja neorganskih anjona prisutnih u prirodnim i otpadnim vodama (CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) i organskih kiselina (HCOOH , CH_3COOH , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) kao degradacionih proizvoda, na efikasnost degradacije tekstilne boje,
- Separacija i identifikacija degradacionih intermedijara metodom tečne hromatografije sa masenom spektrometrijom (HPLC/ESI/MSⁿ),
- Identifikacija nisko molekularnih organskih i neorganskih mineralizacionih proizvoda metodom jonske hromatografije.

3.2 Eksperimentalni postupak

3.2.1 Optimizacija parametara procesa

3.2.1.1 Šaržni sistem

Napravljen je osnovni rastvor tekstilne antrahinonske boje RB 19 koncentracije $1000,0 \text{ mg dm}^{-3}$. Radni rastvori su pravljeni sveži, svakog dana, neposredno pre tretmana, razblaživanjem osnovnog rastvora do određene koncentracije i uz dodavanje H_2O_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (kao izvora Fe^{2+} jona), TiO_2 ili elektronskih akceptora u zavisnosti od vrste procesa. pH vrednost radnih rastvora podešavana je dodatkom razblaženih rastvora HCl ili NaOH uz pH metar (SensIon3, HACH, USA). U toku tretmana rastvori su konstantno mešani magnetnom mešalicom (Are, Velp Scientifica, Italija) i temperatura je održavana na $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ termostatisanjem (Julabo F12-ED, Nemačka). U cilju dekompozicije rezidualnog peroksida, koji zbog intenzivne apsorpcije na 190 nm izaziva smetnje tokom UV-vis analize, svakom uzorku je pre snimanja dodato $2 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^3$ enzima katalaze (izolovan iz goveđe jetre, 10 000–40 000 units/mg, Sigma Aldrich). U određenim vremenskim intervalima uzimano je po 4 cm^3 uzorka kome su mereni pH i koncentracija boje. Promena koncentracije boje praćena je na UV-vis spektrofotometru UV-1800 (Shimadzu, Japan), merenjem apsorbanca na 230 nm i 592 nm. Efikasnost uklanjanja ispitivanog supstrata je određena prema sledećoj jednačini:

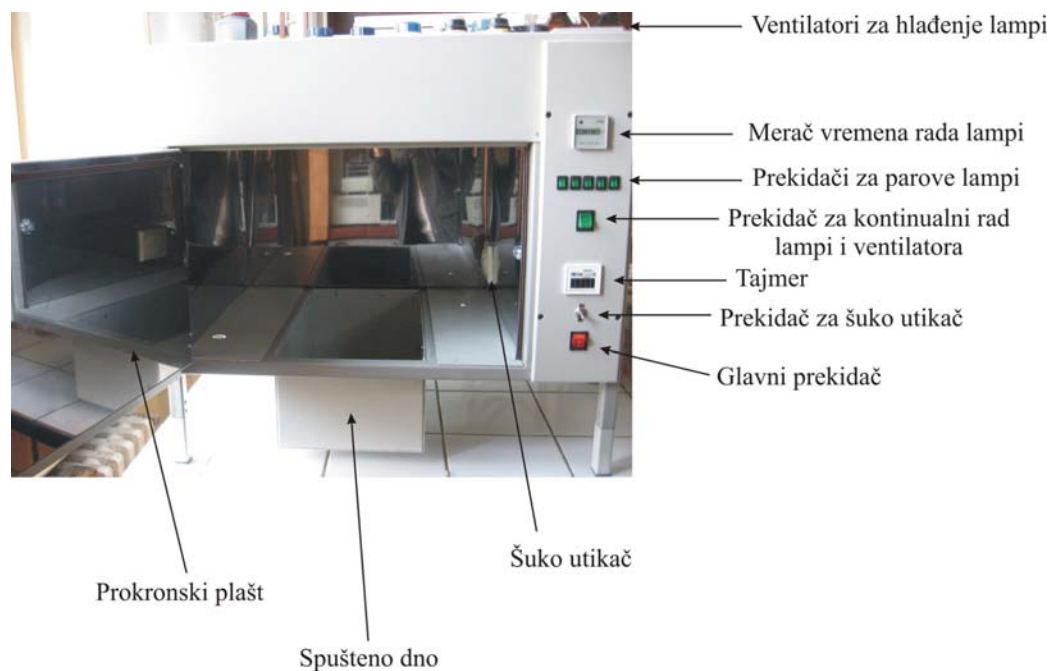
$$\text{Efikasnost uklanjanja (\%)} = \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) \times 100 \quad (3.2-1)$$

gde je: c_t – koncentracija supstrata (mg dm^{-3}) u vremenu t , c_0 – inicijalna koncentracija supstrata (mg dm^{-3}).

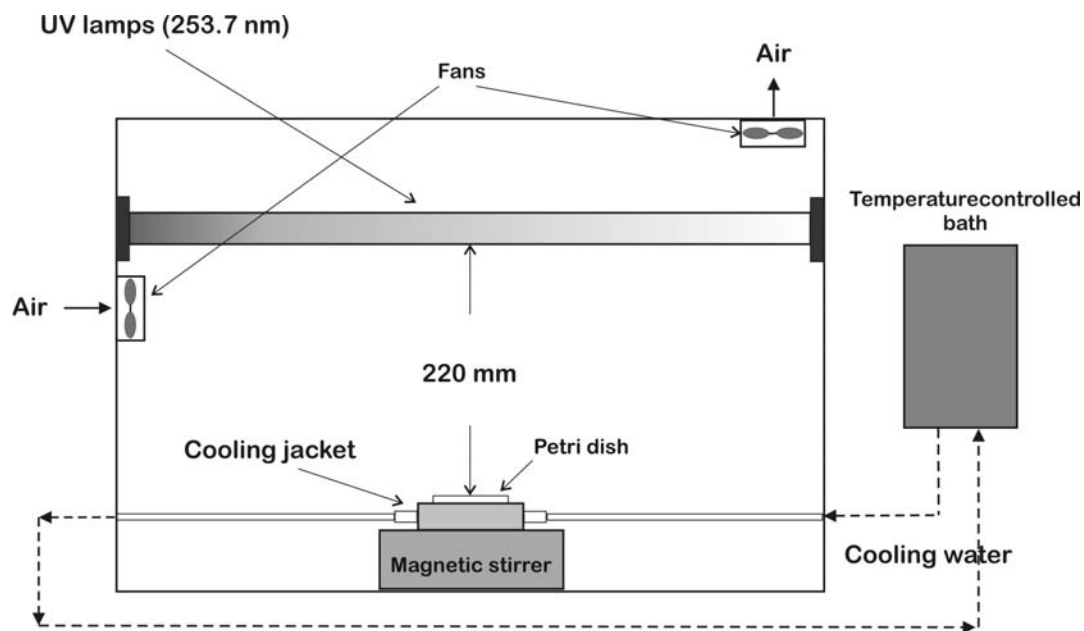
3.2.1.2 UV fotoreaktor

Fotoreaktor služi za izlaganje predmeta i rastvora delovanju UV zračenja. Spoljni deo reaktora je napravljen od aluminijumskog plastificiranog lima. Unutrašnji plašt je napravljen od sjajnog prokronskog lima. Vrata fotoreaktora, presvučena sa unutrašnje strane prokronskim limom, potpuno sprečavaju prolaz zračenja, što obezbeđuje siguran rad. Izvor UV zračenja su živine lampe niskog pritiska, snage 28 W, sa maksimumom zračenja na 254 nm, proizvođača Philips-Holandija. Deset UV lampi se nalazi u reflektoru na gornjoj strani komore. Lampe su spreda pokrivene limom, tako da su optički zaklonjene u slučaju da su uključene kada su vrata otvorena. Radi sigurnosti na vratima je postavljen mikroprekidač koji isključuje lampe u slučaju otvaranja vrata u toku rada fotoreaktora.

Fotoreaktor ima tajmer koji može meriti vreme do 160 minuta. Moguće je nezavisno uključivanje 2, 4, 6, 8 ili 10 lampi, čime se menja intenzitet zračenja od $730 \mu\text{W cm}^{-2}$ do $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$. Postoji i prekidač za kontinualni rad lampi, koji premošćuje tajmer. Uređaj ima ugrađen i merač ukupnog vremena rada lampi, radi uvida u njihovu istrošenost. Zbog zagrevanja lampi tokom rada, sa leve strane reaktora u visini lampi postavljeni su ventilatori za uduvavanje vazduha, a sa desne strane na gornjem delu reaktora nalaze se ventilatori koji izbacuju vazduh, što omogućava hlađenje lampi. Otvori za ventilatore su pokriveni aluminijumskim plastificiranim limom, koji sprečava prolaz UV zračenja. Dodatno hlađenje Petrijevih šolja u kojima se vrše eksperimenti je omogućeno protočnim vodenim kupatilom koje se postavlja na dno fotoreaktora.



Slika 3.2-1 UV fotoreaktor (prikaz sa prednje strane)



Slika 3.2-2 Šematski prikaz UV fotoreaktora

3.2.1.3 Određivanje ukupnog organskog ugljenika (TOC)

Standardna metoda merenja ukupnog organskog ugljenika zasniva se na oksidaciji organskih jedinjenja rastvorenih u vodi do ugljen-dioksida i vode pri 680°C. Ugljen-dioksid se kvantitativno određuje metodom neraspršuće infracrvene detekcije, gde se najpre odredi TC (engl. Total carbon) vrednost, tj. ukupna količina ugljenika u uzorku, a potom IC (engl. Inorganic carbon) vrednost, tj. količina neorganskog ugljenika u uzorku. Količina ukupnog organskog ugljenika (engl. total organic carbon, TOC) jednaka je razlici vrednosti ukupne količine ugljenika i neorganskog ugljenika u uzorku. Radni rastvor ispitivanog supstrata koncentracije 50,0 mg dm⁻³ (RB 19), pH vrednosti 7,0, koncentracije peroksida 25,0 mmol dm⁻³, tretirani su u UV reaktoru u periodu od 180 min. Intenzitet zračenja je bio 1950 μW cm⁻². Uzorkovani su alikvoti zapremine 25 cm³ u sledećim vremenskim intervalima: 0, 4, 10, 20, 40, 60, 120 i 180 min. U ovoj doktorskoj disertaciji određivanje ukupnog organskog ugljenika sprovedeno je na Shimadzu TOC-V_{CPH} analizatoru (Japan).

3.2.1.4 Jonska hromatografija (IC)

Jonska hromatografija je metoda koja se koristi za određivanje neorganskih anjona i nisko molekulskih organskih kiselina. Pored ovih analita, jonska hromatografija se koristi za analizu amonijum jona, alkalnih i zemnoalkalnih metala u vodi. Razdvajanje između komponenti uzorka se vrši na osnovu razlike u jonizacionim karakteristikama prisutnih funkcionalnih grupa. Metoda se zasniva na razdvajanju jona u jonoizmenjivačkoj hromatografskoj koloni i konduktometrijskoj detekciji. Kao stacionarna faza koriste se polimerna smola (najčešće polistirenske umrežene pomoću divinil-benzena), na koju su kovalentnom vezom vezane jonske funkcionalne grupe, koje mogu biti pozitivno ili negativno naelektrisane. Ove grupe su neutralisane jonima suprotnog polariteta i mogu biti zamenjene jonima istog naelektrisanja koji su prisutni u ispitivanom uzorku. U zavisnosti od afiniteta, joni će se zadržavati na stacionarnoj fazi u različitom vremenskom periodu, što omogućava njihovo razdvajanje. Za svaki jon, proces je opisan odgovarajućom jonsko – izmenjivačkom ravnotežom, koja određuje raspodelu između pokretne i nepokretne faze. Različite komponente ispitivanog uzorka se mogu odvojiti na osnovu njihovih različitih afiniteta prema stacionarnoj fazi jonskog izmenjivača.

Mobilna faza predstavlja pokretnu fazu koja se sastoji od analita (supstance koja se analizira) i nosioca analita (eluenta). Za mobilnu fazu najčešće se koriste puferi i ona je najčešće u tečnoj formi. Za analizu anjona kao mobilna faza se koriste ftalna kiselina, salicilna kiselina, benzeova kiselina, p–hidroksibenzoeva kiselina, borati, borati/glukonati, karbonat/bikarbonat, itd. Za analizu katjona koriste se azotna kiselina, vinska kiselina, oksalna kiselina/etilen, diamin/acetone, vinska/limunska kiselina, itd. Osnovni IC hromatografski sistem sadrži: mobilnu fazu (eluent), pumpu visokog pritiska, injekcioni ventil – injektor, analitičku kolonu (stacionarnu fazu), supresor, detektor, peristaltičku pumpu i računar radi ispisa rezultata. U detekciji organskih i neorganskih jona uglavnom se koristi postupak merenja provodljivosti jona u rastvoru (konduktometrija). Koncentracija jona u uzorku se dobija integraljenjem hromatografske krive. Površina ispod hromatografske krive direktno je proporcionalna koncentraciji uzorka.

Radni rastvori ispitivanih supstrata koncentracije $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ (RB 19), pH vrednosti 7,0, koncentracije peroksida $25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, tretirani su u UV komori u periodu od 180 min. Intenzitet zračenja je bio $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$. Uzorkovani su alikvoti zapremine 4 cm^3 u sledećim vremenskim intervalima: 0, 4, 10, 20, 40, 60, 120 i 180 min. U ovoj doktorskoj disertaciji određivanje koncentracija neorganskih jona (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^-) i anjona organskih kiselina malih masa vršeno je na modelu jonskog hromatografa IC Dionex ICS-3000 (USA).

3.2.1.5 Uticaj inicijalne koncentracije peroksida

Pripremljena je serija radnih rastvora boje RB19 koncentracije $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ i koncentracije vodonik-peroksida 10,0, 20,0, 25,0, 30,0, 35,0, 40,0, 50,0, 60,0 i $100,0 \text{ mmol dm}^{-3}$. Nakon podešavanja pH vrednosti na 7,0, radni rastvori su ozračivani UV zračenjem intenziteta $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$. Koncentracija ispitivanog supstrata je određena nakon 0, 1, 2, 4, 6, 10, 15 i 20 min tretmana UV-vis spektrofotometrijom.

3.2.1.6 Uticaj pH

Uticaj pH na efikasnost uklanjanja boje ispitivan je sa radnim rastvorima supstrata koncentracije $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ kojima su podešene inicijalne pH vrednosti na 2,0, 3,0, 5,0, 7,0, 9,0, 10,0 i 11,0 pomoću HCl ili NaOH. Koncentracija vodonik-peroksida je bila

25,0 mmol dm⁻³, a intenzitet zračenja 730 μW cm⁻². Radni rastvori su ozračivani UV zračenjem i u odgovarajućim vremenskim intervalima (0, 1, 2, 4, 6, 10, 15 i 20 min) su uzorkovani alikvoti zapremine 4 cm³. U cilju uklanjanja rezidualnog peroksida, svakom uzorku je dodat enzim katalaza, nakon čega su merene apsorbance rastvora. Koncentracija ispitivanog supstrata je određena UV-vis spektrofotometrijom.

3.2.1.7 Uticaj inicijalne koncentracije Fe²⁺ jona

Uticaj inicijalne koncentracije Fe²⁺ jona efikasnost uklanjanja boje ispitivan je sa radnim rastvorima supstrata koncentracije 50,0 mg dm⁻³ i koncentracije Fe²⁺ jona u opsegu od 0,05 mmol dm⁻³ do 1,0 mmol dm⁻³. Nakon podešavanja pH vrednosti na 3,0 pomoću H₂SO₄, radni rastvori su ozračivani UV zračenjem intenziteta 1950 μW cm⁻². Koncentracija ispitivanog supstrata je određena nakon 0, 1, 2, 4, 6, 10, 15 i 20 min tretmana UV-vis spektrofotometrijom.

3.2.1.8 Uticaj inicijalne koncentracije TiO₂

Pripremljena je serija radnih rastvora boje RB19 koncentracije 50,0 mg dm⁻³ i koncentracije TiO₂ 0,5, 1,0, 2,0 i 4,0 g dm⁻³. Nakon podešavanja pH vrednosti na 7,0, radni rastvori su ozračivani UV zračenjem intenziteta 1950 μW cm⁻². Koncentracija ispitivanog supstrata je određena nakon 0, 1, 2, 4, 6, 10, 15 i 20 min tretmana UV-vis spektrofotometrijom.

3.2.1.9 Uticaj inicijalne koncentracije elektron akceptora

Seriya radnih rastvora boje RB19 koncentracije 50,0 mg dm⁻³, koncentracije TiO₂ 1,0 g dm⁻³ i koncentracije electron akceptora KBrO₃ i H₂O₂ od 10,0 do 100,0 mmol dm⁻³. Radni rastvori su ozračivani UV zračenjem intenziteta 1950 μW cm⁻². Koncentracija ispitivanog supstrata je određena nakon 0, 1, 2, 4, 6, 10, 15 i 20 min tretmana UV-vis spektrofotometrijom.

3.2.1.10 Uticaj koncentracije supstrata

U cilju ispitivanja uticaja inicijalne koncentracije supstrata pripremljeni su, odgovarajućim razblaženjem osnovnog rastvora, radni rastvori sledećih koncentracija

supstrata: 10,0, 20,0, 30,0, 40,0, 50,0, 60,0, 80,0 i 100,0 mg dm⁻³ Koncentracija vodonik-peroksida je bila 25,0 mmol dm⁻³, a pH vrednost rastvora 7,0. Radni rastvori su tretirani UV zračenjem intenziteta 1950 μW cm⁻². Rezidualne koncentracije ispitivanih supstrata u uzorcima uzorkovanim u određenim vremenskim intervalima (0, 1, 2, 4, 6, 10, 15 i 20 min), nakon dodatka enzima katalaze, su određene UV-vis spektrofotometrijom.

3.2.1.11 Uticaj intenziteta zračenja

Uticaj intenziteta zračenja je ispitan selektivnim uključivanjem 2, 4, 6, 8 i 10 UV lampi, što odgovara intenzitetu zračenja 730, 1150, 1510, 1750 i 1950 μW cm⁻², respektivno.

3.2.1.12 Uticaj organskih i neorganskih anjona

Uticaj organskih anjona na efikasnost dekolorizacije azo boje RB 19 je ispitan u prisustvu 1,0, 10,0 i 100,0 mmol dm⁻³ acetata, formijata i propanata. Koncentracije neorganskih anjona (CO₃²⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, H₂PO₄⁻ i HPO₄²⁻) su kod ispitivanja njihovog uticaja na dekolorizaciju boje RB 19 bile 10,0, 100,0 i 1000,0 mmol dm⁻³, Ostali parametri su se menjali u zavisnosti od vrste primenjenog procesa.

3.2.2 Identifikacija proizvoda degradacije

Degradacioni proizvodi formirani tokom unapređenih oksidacionih procesa, posebno u početnoj fazi tretmana, su često polarniji od polaznog jedinjenja, stoga metoda masene spektrometrije predstavlja metodu izbora za njihovu identifikaciju. Imajući u vidu činjenicu da su proizvodi degradacije slične strukture kao i polazno jedinjenje, njihova identifikacija je moguća uz teorijsko razmatranje strukturnih promena do kojih može doći tokom degradacije, kao i analizom snimljenih masenih spektara. Masena spektrometrija sa jonskim trapom (engl. Ion trap) se pokazala kao izuzetno moćna analitička tehnika tokom identifikacije proizvoda degradacije, upravo zbog mogućnosti višestepene fragmentacije (MSⁿ) jona. Šema fragmentacije polaznog jedinjenja može biti od koristi za predviđanje proizvoda razgradnje, jer veze koje se lako raskidaju sudarom izazvanom disocijaciom (engl. Collision induced dissociation, CID) sa

atomima helijuma u jonskom trapu, mogu biti one koje će se takođe raskidati tokom degradacije.

3.2.2.1 ESI/IT masena spektrometrija

Nakon tretmana boje RB 19 H₂O₂/UV procesom, uzorci su analizirani na masenom spektrometru LCQ Deca (Thermo Finnigan, USA) sa ortogonalnim elektrosprej (ESI) izvorom i jonskim trapom kao analizatorom (engl. ion trap, IT). Svi uzorci su injektirani direktno u jonski izvor pri protoku od $5 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Vršeno je direktno injektiranje netretiranog uzorka boje koncentracije $5,0 \text{ mg dm}^{-3}$ rastvorenog u H₂O/MeOH (6/1) u jonski izvor pri protoku od $5 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Uzorci nakon tretmana boje RB 19 procesima Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV, TiO₂/UV, TiO₂/UV/H₂O₂ i TiO₂/UV/KBrO₃ snimani su na masenom spektrometru LCQ Fleet (Thermo Fisher Scientific, USA) takođe sa ortogonalnim elektrosprej (ESI) izvorom i jonskim trapom kao analizatorom. LCQ Fleet maseni spektrometar bio je povezan sa HPLC sistemom (model Ultimate 3000, Thermo Fisher Scientific, USA). Za razdvajanje na tečnom hromatografu korišćena je Thermo Scientific kolona Dionex Hiperisil GOLD C18 (2,1 mm × 50 mm, 1,9 μm). Uzorci su injektirani pomoću autosemlera u zapremini od $2 \cdot 10^{-5} \text{ dm}^3$. Protok mobilne faze (acetonitril/voda = 10%/90%) bio je podešen na $2 \cdot 10^{-7} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$. Gradijent mobilne faze menjao se na sledeći način: od 0 do 2 min udeo acetonitrila povećavao se od 10% da 20%, od 2 do 4,5 min udeo acetonitrila bio je od 20% do 90%, od 4,5 do 4,8 min udeo acetonitrila bio je konstantan i iznosio je 90%, zatim se od 4,8 do 4,9 min udeo kretao od 90% do 10% acetonitrila in a kraju od 4,9 do 20 min udeo je takođe bio konstantan i iznosio 10% acetonitrila.

Uzorci antrahinonske boje RB 19 su analizirani u negativnom modu masenih instrumenata. Pre svakog snimanja je vršeno automatsko podešavanje parametara instrumenta prema signalu analiziranog supstrata.

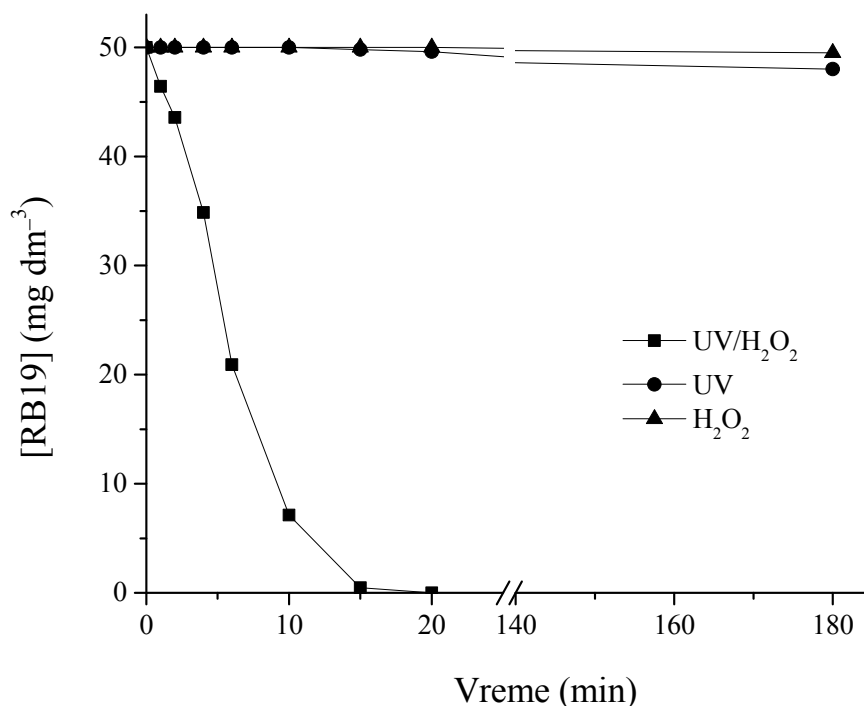
4. Rezultati i diskusija

4.1 Degradacija boje Reactive Blue 19 homogenim unapređenim oksidacionim procesima

4.1.1 Optimizacija parametara H₂O₂/UV procesa

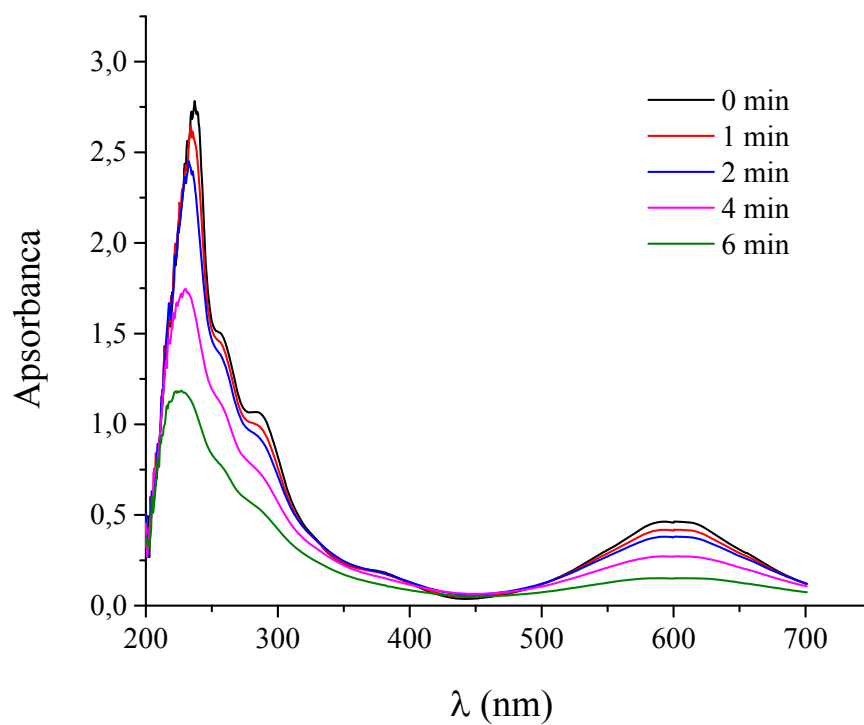
4.1.1.1 Preliminarna ispitivanja

Prvo su izvršeni preliminarni eksperimenti radi ispitivanja uticaja pojedinih faktora procesa: uticaj UV zračenja, uticaj H₂O₂ bez svetlosti i uticaj UV zračenja u prisustvu H₂O₂. Rastvor boje RB 19, početne koncentracije 50,0 mg dm⁻³, pH 7,0, bio je izložen UV zračenju intenziteta 1950 μW cm⁻² u periodu od 180 minuta. Inicijalna pH vrednost rastvora RB 19 je bila podešena na 7,0, bez puferisanja. Rezultati pokazuju da UV zračenje ima veoma mali uticaj na razgradnju RB 19, pri čemu je nakon 180 minuta koncentracija boje snižena za svega 4% (slika 4.1-1). Uzorak boje istog sastava tretiran u prisustvu H₂O₂ koncentracije 25,0 mmol dm⁻³, bez UV zračenja (u mraku), pokazuje da nema merljivog uticaja H₂O₂ u ispitivanom periodu. Uzorak RB 19 koji je bio izložen UV zračenju intenziteta 1950 μW cm⁻² u prisustvu H₂O₂ koncentracije 25,0 mmol dm⁻³ podleže intenzivnoj razgradnji. U periodu od oko 15 minuta dolazi do potpunog obezbojavanja uzorka (slika 4.1-1).

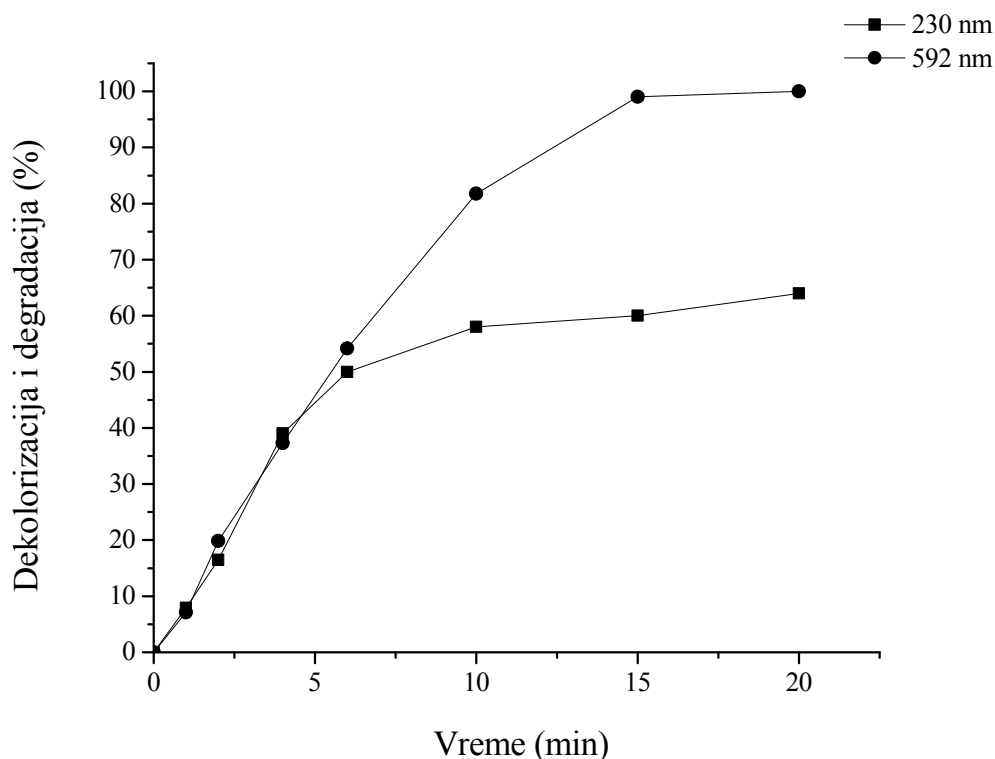


Slika 4.1-1 Uticaj UV zračenja, H₂O₂ i UV/H₂O₂ procesa na razgradnju boje RB19. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 25,0 mmol dm⁻³, pH 7,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,2°C

Promene u UV-vis spektru antrahinonske boje RB 19 nastale izlaganjem rastvora boje UV zračenju u prisustvu vodonik-peroksida prikazane su na slici 4.1-2a. Smanjenje intenziteta apsorpcionih maksimuma u vidljivom delu spektra ukazuje na to da je došlo do narušavanja strukture glavne hromofore, a samim tim i do obezbojavanja rastvora. Pored dekolorizacije boje i smanjenja intenziteta pika na 592 nm, postoji i smanjenje intenziteta pikova u UV oblasti što ukazuje i na razgradnju aromatične strukture molekula. Efikasnost dekolorizacije i degradacije boje prikazani su na slici 4.1-2b. Rezultati pokazuju da je proces prilično brz i da su rastvori gotovo obezbojeni u prvih 10 minuta tokom UV zračenja (84,7%), dok je potpuno obezbojavanje rastvora završeno u periodu od 15 minuta. Praćenjem apsorpcionih pikova na 230 nm pokazalo se da je degradacija aromatičnog dela molekula sporija i nije u potpunosti završena u toku 20 minuta tretmana.



a)

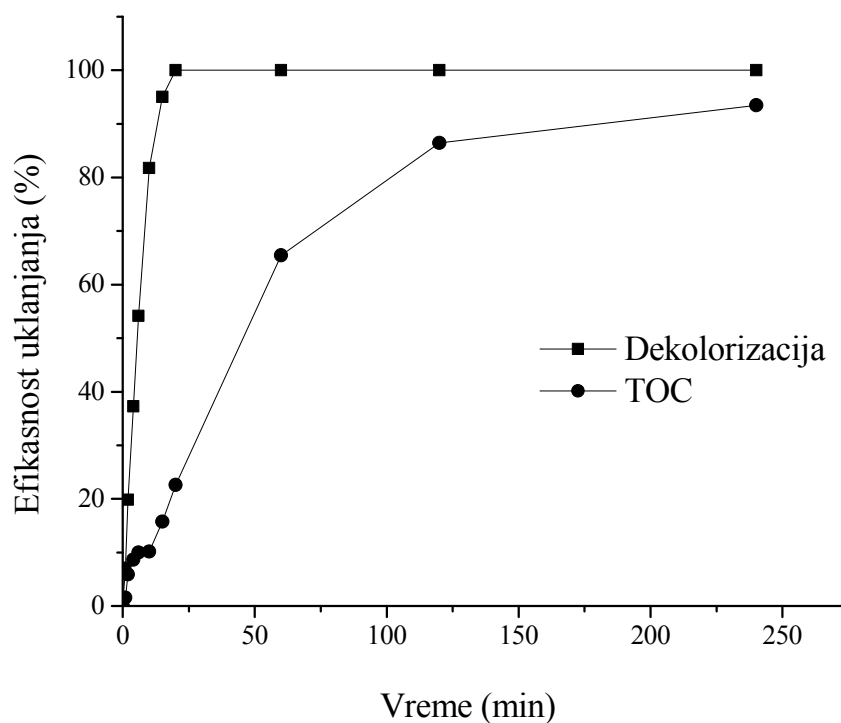


b)

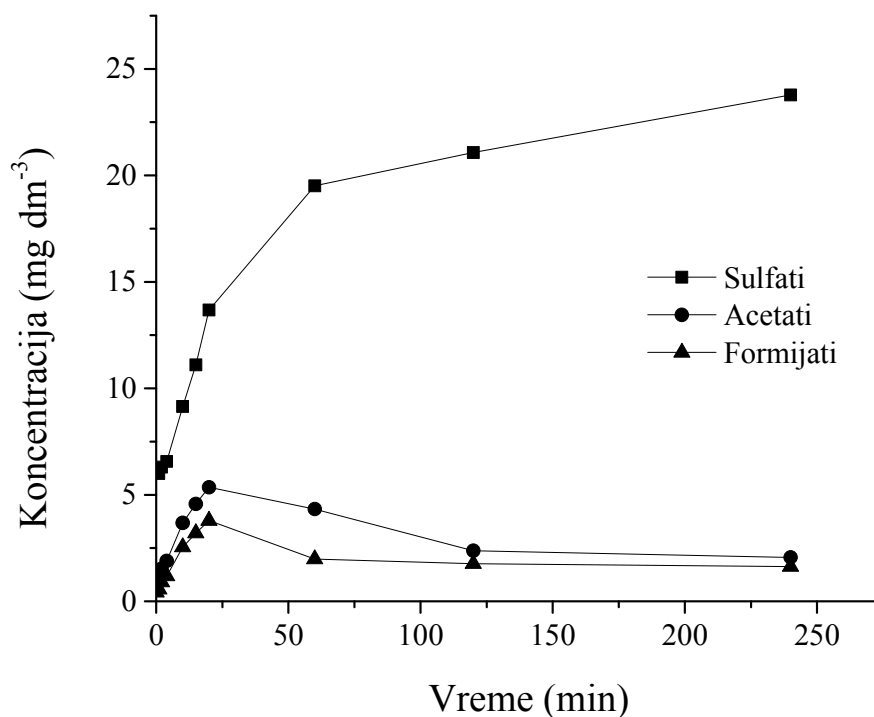
Slika 4.1-2 UV-vis spektralne promene antrahinonske boje RB 19 u funkciji vremena (a), dekolozacija i degradacija (b). $[RB19]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[H_2O_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Rezultati merenja ukupnog organskog ugljenika (TOC) su potvrdili da je tokom tretmana, pored dekolozacije, došlo i do određenog stepena mineralizacije (slika 4.1-3). Uočava se da proces mineralizacije prati drugačiji trend od dekolozacije i da je za postizanje značajnog stepena mineralizacije potrebno duže vreme tretmana. Naime, u trenutku kada je postignuto potpuno obezbojavanje uzorka (15 min), stepen mineralizacije iznosi 15,7%, povećava se u toku tretmana i dostiže vrednost od 93,5% nakon 240 min. Uzrok ovakvom trendu leži u činjenici da tokom tretmana dolazi do pada koncentracije vodonik-peroksida, jer su tretmani rađeni bez naknadnog dodavanja. Osim toga, kako se reakcija odvija, povećava se i koncentracija nastalih interemedijera, koji takođe pokazuju visoku reaktivnost prema $\cdot\text{OH}$ radikalima. S obzirom na to da je

RB 19 organski molekul koji sadrži kovalentno vezane atome sumpora i azota, očekuje se formiranje jona NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- i SO_4^{2-} kao proizvoda mineralizacije. Imajući u vidu činjenicu da je reč o procesu oksidacije, formiranje organskih kiselina malih masa (mravlje, sirćetne, propanske, oksalne) je takođe moguće. Kao što se može videti iz rezultata prikazanih na slici 4.1-4, sulfati, acetati i formijati su identifikovani kao glavni proizvodi mineralizacije u periodu od 240 min. Uočava se da su jedino sulfati detektovani u značajnoj koncentraciji i da njihovo formiranje ima tendenciju rasta. Koncentracije nitrata, nitrita i amonijum jona nalaze se ispod granice detekcije ove metode.



Slika 4.1-3 Promena TOC vrednosti tokom $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ procesa boje RB 19. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

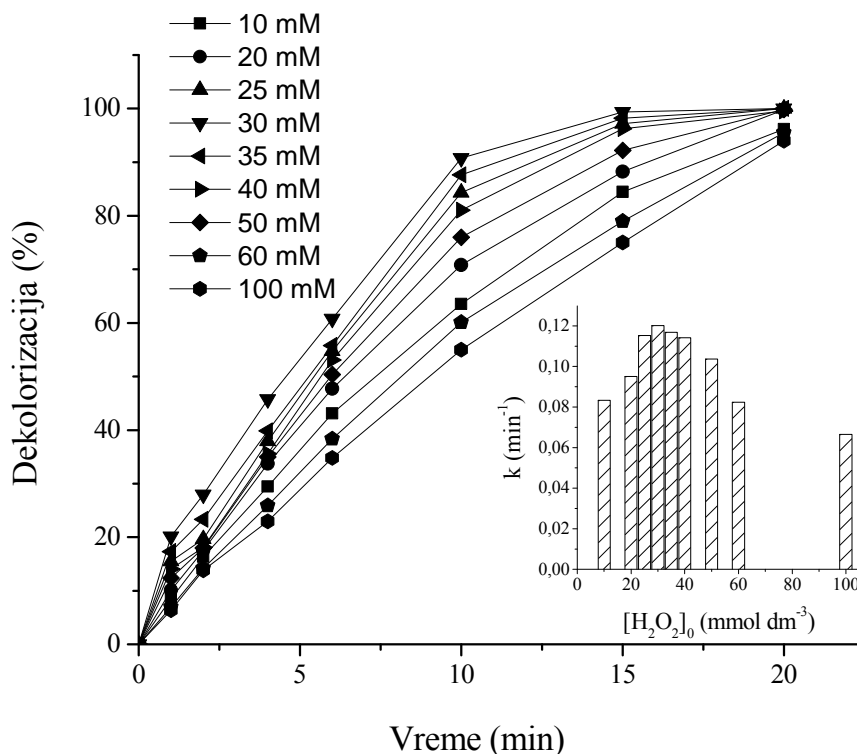


Slika 4.1-4 Formiranje mineralizacionih proizvoda tokom H₂O₂/UV procesa boje RB 19. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 25,0 mmol dm⁻³, pH 7,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,2°C

4.1.1.2 Uticaj inicijalne koncentracije vodonik-peroksida

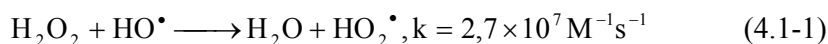
Efikasnost dekolorizacije RB 19 u funkciji inicijalne koncentracije vodonik-peroksida ispitana je u opsegu koncentracija H₂O₂ od 10,0 mmol dm⁻³ do 100,0 mmol dm⁻³. Promene konstanti brzine dekolorizacije boje (*k*) u zavisnosti od inicijalne koncentracije H₂O₂ prikazane su na slici 4.1-5 (dodatak grafiku). Sa grafika se može videti da su vrednosti *k* rasle od 0,083 min⁻¹ do 0,120 min⁻¹ sa povećanjem koncentracije H₂O₂ od 10,0 mmol dm⁻³ do 30,0 mmol dm⁻³ pri čemu u svim eksperimentalnim rezultatima vrednosti kvadrata linearnog relativnog korelacionog koeficijenta (*R*²) su bile veće od 0,98. Pri niskim inicijalnim koncentracijama peroksida, srazmerno je niska koncentracija [•]OH radikala, što rezultuje malom brzinom razgradnje boje. Sa povećanjem koncentracije H₂O₂ fotodisocijacijom se stvara sve više i više [•]OH radikala

(2.1-1). Međutim, slobodni $\cdot\text{OH}$ radikali, nastali fotolizom H_2O_2 , mogu da reaguju sa molekulima boje, ali i sa viškom H_2O_2 koji se dodaje rastvoru. H_2O_2 deluje kao hvatač $\cdot\text{OH}$ radikala i dolazi do inhibicije procesa razgradnje boje [Muruganandham i Swaminathan, 2004; Rezaee i sar., 2008; Daneshvar i sar., 2005; Aleboyeh i sar., 2005].

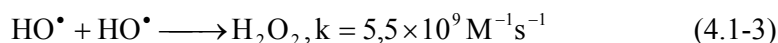
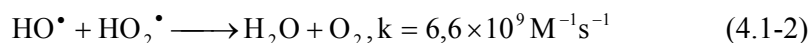


Slika 4.1-5 Uticaj inicijalne koncentracije peroksida na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH } 7,0$, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Sa daljim porastom inicijalne koncentracije peroksida brzina procesa dekolorizacije se smanjuje, pri čemu su vrednosti k opadale od $0,120 \text{ min}^{-1}$ do $0,066 \text{ min}^{-1}$ sa povećanjem koncentracije H_2O_2 od $30,0$ do $100,0 \text{ mmol dm}^{-3}$. Pri visokim koncentracijama H_2O_2 , nastali $\cdot\text{OH}$ radikali u većoj meri reaguju sa viškom peroksida dajući $\text{HO}_2\cdot$, u skladu sa jednačinom (4.1-1) [Daneshvar i sar., 2005; Aleboyeh i sar., 2005]. Nađeno je da su $\text{HO}_2\cdot$ manje reaktivni od $\cdot\text{OH}$ radikala, zbog čega opada brzina razgradnje boje [Daneshvar i sar., 2005].



Nastali OH^\bullet radikali takođe mogu reagovati sa HO_2^\bullet radikalima pri čemu se stvaraju molekuli vode ili kiseonika (4.1-2) ili dolazi do dimerizacije pri čemu nastaje H_2O_2 (4.1-3) [Daneshvar i sar., 2005].



Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je optimalan opseg inicijalne koncentracije peroksida, za razgradnju RB 19, od 25,0 do 35,0 mmol dm^{-3} .

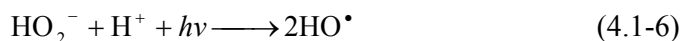
4.1.1.3 Uticaj inicijalne pH vrednosti

Inicijalna pH vrednost rastvora je važan parametar koji utiče na efikasnost razgradnje tekstilnih boja UV/ H_2O_2 procesom, zato što otpadne vode iz tekstilnih industrija mogu imati različite pH vrednosti. Zavisnost brzine razgradnje boje RB 19 UV/ H_2O_2 procesom u funkciji pH, ispitivana je pri vrednostima pH 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 7,0, 9,0, 10,0 i 11,0 u toku 20 minuta tretmana u UV reaktoru pri inicijalnoj koncentraciji boje 50,0 mg dm^{-3} i koncentraciji H_2O_2 25,0 mmol dm^{-3} . Rezultati prikazani na slici 4.1-6 pokazuju da brzina procesa razgradnje RB 19 raste sa porastom pH od 2,0 do 11,0. U kiseljoj sredini, nakon zakišeljavanja rastvora pomoću HCl (uzorci sa inicijalnim pH 2,0, 3,0, 4,0 i 5,0), raste koncentracija konjugovane baze Cl^- jona. Ovaj anjon može da reaguje sa OH^\bullet radikalima pri čemu nastaju neorganski radikal anjoni ClOH^\bullet prema jednačini (4.1-4) [Aleboye i sar., 2005; Jaysona i sar., 1973]. Ovi neorganski radikal anjoni su manje reaktivni od OH^\bullet radikala, pa se pretpostavlja da ne igraju značajnu ulogu u razgradnji RB 19.

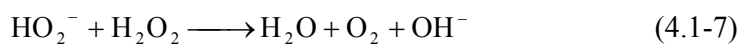


Sa daljim porastom pH do 11,0 postoji kontinualni porast efikasnosti procesa razgradnje boje (slika 4.1-6). Pretpostavlja se da pri povećanju pH rastvora raste koncentracija HO_2^- , konjugovane baze peroksida (jednačina 4.1-5) [Aleboye i sar., 2005; Ghodbane i

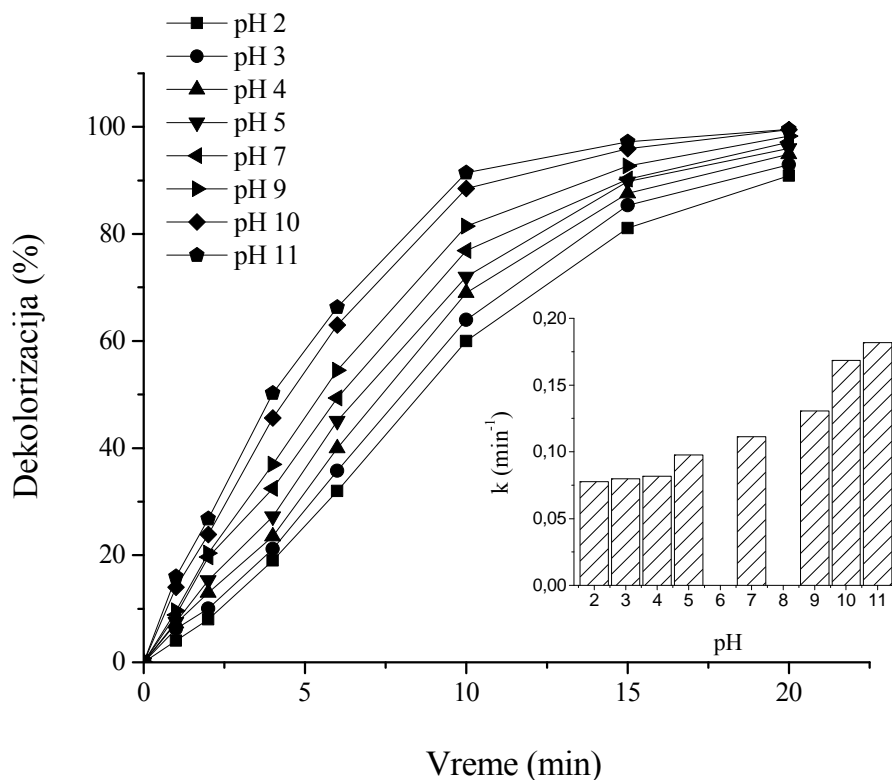
Hamdaoui, 2010]. HO_2^- jon intenzivnije apsorbuje zračenje od peroksida na 254 nm što bi trebalo da dovede do povećanja koncentracije $\cdot\text{OH}$ radikala (4.1-6) [Aleboye i sar., 2005; Lergini i sar., 1993; Beltran i sar., 1997].



Međutim, anjon HO_2^- reaguje i sa nedisosovanim molekulom vodonik-peroksida u skladu sa jednačinom (4.1-7) pri čemu se dobijaju molekularni kiseonik i voda pod dejstvom UV zračenja [Aleboye i sar., 2005; Ghodbane i Hamdaoui, 2010]. Zbog toga je koncentracija $\cdot\text{OH}$ radikala prisutna u rastvoru u alkalnoj sredini nešto niža od očekivane.



Pored toga, na višim pH vrednostima dolazi do deprotonovanja molekula boje RB 19, što je potvrđeno i u istraživanjima za druge antrahinonske boje slične strukture [Epolito i sar., 2005]. Ove promene u strukturi čine da boja bude podložnija napadu $\cdot\text{OH}$ radikala, što vodi većoj efikasnosti dekolorizacije na višim pH vrednostima.

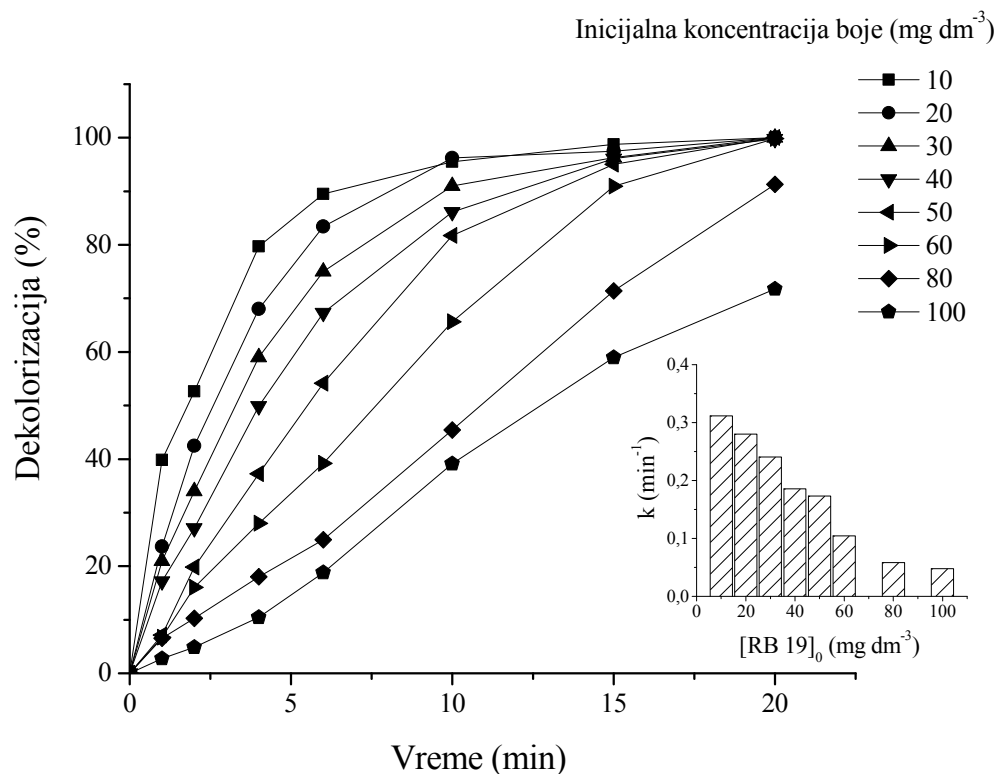


Slika 4.1-6 Uticaj inicijalne pH vrednosti na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

4.1.1.4 Uticaj koncentracije boje

Uticaj inicijalne koncentracije boje na njenu razgradnju $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesom ispitivan je u opsegu koncentracija od $10,0$ do $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, pri inicijalnoj koncentraciji H_2O_2 $25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ na pH $7,0$, u periodu od 20 minuta. Rezultati pokazuju da je proces razgradnje boje kod svih uzoraka najintenzivniji u toku prvih 10 minuta tretmana (slika 4.1-7). Povećanjem koncentracije boje od $10,0$ do $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ vreme obezbojavanja raste od 6 do 30 minuta, dok se vrednost konstante pseudo-prvog reda (k) smanjuje od $0,312 \text{ min}^{-1}$ do $0,048 \text{ min}^{-1}$ (dodatak na slici 4.1-7). Pri visokim koncentracijama boje, veliki deo UV svetlosti apsorbuje sam molekul boje, zbog velikog molarnog apsorpcionog koeficijenta na talasnoj dužini 254 nm (slika 4.1-2a). Posledica toga je smanjenje optičke propustljivosti rastvora za UV zračenje, što inhibira fotolizu vodonik-

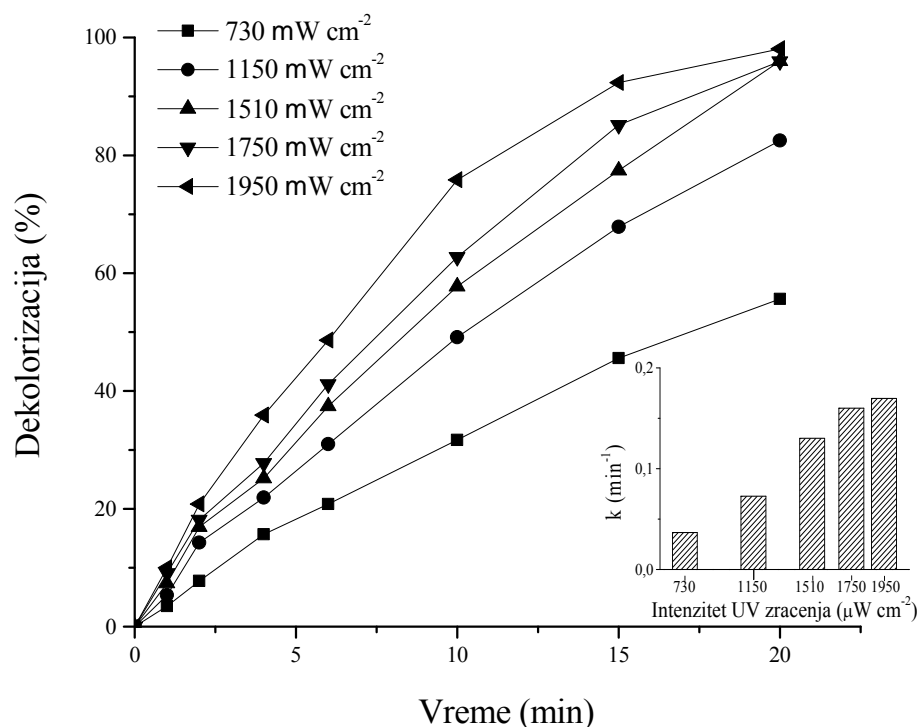
peroksida, pri čemu se smanjuje efektivna koncentracija $\cdot\text{OH}$ radikala [Muruganandham 2004, Aleboye i sar., 2005; Ghodbane i Hamdaoui, 2010; Behnajady i sar., 2004; Galindo i Kalt, 1998].



Slika 4.1-7 Uticaj inicijalne koncentracije boje RB 19 na efikasnost njene dekolorizacije $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

4.1.1.5 Uticaj intenziteta zračenja

U cilju ispitivanja uticaja intenziteta UV zračenja na efikasnost dekolorizacije antrahinonske boje RB 19, uzorci boje su tretirani zračenjem intenziteta od $730 \mu\text{W cm}^{-2}$ do $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.1-8. Očigledno je da se konstanta brzine reakcije dekolorizacije povećava linearno sa povećanjem intenziteta zračenja (slika 4.1-8, dodatak grafiku). Ovakav efekat je očekivan zbog činjenice da je fotodisocijacija peroksida inicirana apsorpcijom UV zračenja, pri čemu se sa povećanjem intenziteta zračenja povećava koncentracija generisanih $\cdot\text{OH}$ radikala.



Slika 4.1-8 Uticaj intenziteta UV zračenja na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7,0, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

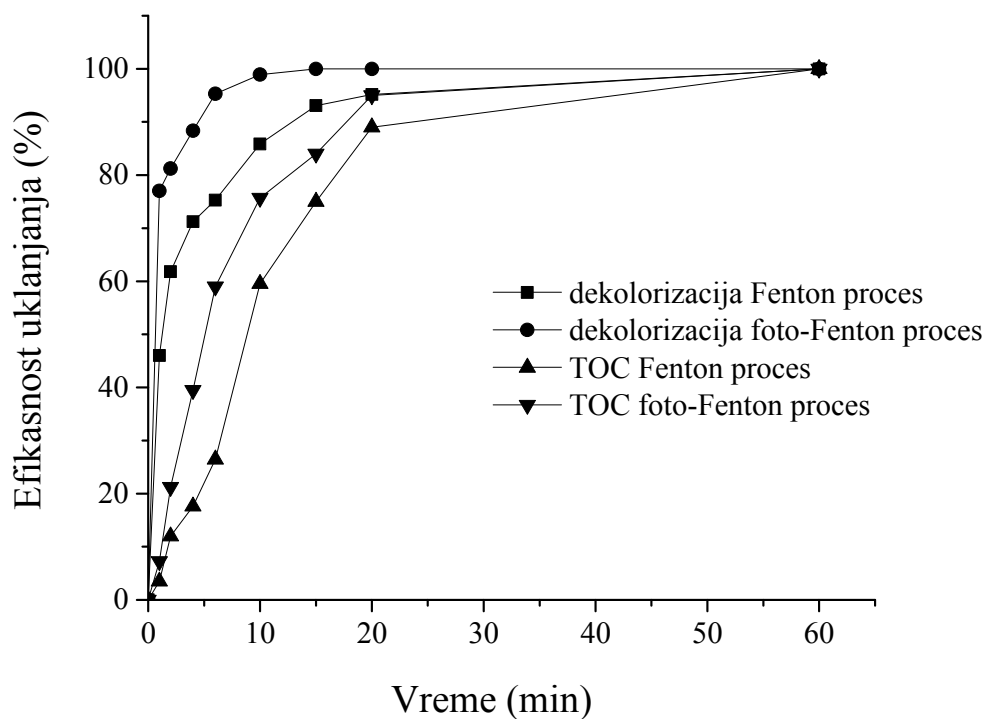
4.1.2 Optimizacija parametara Fenton i foto-Fenton procesa

4.1.2.1 Preliminarna ispitivanja

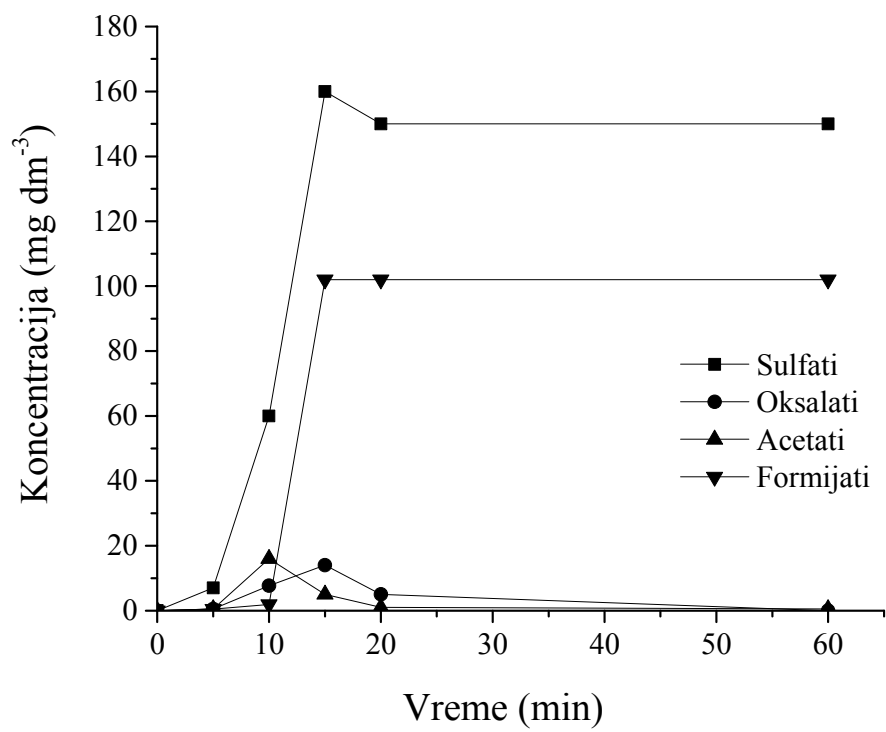
U cilju ispitivanja uticaja pojedinih faktora procesa, izvršeni su preliminarni eksperimenti. U poglavlju 4.1.1 pokazano je da samo UV zračenje ili H_2O_2 bez svetlosti nemaju uticaja na razgradnju boje RB 19. Takođe je utvrđeno da ni sami Fe^{2+} joni (bez UV zračenja i prisustva H_2O_2) nemaju uticaja na razgradnju boje.

Kako se kod Fenton i foto-Fenton procesa dekolorizacija odvija i bez prisustva UV zračenja (u mraku), neophodno je zaustaviti procese kako bi bilo moguće merenje apsorbanci u određenim vremenskim intervalima. Zaustavljanje procesa vršeno je dodavanjem jonoizmenjivačke smole DOWEX 50W-X8 (Na) (20–50 mesh) u rastvore boje uzimane u određenim vremenskim intervalima tokom tretmana.

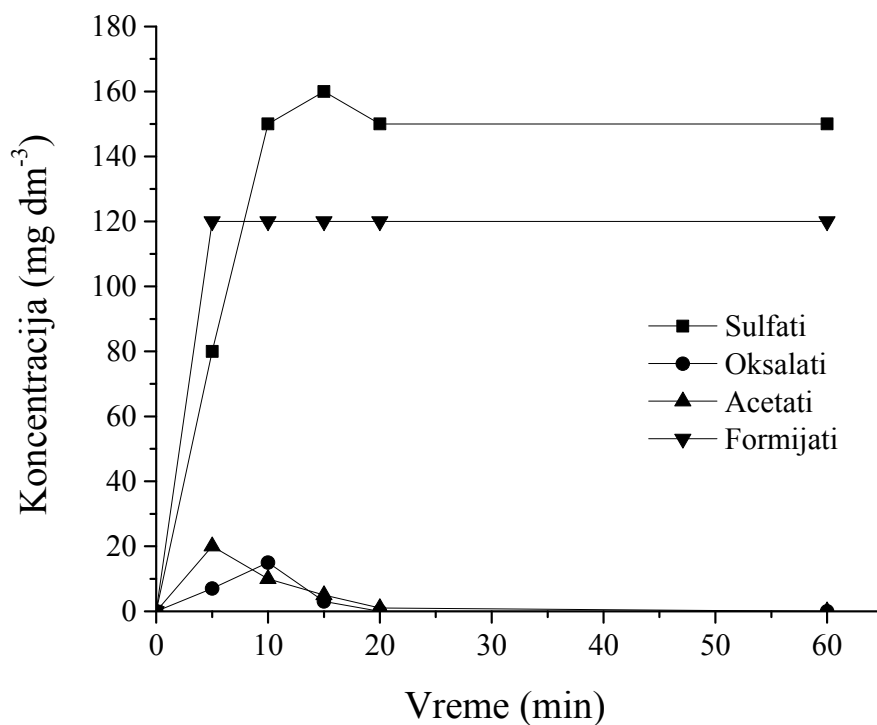
Merenjem ukupnog organskog ugljenika (TOC) utvrđeno je da je tokom Fenton i foto-Fenton procesa došlo i do određenog stepena mineralizacije. U trenutku kada je postignuto potpuno obezbojavanje uzoraka (15 min za Fenton proces i 6 min za foto-Fenton proces), stepen mineralizacije iznosi 75,0% i 58,9%, respektivno. Potpuna mineralizacija uzoraka Fenton i foto-Fenton procesom izvršena je nakon 60 min tretmana (slika 4.1-9). Sa rezultata prikazanih na slici 4.1-10 može se videti da su u periodu od 60 min kao glavni proizvodi mineralizacije identifikovani sulfati, oksalati, acetati i formijati, dok su nitriti i nitrati ispod granica detekcije (granica detekcije $< 0,03 \text{ mg dm}^{-3}$ za nitrite i $< 0,05 \text{ mg dm}^{-3}$ za nitratre).



Slika 4.1-9 Promena TOC vrednosti tokom Fenton i foto-Fenton procesa. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3,0, intenzitet UV zračenja $1950 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$



a)

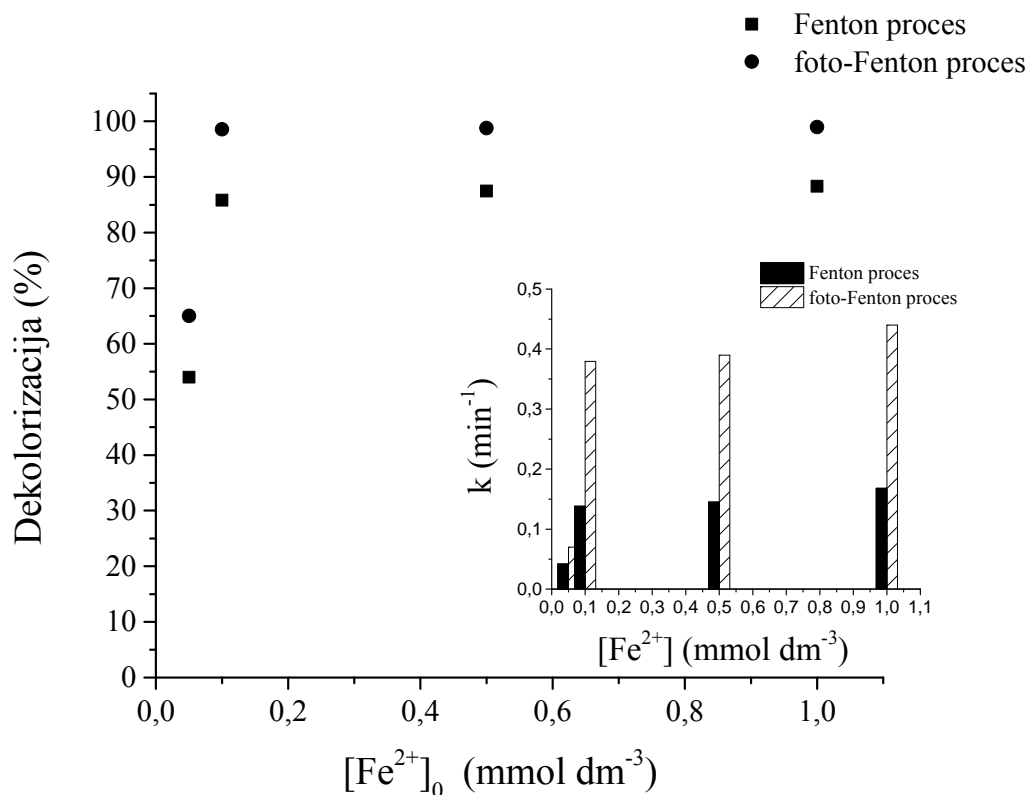


b)

Slika 4.1-10 Formiranje mineralizacionih proizvoda tokom Fenton (a) i foto-Fenton procesa (b). $[RB19]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[H_2O_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

4.1.2.2 Uticaj inicijalne koncentracije Fe^{2+} jona

Za Fenton i foto-Fenton procese koncentracija Fe^{2+} jona je jedan od najvažnijih parametara optimizacije procesa. U cilju ispitivanja uticaja inicijalne koncentracije Fe^{2+} jona na dekolORIZACIJU boje RB 19 urađena je serija eksperimenata sa različitim inicijalnim koncentracijama Fe^{2+} jona u opsegu od $0,05$ do $1,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, na konstantnom pH 3,0, pri inicijalnoj koncentraciji boje $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$ i koncentraciji H_2O_2 $25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$.

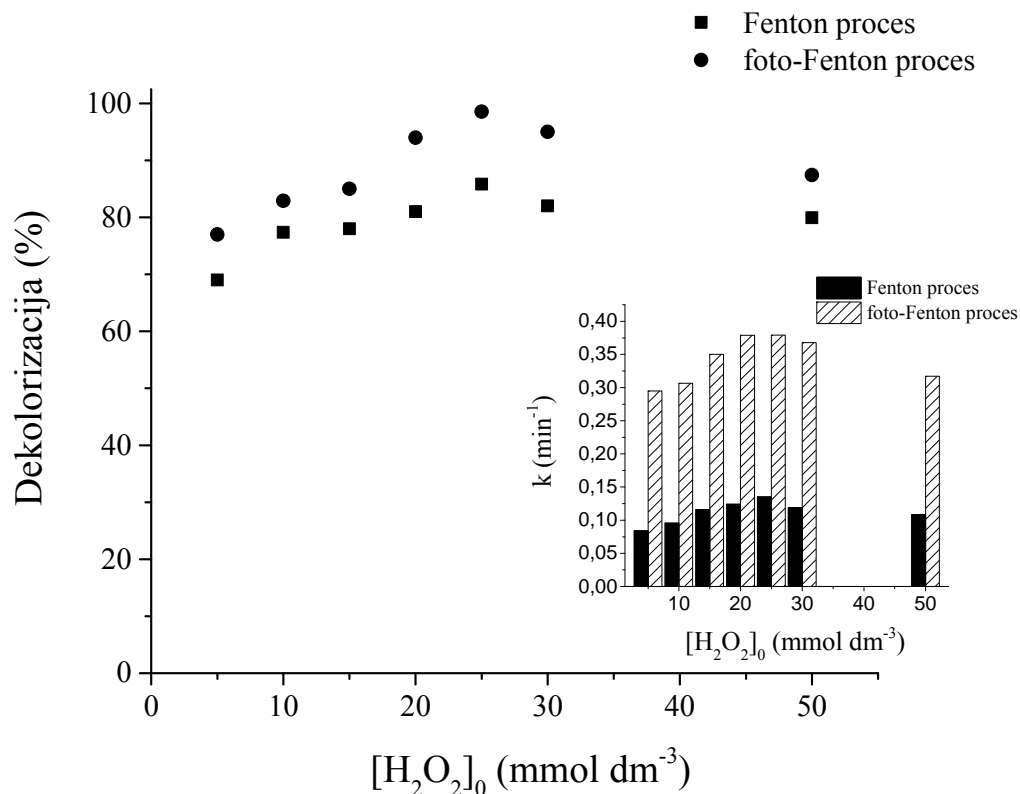


Slika 4.1-11 Uticaj inicijalne koncentracije Fe²⁺ jona na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 Fenton i foto-Fenton procesom. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 25,0 mmol dm⁻³, pH 3,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻² (za foto-Fenton proces), temperatura 25 ± 0,2°C

Rezultati prikazani na slici 4.1-11 pokazuju da se efikasnost dekolorizacije boje RB 19 malo menja sa porastom koncentracije Fe²⁺ jona od 0,05 do 1,0 mmol dm⁻³. Kod Fenton procesa, rezultati pokazuju da pri povećanju koncentracije Fe²⁺ jona od 0,05 do 1,0 mmol dm⁻³ konstanta brzine reakcije dekolorizacije raste od 0,042 min⁻¹ do 0,168 min⁻¹, a kod foto-Fenton procesa od 0,070 min⁻¹ do 0,439 min⁻¹. Stoga, mož*e se zaključiti da je foto-Fenton proces efikasniji u odnosu na Fenton proces, a razlog tome je veća produkcija •OH radikala foto-Fenton procesom. Za dalje eksperimente kao optimalna koncentracija korišćena je inicijalna koncentracija Fe²⁺ jona od 0,1 mmol dm⁻³ u cilju smanjenja rizika prekomernog dodavanja jona i eventualnog formiranja taloga.

4.1.2.3 Uticaj inicijalne koncentracije vodonik-peroksida

Uticaj inicijalne koncentracije H_2O_2 na razgradnju boje RB 19 ispitivan je u opsegu koncentracija od 5,0 do 50,0 mmol dm^{-3} , na konstantnom pH 3,0, pri inicijalnoj koncentraciji boje 50,0 mg dm^{-3} i koncentraciji Fe^{2+} jona 0,1 mmol dm^{-3} . Rezultati efikasnosti dekolorizacije za oba procesa prikazani su na slici 4.1-12.



Slika 4.1-12 Uticaj inicijalne koncentracije H_2O_2 na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 Fenton i foto-Fenton procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$ (za foto-Fenton proces), temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Kod Fenton i foto-Fenton procesa, povećanje inicijalne koncentracije H_2O_2 u opsegu od 5,0 do 25,0 mmol dm^{-3} dovodi do povećanja efikasnosti procesa. Sa daljim povećanjem koncentracije H_2O_2 od 25,0 do 50,0 mmol dm^{-3} efikasnost dekolorizacije se smanjuje za oba procesa. Povećanje efikasnosti dekolorizacije sa dodavanjem H_2O_2 u opsegu od 5,0 do 25,0 mmol dm^{-3} posledica je povećanja koncentracije $\cdot\text{OH}$ radikala [Al Hamedi 2009]. Međutim sa daljim povećanjem koncentracije peroksida dolazi do smanjenja

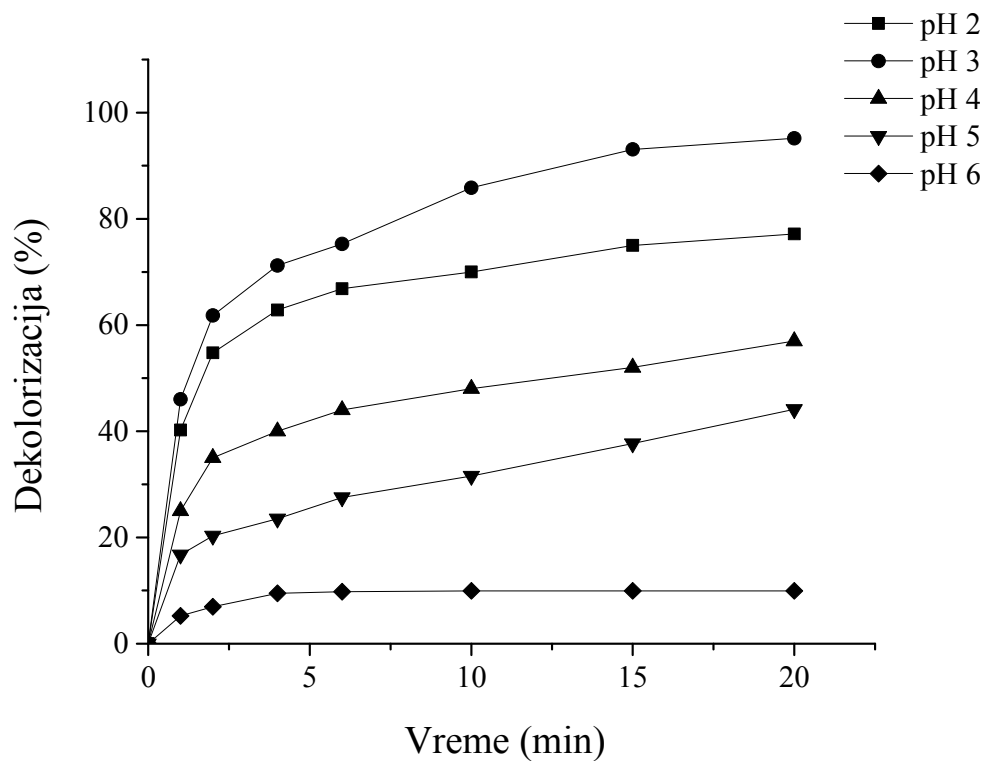
efikasnosti dekolorizacije zato što H_2O_2 deluje kao hvatač $\cdot\text{OH}$ radikala, kao što je pomenuto već u poglavlju 4.1.1.2 [Buxton i sar., 1988; Schested i sar., 1968]. Stoga je koncentracija H_2O_2 od $25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ uzeta kao optimalna za Fenton i foto-Fenton proces.

4.1.2.4 Uticaj inicijalne pH vrednosti

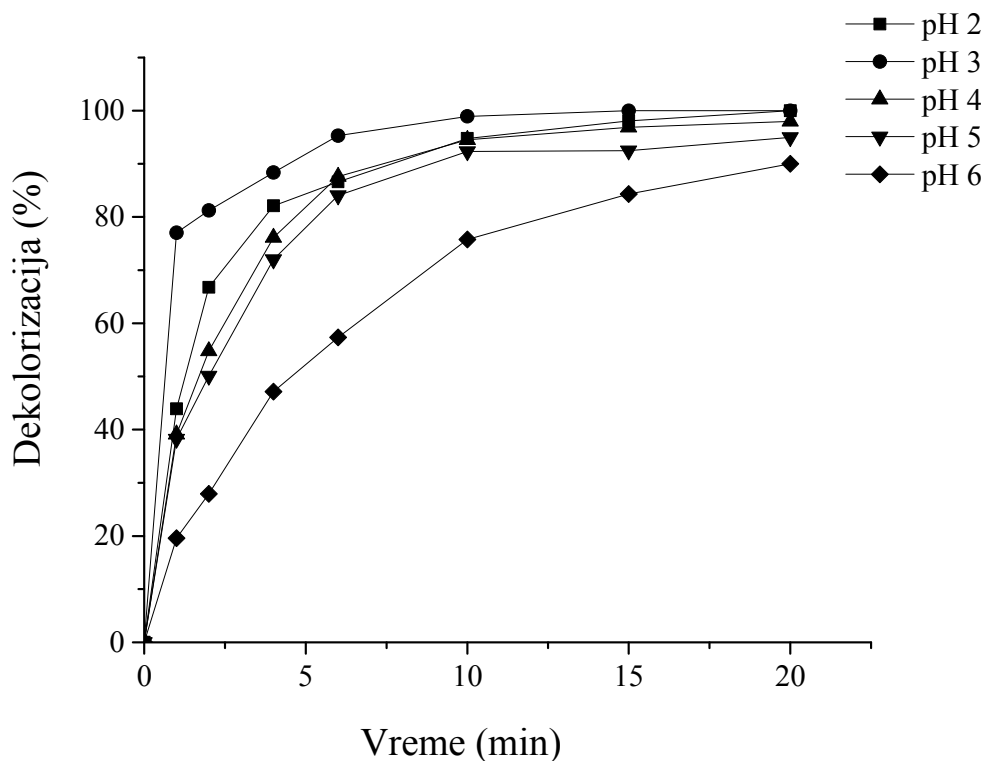
Efikasnost dekolorizacije antrahinonske tekstilne boje RB 19 Fenton i foto-Fenton procesima na pH vrednostima u opsegu od 2,0 do 6,0 prikazana je na slici 4.1-13 i 4.1-14. Rezultati pokazuju da je najveća efikasnost za oba procesa na pH 3,0, što je u skladu sa prethodnim studijama rađenim i za druge vrste zagađujućih materija [Fan i sar., 2011; Liui sar., 2007]. Efikasnost Fenton i foto-Fenton procesa opada kada je $\text{pH} > 3,0$. Na pH vrednostima većim od 3,0, može doći do dekompozicije ili auto-disocijacije H_2O_2 i samim tim do smanjenja generisanih $\cdot\text{OH}$ radikala [Badawy i sar., 2006; Hong i sar., 2009]. Istovremeno, generisani OH^- joni (reakcija 2.1-7) mogu reagovati sa Fe^{3+} jonima uz stvaranje $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zato što je redukcija Fe^{3+} u Fe^{2+} jone gotovo nemoguća pomoću H_2O_2 (reakcija 2.1-8). Stoga, manje je Fe^{2+} jona potrebnih za katalizu produkcije $\cdot\text{OH}$ radikala. Kao rezultat ovoga dolazi do inhibicije Fenton i foto-Fenton procesa [Walling and Goosen, 1973; Boye i sar., 2002].

Na pH vrednostima ispod 3,0, do inhibicije Fenton i foto-Fenton procesa dolazi zbog prekomerne reakcije H^+ jona sa $\cdot\text{OH}$ radikalima (reakcija 4.1-8) [Lucas i Peres, 2006; Tamimi i sar., 2008].





Slika 4.1-13 Uticaj inicijalne pH vrednosti na efikasnost dekolozacije boje RB 19 Fenton procesom. $[RB19]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[H_2O_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

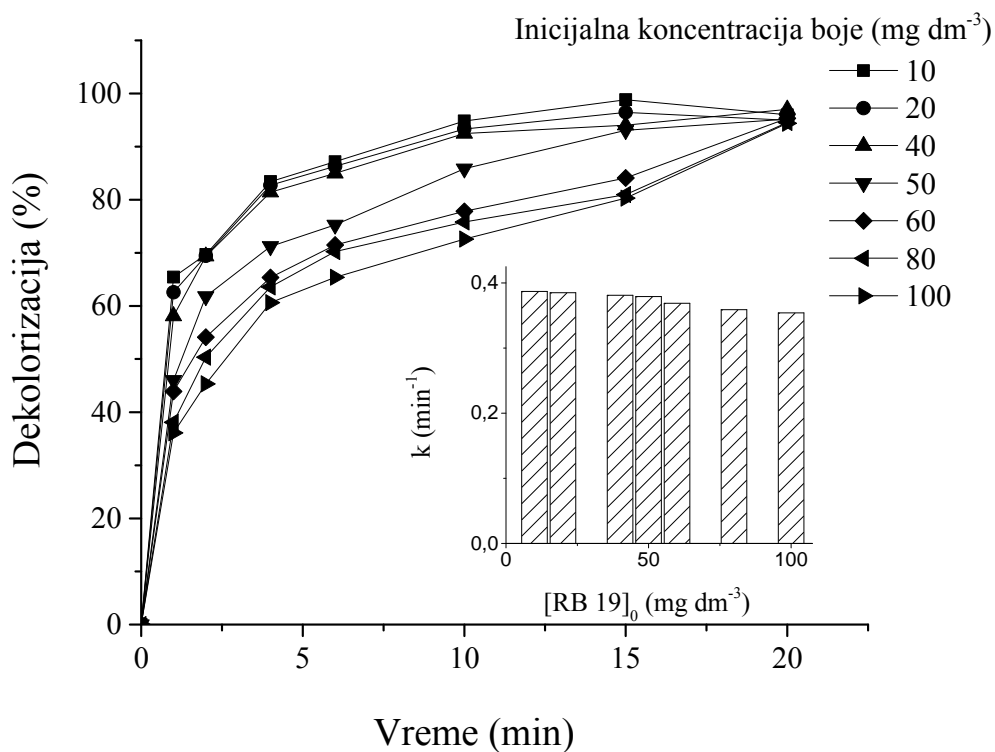


Slika 4.1-14 Uticaj inicijalne pH vrednosti na efikasnost dekolozacije boje RB 19 foto-Fenton procesom. $[RB19]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[Fe^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[H_2O_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

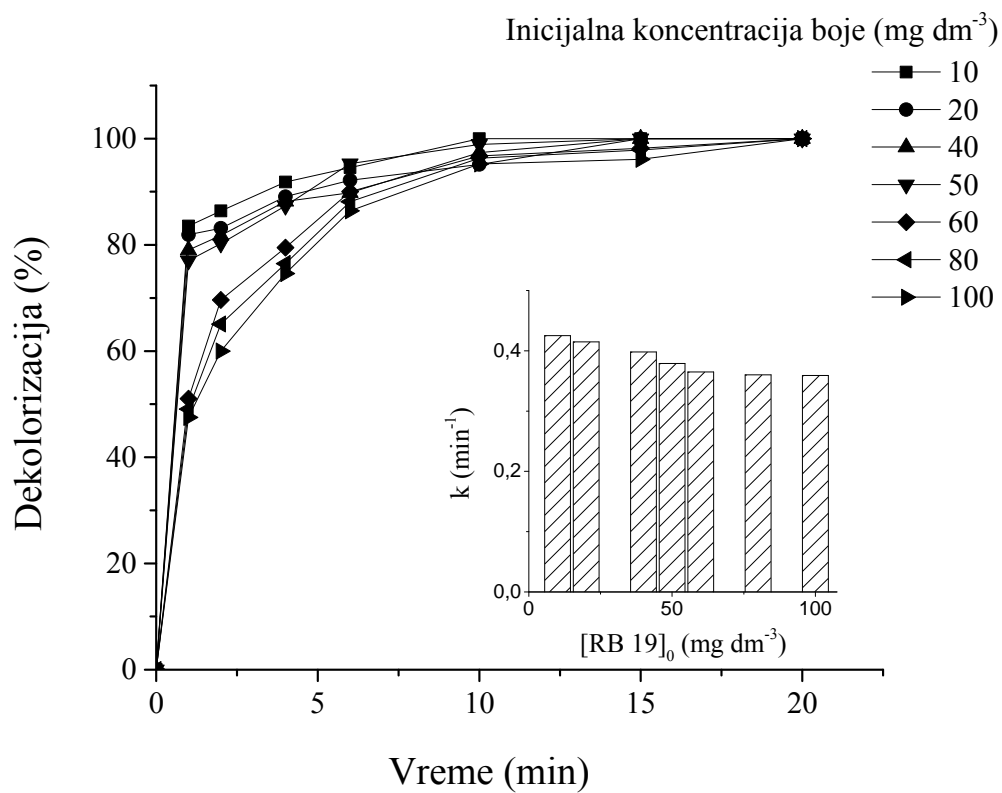
4.1.2.5 Uticaj koncentracije boje

Uticaj inicijalne koncentracije boje na njenu razgradnju Fenton i foto-Fenton procesom ispitivan je u opsegu koncentracija boje od $10,0$ do $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ na konstantnom pH $3,0$, koncentraciji H_2O_2 $25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ i koncentraciji Fe^{2+} jona $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$. Slike 4.1-15 i 4.1-16 jasno pokazuju da sa povećanjem inicijalne koncentracije boje od $10,0$ do $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ opada efikasnost uklanjanja boje za oba procesa. Povećanje koncentracije boje dovodi do povećanja broja molekula boje, ali kako je inicijalna koncentracija peroksida ista, dolazi do smanjenja efikasnosti dekolozacije. Fotohemijski procesi su izuzetno zavisni od apsorpcije samog rastvora. Kod rastvora sa velikom apsorpcijom, kakvi su rastvori boja, dolazi do smanjenja optičke propustljivosti

rastvora za UV zračenje što uzrokuje smanjenje koncentracije $\cdot\text{OH}$ radikala i smanjenje efikasnosti dekolorizacije.



Slika 4.1-15 Uticaj inicijalne koncentracije boje RB 19 na efikasnost njene dekolorizacije Fenton procesom. $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3,0, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$



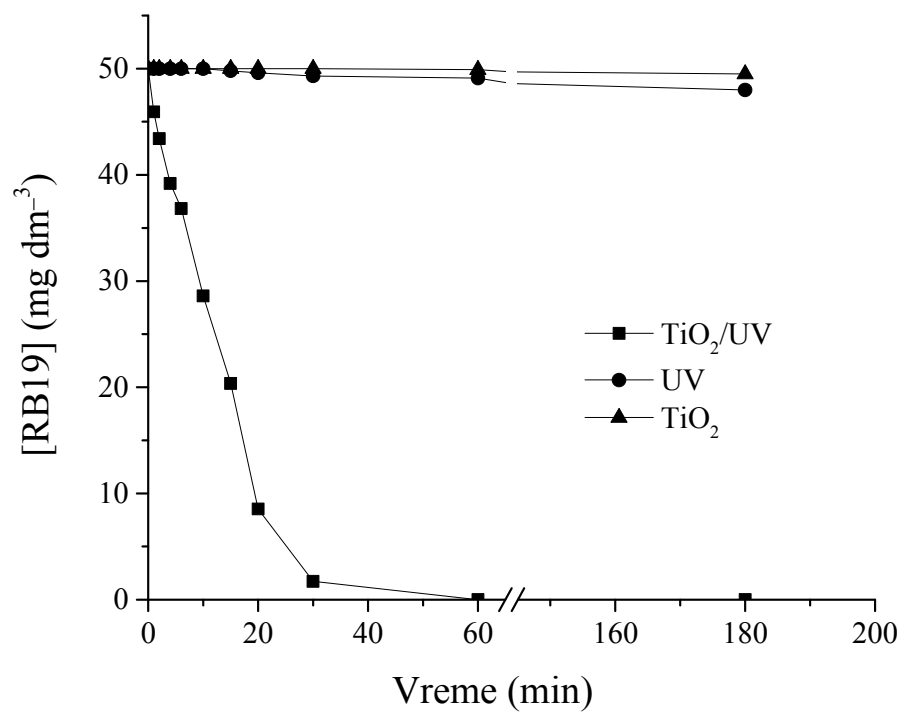
Slika 4.1-16 Uticaj inicijalne koncentracije boje RB 19 na efikasnost njene dekolorizacije foto-Fenton procesom. $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

4.2 Degradacija boje Reactive Blue 19 heterogenim unapređenim oksidacionim procesima

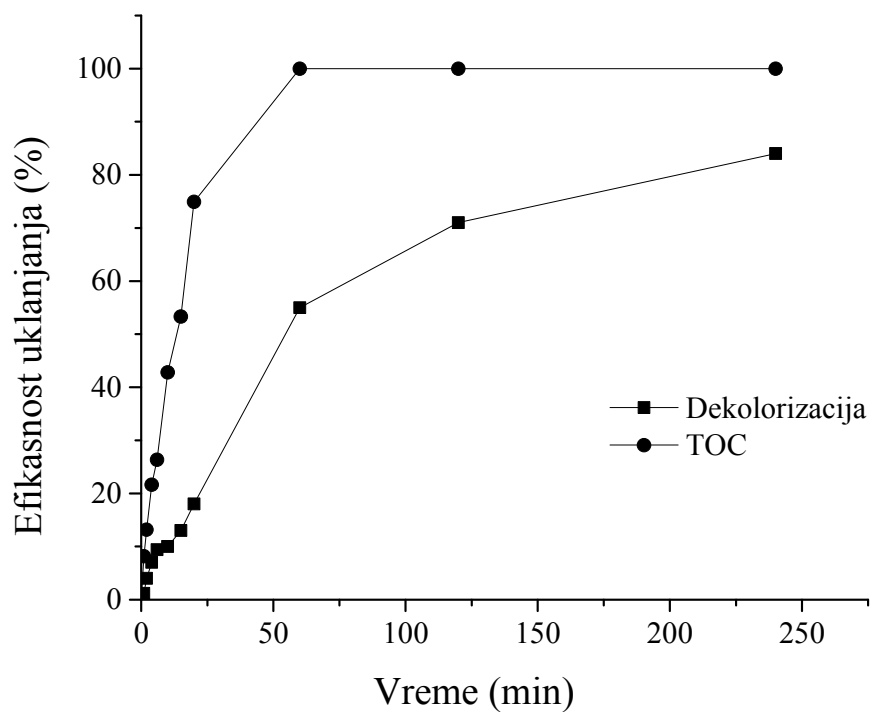
4.2.1 Optimizacija parametara TiO_2/UV , $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$ procesa

4.2.1.1 Preliminarna ispitivanja

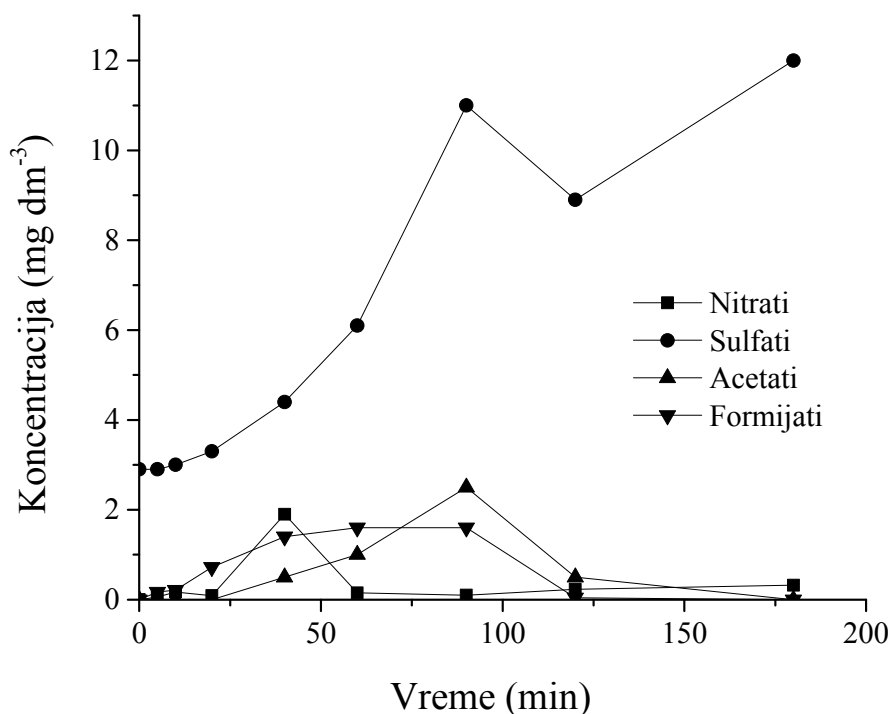
Na početku su izvršeni preliminarni eksperimenti radi ispitivanja uticaja pojedinih faktora procesa: uticaj UV zračenja, uticaj TiO_2 (Degussa P-25, veličina čestica 30 nm) bez svetlosti i uticaj UV zračenja u prisustvu TiO_2 . Rastvor boje RB 19, početne koncentracije $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, pH 7,0, bio je izložen UV zračenju intenziteta $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$ u periodu od 180 minuta. Inicijalna pH vrednost rastvora RB 19 je podešena na 7,0, bez puferisanja. Rezultati pokazuju da UV zračenje ima veoma mali uticaj na razgradnju RB 19, pri čemu je nakon 180 minuta koncentracija boje snižena za svega 4% (slika 4.2-1). Uzorak boje istog sastava tretiran u prisustvu TiO_2 koncentracije $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, bez UV zračenja (u mraku), pokazuje da nema merljivog uticaja TiO_2 u ispitivanom periodu. Uzorak RB 19 koji je bio izložen UV zračenju intenziteta $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$ u prisustvu TiO_2 koncentracije $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ podleže intenzivnoj razgradnji. U periodu od oko 30 minuta dolazi do potpunog obezbojavanja uzorka (slika 4.2-1). TOC vrednosti pokazuju da je degradacija boje nešto sporija od dekolorizacije i da nakon 240 minuta tretmana iznosi 84,25% (slika 4.2-2). Sa rezultata prikazanih na slici 4.2-3 može se videti da su u periodu od 180 min kao glavni proizvodi mineralizacije identifikovani nitrati, sulfati, acetati i formijati, dok su nitriti i oksalati ispod granica detekcije (granica detekcije $< 0,03 \text{ mg dm}^{-3}$ za nitrite i $< 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ za oksalate).



Slika 4.2-1 Uticaj UV zračenja, TiO_2 i TiO_2/UV procesa na razgradnju boje RB19. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$



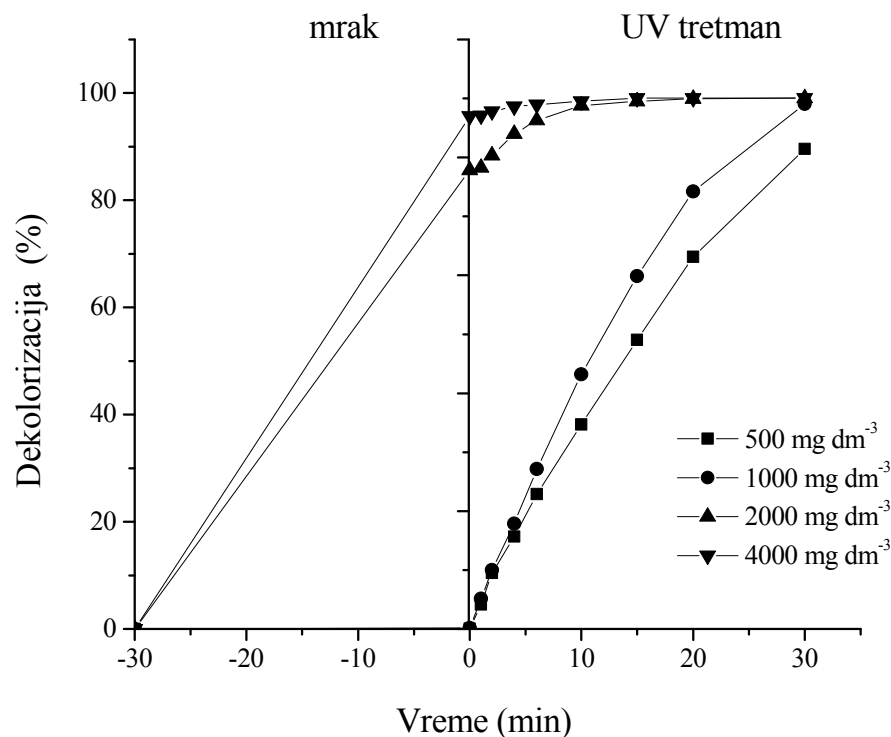
Slika 4.2-2 Promena TOC vrednosti tokom TiO_2/UV procesa boje RB 19. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$



Slika 4.2-3 Formiranje mineralizacionih proizvoda tokom TiO₂/UV procesa boje RB 19. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [TiO₂]₀ = 1,0 g dm⁻³, pH 7,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,2°C

4.2.1.2 Uticaj inicijalne koncentracije TiO₂

U cilju ispitivanja uticaja inicijalne koncentracije TiO₂, na efikasnost dekolorizacije antrahinonske tekstilne boje RB 19, izvršeni su eksperimenti sa koncentracijama TiO₂ 0,5, 1,0, 2,0 i 4,0 g dm⁻³. Pripremljeni rastvori boje ostavljeni su u mraku 30 min da bi se uspostavila ravnoteža, a zatim su rastvori boje tretirani u UV reaktoru. Uzorkovani rastvori su centrifugirani (3000 o min⁻¹, 15 min) i filtrirani kroz 0,45 μm Millipore filter. Kod TiO₂/UV procesa, povećanje inicijalne koncentracije TiO₂ u opsegu od 0,5 do 4,0 g dm⁻³ dovodi do povećanja efikasnosti procesa (slika 4.2-4). Rezultati pokazuju da, pri koncentracijama TiO₂ 2,0 i 4,0 g dm⁻³, dolazi do adsorpcije boje na površini TiO₂ pre izlaganja rastvora UV zračenju. Stoga je i efikasnost dekolorizacije veća pri ovim koncentracijama TiO₂. U daljim eksperimentima koncentracija TiO₂ 1,0 g dm⁻³ uzeta je kao optimalna za TiO₂/UV proces.



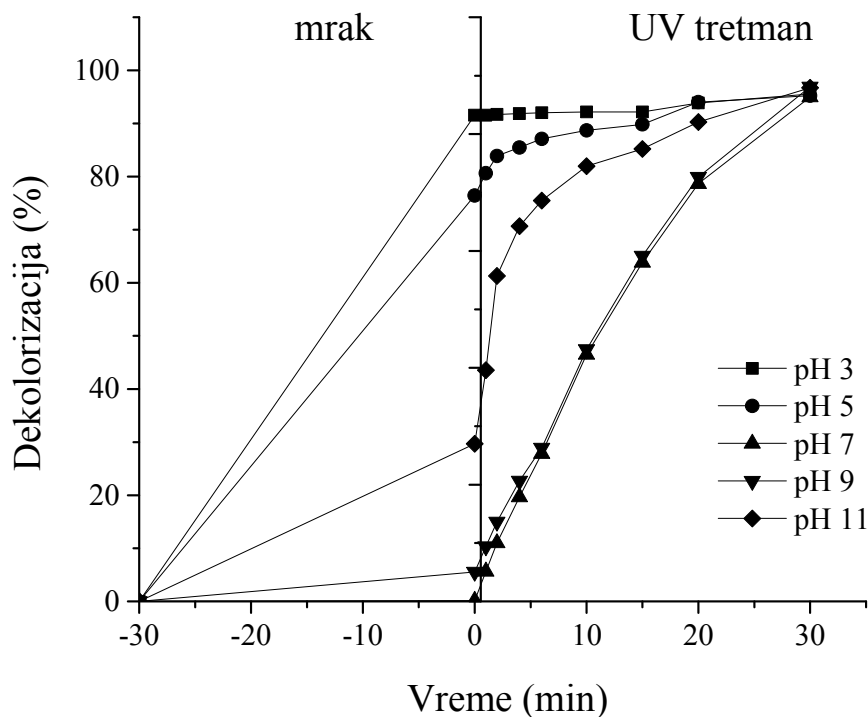
4.2-4 Uticaj inicijalne koncentracije TiO_2 na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 TiO_2/UV procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

4.2.1.3 Uticaj inicijalne pH vrednosti

Uticaj inicijalne pH vrednosti rastvora na efikasnost dekolorizacije antrahinonske tekstilne boje RB 19, ispitivan na pH vrednostima 3,0, 5,0, 7,0, 9,0 i 11,0, prikazan je na slici 4.2-5. Pripremljeni rastvori boje ostavljeni su u mraku 30 min da bi se uspostavila ravnoteža, a zatim su rastvori boje tretirani u UV reaktoru. Uzorkovani rastvori su centrifugirani (3000 o min^{-1} , 15 min) i filtrirani kroz $0,45 \mu\text{m}$ Millipore filter.

Rezultati pokazuju da je najbolje uklanjanje boje postignuto u kiselj sredini. U skladu sa tačkom nultog naelektrisanja za TiO_2 , njegova površina je verovatno pozitivno naelektrisana u kiselj sredini, a negativno u baznoj [Linsebigler i sar., 1995; Diebold, 2003]. Pošto RB 19 sadrži sulfonsku grupu u svojoj strukturi, koja je negativno naelektrisana, u kiselim uslovima dolazi do adsorpcije boje na površini TiO_2 i efikasnost dekolorizacije je veća.

Pored toga, na višim pH vrednostima dolazi do promena u molekulu boje RB 19, što je potvrđeno i u istraživanjima za druge antrahinonske boje slične strukture [Epolito i sar., 2005]. Ove promene u strukturi čine da boja bude podložnija napadu $\cdot\text{OH}$ radikala, što vodi većoj efikasnosti dekolorizacije na višim pH vrednostima.

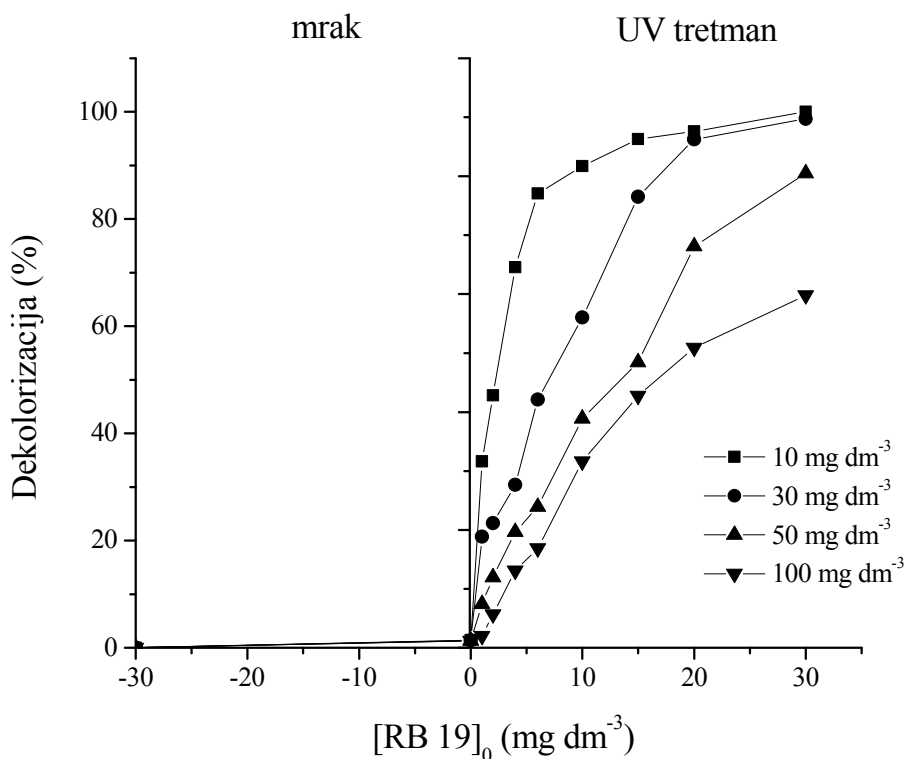


4.2-5 Uticaj inicijalne pH vrednosti na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 TiO_2/UV procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

4.2.1.4 Uticaj koncentracije boje

Uticaj inicijalne koncentracije boje na njenu razgradnju TiO_2/UV procesom ispitivan je u opsegu koncentracija od $10,0$ do $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$, pri koncentraciji TiO_2 $1,0 \text{ g dm}^{-3}$, na pH $7,0$, u periodu od 30 minuta. Pripremljeni rastvori boje ostavljeni su u mraku 30 min da bi se uspostavila ravnoteža, a zatim su rastvori boje tretirani u UV reaktoru. Uzorkovani rastvori su centrifugirani (3000 o min^{-1} , 15 min) i filtrirani kroz $0,45 \mu\text{m}$ Millipore filter. Efikasnost dekolorizacije boje kod svih uzoraka najintenzivnija je u toku prvih 10 minuta tretmana (slika 4.2-6). Povećanjem koncentracije boje od $10,0$ do

100,0 mg dm⁻³ vreme obezbojavanja raste od 20 do 30 minuta. Zbog velikog molarnog apsorpcionog koeficijenta na talasnoj dužini 254 nm (slika 4.1-2a), veliki deo UV svetlosti apsorbuje sam molekul boje, pri visokim koncentracijama. Posledica toga je smanjenje optičke propustljivosti rastvora za UV zračenje, što inhibira stvaranje $\cdot\text{OH}$ radikala [Muruganandham 2004, Aleboye i sar., 2005; Ghodbane i Hamdaoui, 2010; Behnajady i sar., 2004; Galindo i Kalt, 1998].

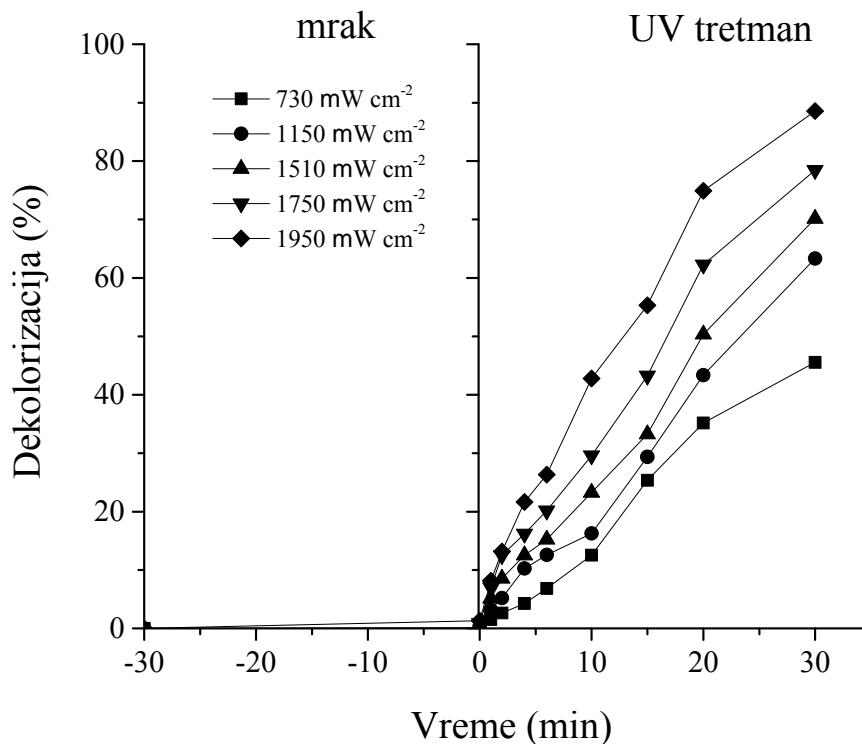


Slika 4.2-6 Uticaj inicijalne koncentracije boje RB 19 na efikasnost njene dekolorizacije TiO₂/UV procesom. [TiO₂] = 1,0 g dm⁻³, pH 7,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,2°C

4.2.1.5 Uticaj intenziteta zračenja

U cilju ispitivanja uticaja intenziteta UV zračenja na efikasnost dekolorizacije antrahinonske boje RB 19, uzorci boje su najpre stajali u mraku 30 min da bi se uspostavila ravnoteža, a zatim su tretirani zračenjem intenziteta od 730 μW sm⁻² do 1950 μW sm⁻². Uzorkovani rastvori su centrifugirani (3000 o min⁻¹, 15 min) i filtrirani

kroz 0,45 μ m Millipore filter. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 4.2-7. Ovakav efekat je očekivan zbog činjenice da se sa povećanjem intenziteta UV zračenja povećava i koncentracija generisanih \cdot OH radikala.

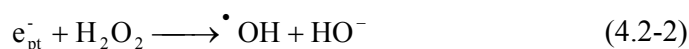


Slika 4.2-7 Uticaj intenziteta UV zračenja na efikasnost dekolozacije boje RB 19 TiO₂/UV procesom. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [TiO₂] = 1,0 g dm⁻³, pH 7,0, temperatura 25 ± 0,2°C

4.2.1.6 Uticaj elektron akceptora

U cilju određivanja uticaja inicijalne koncentracije H₂O₂ kao elektron akceptora, na efikasnost TiO₂/UV/H₂O₂ procesa, H₂O₂ je dodavan u opsegu koncentracija od 5,0 do 100,0 mmol dm⁻³, pri inicijalnoj koncentraciji boje 50,0 mg dm⁻³, koncentraciji TiO₂ 1,0 g dm⁻³, pH 7,0 i intenzitetu UV zračenja 1950 μ W cm⁻². Povećanje koncentracije H₂O₂ 10,0 do 30,0 mmol dm⁻³ dovodi do povećanja dekolozacije od 64,52% do 87,79%. Ovo povećanje efikasnosti procesa dodatkom H₂O₂ dešava se zbog povećanja koncentracije \cdot OH radikala koji se mogu generisati na nekoliko načina:

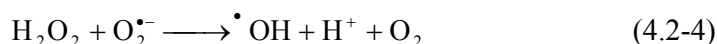
- 1) Kiseonik je primarni akceptor provodnih elektrona pri čemu nastaju superoksidni radikal anjoni $O_2^{\bullet -}$ (jednačina 4.2-1). Međutim H_2O_2 se pokazao kao efikasniji akceptor provodnih elektrona zbog čega dolazi do inhibicije generisanja provodnih elektrona uz stvaranje $\bullet OH$ radikala kao što je predstavljeno jednačinom 4.2-2 [Okamoto i sar., 1985].



- 2) Dolazi do fotolize H_2O_2 pri čemu nastaju $\bullet OH$ radikali (jednačina 4.2-3)



- 3) H_2O_2 može da reaguje sa superoksidnim radikalskim anjonom $O_2^{\bullet -}$ pri čemu se stvaraju $\bullet OH$ radikali (jednačina 4.2-4)

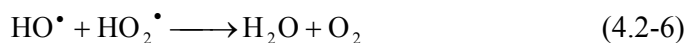


Pri većim koncentracijama H_2O_2 (iznad $30,0 \text{ mmol dm}^{-3}$) efikasnost dekolorizacije opada zbog sledećih razloga:

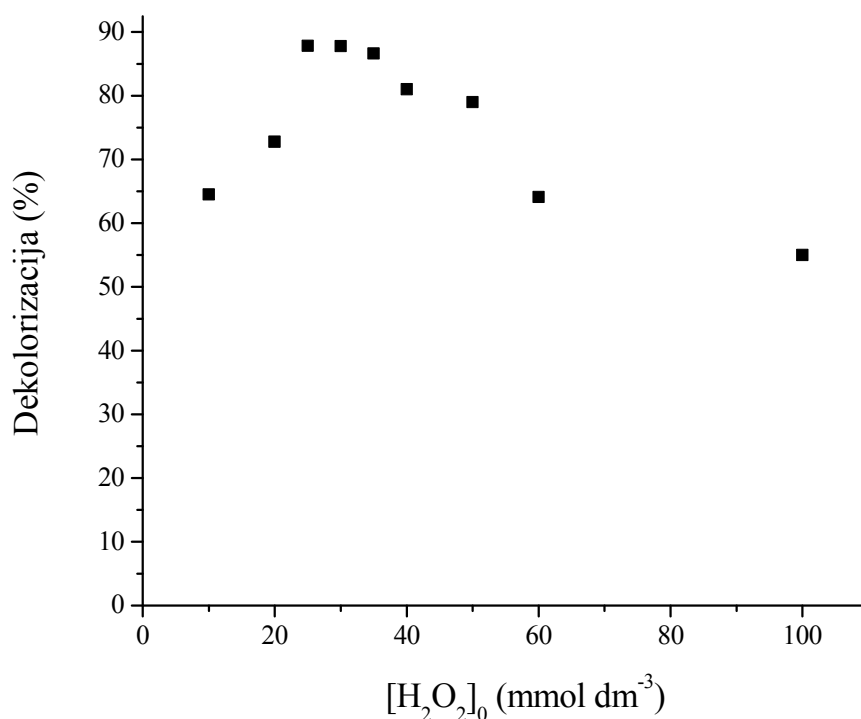
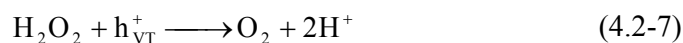
- 1) Pri većim koncentracijama, sam H_2O_2 ponaša se kao hvatač $\bullet OH$ radikala. U reakciji H_2O_2 i $\bullet OH$ radikala dolazi do stvaranja HO_2^{\bullet} , hidroperoksi radikala. Nađeno je da su HO_2^{\bullet} manje reaktivni od $\bullet OH$ radikala, zbog čega opada brzina razgradnje boje [Daneshvar i sar., 2005].



Nastali $\bullet OH$ radikali takođe mogu reagovati sa HO_2^{\bullet} radikalima pri čemu se stvaraju molekuli vode ili kiseonika (jednačina 4.1-6). Koncentracija $\bullet OH$ radikala takođe opada što dovodi do smanjenja efikasnosti dekolorizacije boje [Daneshvar i sar., 2005].

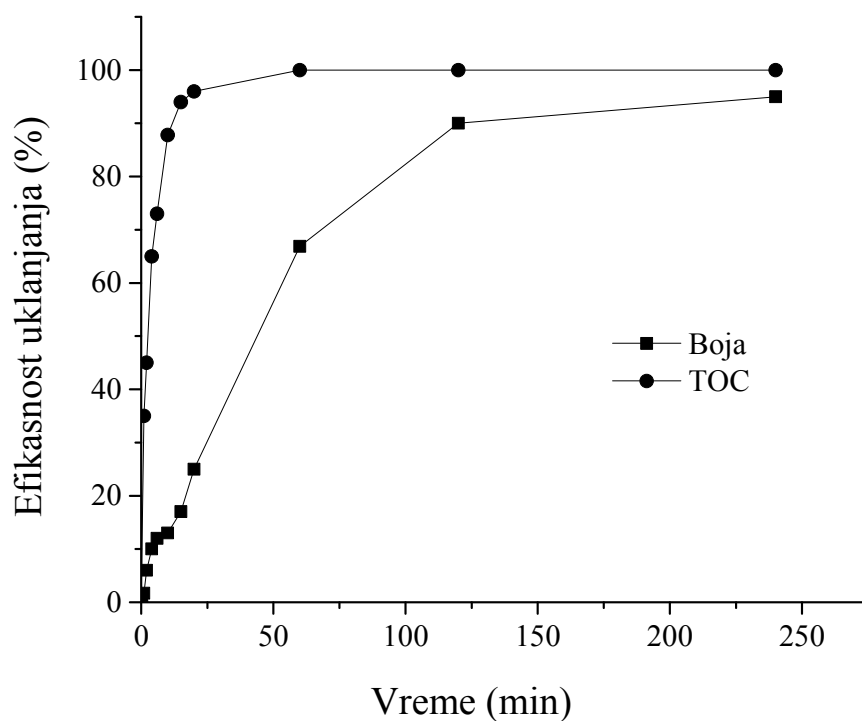


- 2) H_2O_2 je takođe i vrlo efikasan kao hvatač valentnih šupljina [Pichat i sar., 1995]. Kada je dodat u višku može da reaguje sa valentnim šupljinama (jednačina 4.2-7). Kako valentne šupljine vrše direktnu oksidaciju boje, sa njihovim smanjenjem dolazi i do smanjenja efikasnosti dekolorizacije boje.

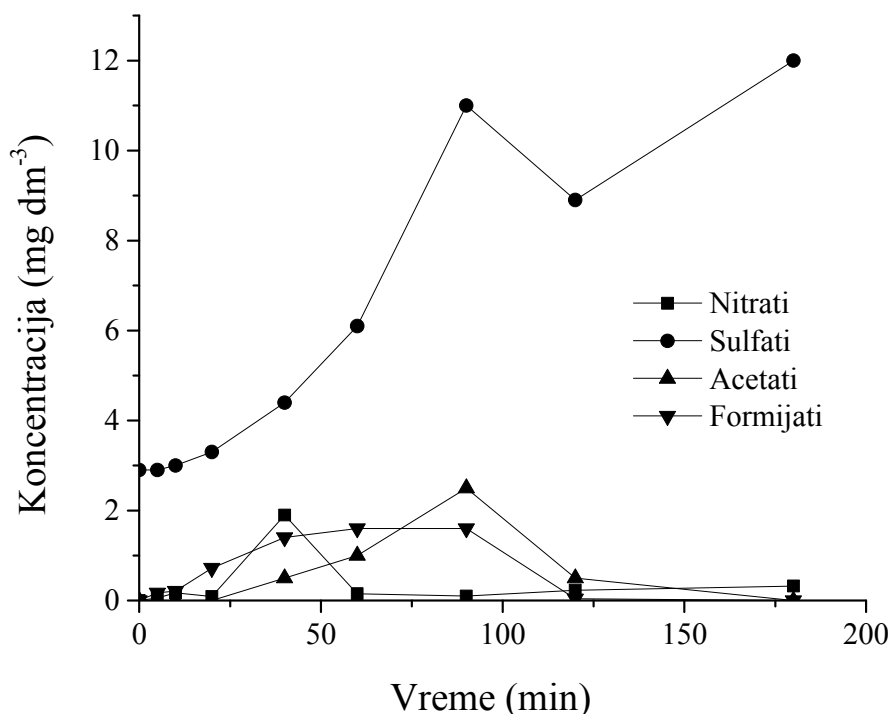


Slika 4.2-8 Uticaj inicijalne koncentracije H_2O_2 na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0$ mg dm⁻³, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0$ g dm⁻³, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Promena dekolorizacije u toku prvih 10 minuta tretmana, kao i promena TOC vrednosti prikazani su na slici 4.2-9. Sa rezultata prikazanih na slici 4.2-10 može se videti da su u periodu od 180 min kao glavni proizvodi mineralizacije identifikovani nitrati, sulfati, acetati i formijati, dok su nitriti i oksalati ispod granica detekcije (granica detekcije $< 0,03$ mg dm⁻³ za nitrite i $< 0,5$ mg dm⁻³ za oksalate).



Slika 4.2-9 Promena TOC vrednosti tokom $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa boje RB 19. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$



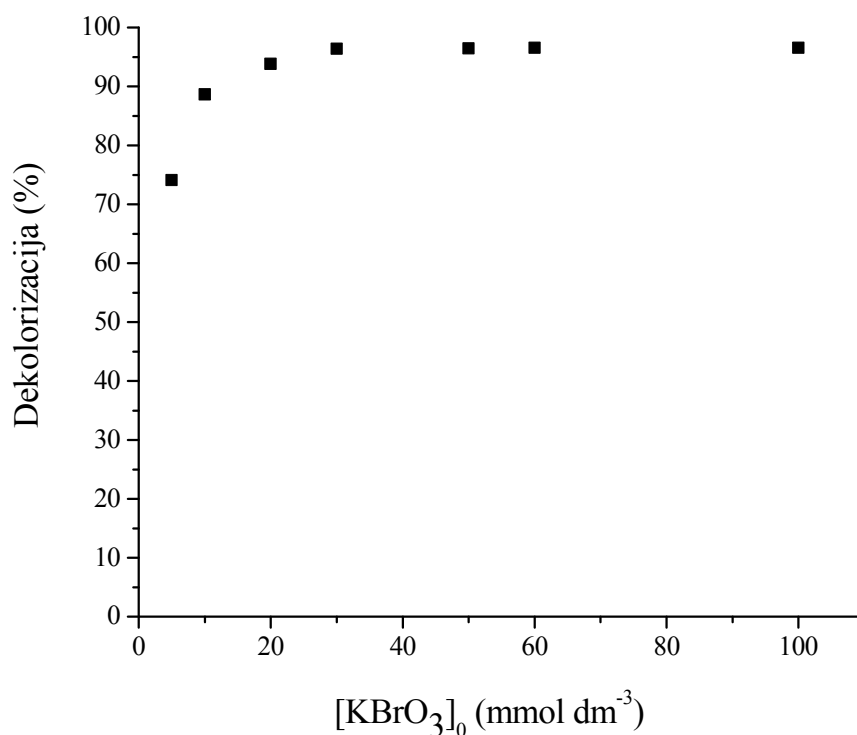
Slika 4.2-10 Formiranje mineralizacionih proizvoda tokom $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesa boje RB 19. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Kada se KBrO_3 primeni u kombinaciji sa TiO_2/UV , efikasnost dekolizacije tekstilne antrahinonske boje RB 19 značajno raste (slika 4.2-11) [Poulios i Tsachpinis, 1999; Gratzel i sar., 1990; Sanchez i sar., 1998]. Ispitan je uticaj dodatog KBrO_3 u opsegu koncentracija od $5,0$ do $100,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ na efikasnost dekolizacije boje $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$ procesom. Rastvori su bili izloženi UV zračenju intenziteta $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, pri inicijalnoj koncentraciji boje $50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, koncentraciji TiO_2 $1,0 \text{ g dm}^{-3}$ i pH 7,0. Dodatak KBrO_3 od $5,0$ do $30,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ povećava efikasnost dekolizacije od $74,07\%$ do $96,38\%$ u toku prvih deset minuta tretmana. Sa daljim povećanjem koncentracije KBrO_3 od $30,0$ do $100,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ efikasnost dekolizacije se menja za $0,55\%$. Povećanje efikasnosti dekolizacije pri koncentracijama KBrO_3 od $5,0$ do $30,0 \text{ mmol dm}^{-3}$ može se objasniti hvatanjem elektrona u reakciji između BrO_3^- jona i

provodnog elektrona (jednačina 4.2-8). Martin i sar. (1995) pokazali su da je BrO_3^- efikasniji hvatač provodnih elektrona od kiseonika.

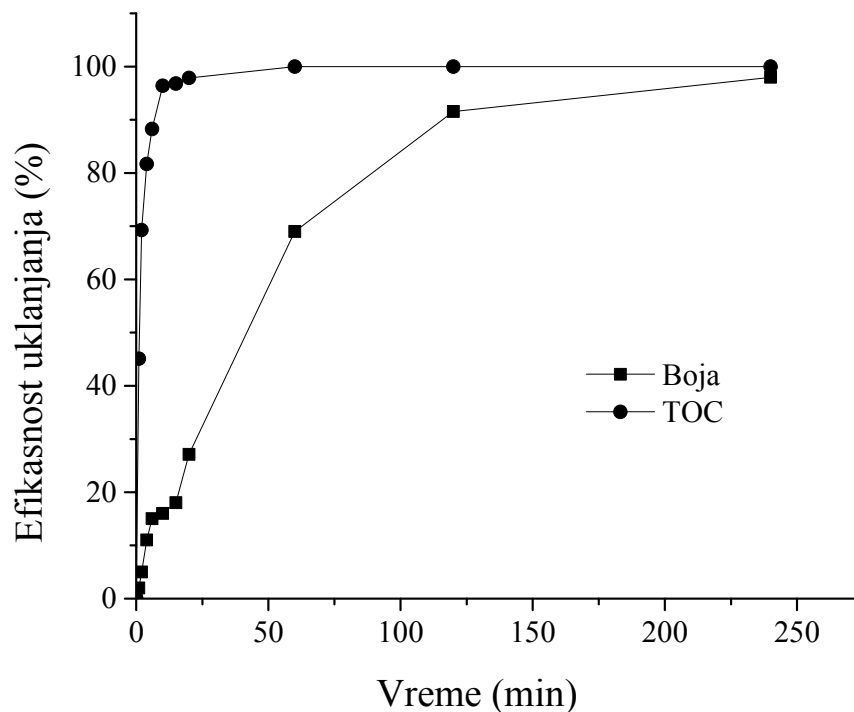


Sa daljim povećanjem KBrO_3 od 30,0 do 100,0 mmol dm^{-3} efikasnost dekolorizacije menja se vrlo malo zato što je došlo do adsorpcije Br^- jona na površini TiO_2 , što ima uticaja na aktivnost katalizatora [Muruganandham i Swaminathan, 2006].

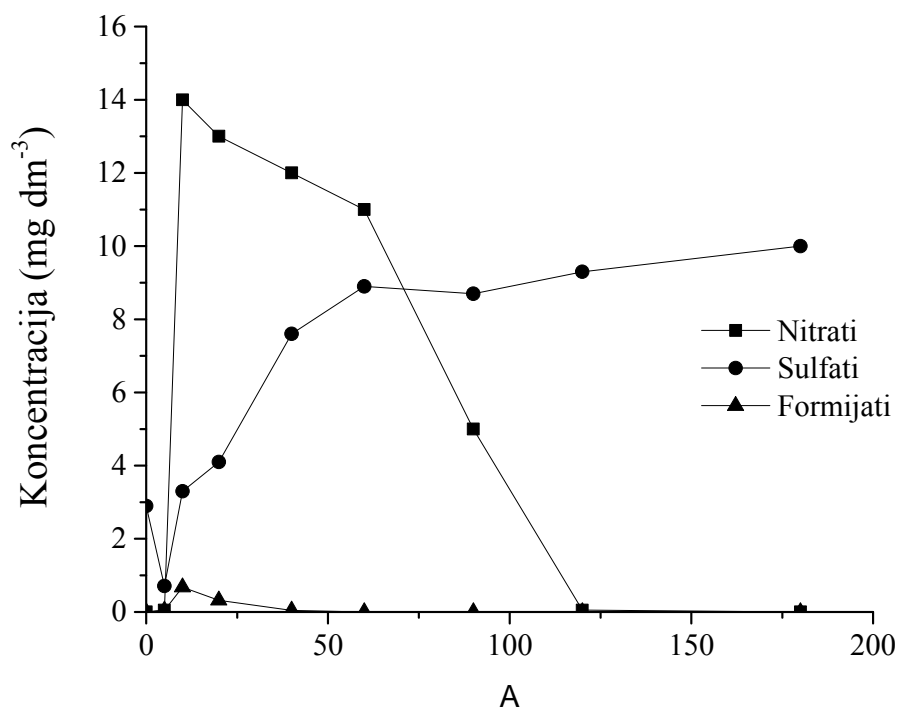


Slika 4.2-11 Uticaj inicijalne koncentracije KBrO_3 na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$ procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Promene TOC vrednosti u toku tretmana od 240 minuta prikazane su na slici 4.2-12. Kao što se može videti iz rezultata prikazanih na slici 4.2-13, nitrati, sulfati i formijati su identifikovani kao glavni proizvodi mineralizacije u periodu od 180 min, dok su nitriti, acetati i oksalati ispod granica detekcije (granica detekcije $< 0,03 \text{ mg dm}^{-3}$ za nitrite i $< 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ za acetate i oksalate).



Slika 4.2-12 Promena TOC vrednosti tokom $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$ procesa boje RB 19. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, $[\text{KBrO}_3]_0 = 30,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$



Slika 4.2-13 Formiranje mineralizacionih proizvoda tokom $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$ procesa boje RB 19. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, $[\text{KBrO}_3]_0 = 30,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

4.3 Uticaj organskih i neorganskih anjona

4.3.1 Uticaj organskih anjona

Proces bojenja u testilnoj industriji obuhvata tri glavna koraka: predtretman, bojenje i ispiranje nakon bojenja. Tokom ovih faza bojenja u kupatilo za bojenje dodaju se različite soli kako bi se povećalo iscrpljenje boje i postojanost boja [Carneiro i sar., 2004; Kamyli i sar., 2004]. U zavisnosti od vrste vlakna koje se boji, kao i od vrste boje koja se koristi u procesu bojenja, pH vrednosti kupatila za bojenje mogu da variraju u širokom opsegu. Tako se kod bojenja pamučnih vlakana, reakcija između boje i celuloze odvija na visokim pH vrednostima. Nakon toga, posebno u slučaju bojenja vinilsulfonskim reaktivnim bojama, a zbog njihove slabe postojanosti prema pranju, dolazi do neutralizacije. Najčešće se za neutralizaciju dodaju velike količine sirćetne kiseline. Pored toga, kao što je pomenuto u poglavlju 4.1 i 4.2, sirćetna kiselina je jedan od degradacionih proizvoda antrahinonske boje RB 19. Stoga je ispitivan uticaj različitih koncentracija sirćetne kiseline (1,0, 10,0 i 100,0 mmol dm⁻³) na brzinu dekolorizacije boje RB 19 homogenim (H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂ i Fe²⁺/H₂O₂/UV) i heterogenim (TiO₂/UV, TiO₂/UV/H₂O₂ i TiO₂/UV/KBrO₃) procesima pri inicijalnim pH vrednostima 3,0 i 9,0. Rezultati prikazani u tabeli 4.3-1 pokazuju da prisustvo jona CH₃COO⁻/CH₃COOH značajno utiče na dekolorizaciju antrahinonske boje RB 19 nakon 10 min procesa, na obe ispitivane pH vrednosti, za sve ispitivane homogene i heterogene unapređene oksidacione procese. Imajući u vidu dijagram distribucije jonskih vrsta sirćetne kiseline (pKa 4,76) u funkciji pH vrednosti, dominantni oblik na pH 3,0 je protonovani oblik CH₃COOH, dok je na pH 9,0 dominantan deprotonovani oblik sirćetne kiseline CH₃COO⁻. Oba ova oblika pokazuju inhibitorni uticaj na efikasnost uklanjanja boje RB 19. Prisustvo jona CH₃COO⁻/CH₃COOH dovodi do kompeticije sa molekulima boje za reakciju sa •OH radikalima. Takođe, sa povećanjem koncentracije CH₃COO⁻/CH₃COOH jona smanjuje se efektivna koncentracija •OH radikala, a kao posledica toga, opada brzina degradacije ciljanog molekula. S obzirom na to da je konstanta brzine reakcije •OH radikala sa deprotonovanim oblikom

CH_3COO^- ($k = 8,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) veća od konstante brzine reakcije $\cdot\text{OH}$ radikala sa protonovanim oblikom CH_3COOH ($k = 1,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [Criquet i Vel Leitner, 2009], očekivano je da će prisustvo forme CH_3COO^- nešto više smanjiti efikasnost dekolorizacije boje RB 19.

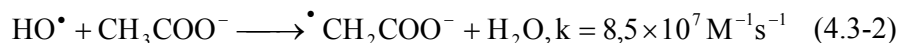


Tabela 4.3-1 Uticaj $\text{CH}_3\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{COOH}$ na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 AOP procesima nakon 10 min tretmana. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Proces	Koncentracija jona (mmol dm^{-3})	Dekolorizacija (%)	
		pH 3,0	pH 9,0
UV/ H_2O_2	0	63,98	81,45
	1,0	62,54	80,60
	10,0	57,23	75,58
	100,0	47,11	65,25
Fenton	0	88,84	/
	1,0	87,55	/
	10,0	82,68	/
	100,0	72,42	/
Foto-Fenton	0	98,92	/
	1,0	97,32	/
	10,0	95,42	/
	100,0	82,66	/
TiO_2/UV	0	92,16	47,45
	1,0	92,02	47,21
	10,0	87,35	38,66
	100,0	74,65	30,14
$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	0	98,58	87,79
	1,0	98,05	86,99
	10,0	88,65	75,34
	100,0	76,36	63,65
$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$	0	99,46	95,38
	1,0	99,05	95,01
	10,0	87,65	83,47
	100,0	78,24	74,82

Procesom mineralizacije antrahinonskih boja mogu nastati i druge organske kiseline niskih molekulskih masa, kao što su mravlja i propanska kiselina. Mravlja kiselina detektovana je kao mineralizacioni proizvod u slučaju boje RB 19, pa je zbog toga ispitan uticaj ove kiseline na efikasnost dekolorizacije boje. Pored toga ispitan je i uticaj propanske kiseline, koja nije detektovana u ovom slučaju, ali je detektovana u studijama drugih autora.

Ispitivanje je vršeno na dve pH vrednosti (3,0 i 9,0) sa tri početne koncentracije mravlje i propanske kiseline (1,0, 10,0 i 100,0 mmol dm⁻³). Kako su pKa vrednosti mravlje i propanske kiseline 3,75 i 4,87, respektivno, pri primenjenim eksperimentalnim uslovima, ove kiseline prisutne su u protonovanom (pH 3,0) i deprotonovanom obliku (pH 9,0). Rezultati prikazani u tabelama 4.3-2 i 4.3-3 pokazuju da je u prisustvu ovih kiselina takođe došlo do inhibicije kao i u prisustvu sirćetne kiseline.

Tabela 4.3-2 Uticaj HCOO⁻/HCOOH na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 AOP procesima nakon 10 min tretmana. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,2°C

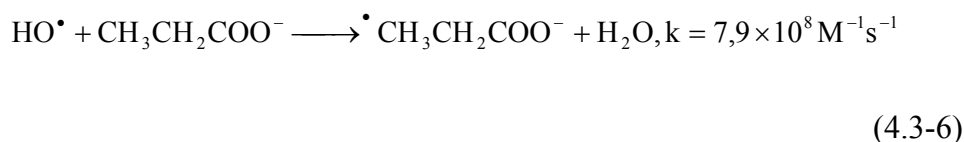
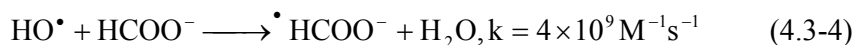
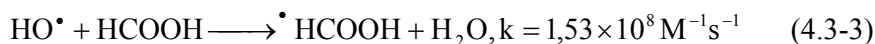
Proces	Koncentracija jona (mmol dm ⁻³)	Dekolorizacija (%)	
		pH 3,0	pH 9,0
UV/H ₂ O ₂	0	63,98	81,45
	1,0	54,02	65,02
	10,0	32,14	42,44
	100,0	19,56	34,25
Fenton	0	88,84	/
	1,0	67,42	/
	10,0	40,63	/
	100,0	37,54	/
Foto-Fenton	0	98,92	/
	1,0	78,66	/
	10,0	49,14	/
	100,0	44,47	/
TiO ₂ /UV	0	92,16	47,45
	1,0	75,12	27,65
	10,0	46,68	22,11
	100,0	43,44	3,17
TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂	0	98,58	87,79
	1,0	77,65	64,48
	10,0	48,44	43,45
	100,0	46,32	34
TiO ₂ /UV/KBrO ₃	0	99,46	95,38
	1,0	75,56	71,11
	10,0	59,88	48,44
	100,0	49,12	45,14

Tabela 4.3-3 Uticaj $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 AOP procesima nakon 10 min tretmana. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Proces	Koncentracija jona (mmol dm^{-3})	Dekolorizacija (%)	
		pH 3,0	pH 9,0
UV/ H_2O_2	0	63,98	81,45
	1,0	53,28	71,66
	10,0	47,45	64,28
	100,0	36,47	53,68
Fenton	0	88,84	/
	1,0	77,11	/
	10,0	72,65	/
	100,0	63,47	/
Foto-Fenton	0	98,92	/
	1,0	85,44	/
	10,0	84,63	/
	100,0	72,58	/
TiO_2/UV	0	92,16	47,45
	1,0	83,82	38,32
	10,0	77,65	28,66
	100,0	63,64	21,58
$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$	0	98,58	87,79
	1,0	88,05	77,03
	10,0	76,35	64,97
	100,0	65,48	52,13
$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$	0	99,46	95,38
	1,0	88,21	84,94
	10,0	77,01	74,05
	100,0	68,65	65,22

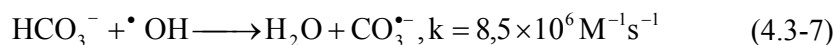
Na osnovu prikazanih rezultata, očigledno je da procenat dekolorizacije ispitivanih karboksilnih kiselina zavisi od toga da li je karboksilna grupa u protonovanom ili disosovanom obliku. Poređenjem procenata dekolorizacije dobijen je sledeći redosled inhibitornog delovanja ispitivanih anjona na pH 3,0 i 9,0: formijati > propanati > acetati. Redosled inhibicije na pH 9,0 je u skladu sa konstantama brzine reakcija $\cdot\text{OH}$ radikala i odgovarajućih anjona (jednačina 4.3-2, 4.3-4, 4.3-6), dok redosled inhibicije

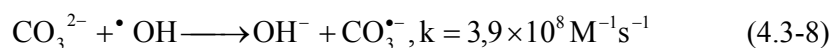
na pH 3,0 nije u skladu sa konstantama brzine reakcija $\cdot\text{OH}$ radikala i ispitivanih kiselina (jednačina 4.3-1, 4.3-3, 4.3-5) [Dorfman i Adams, 1973].



4.3.2 Uticaj neorganskih anjona

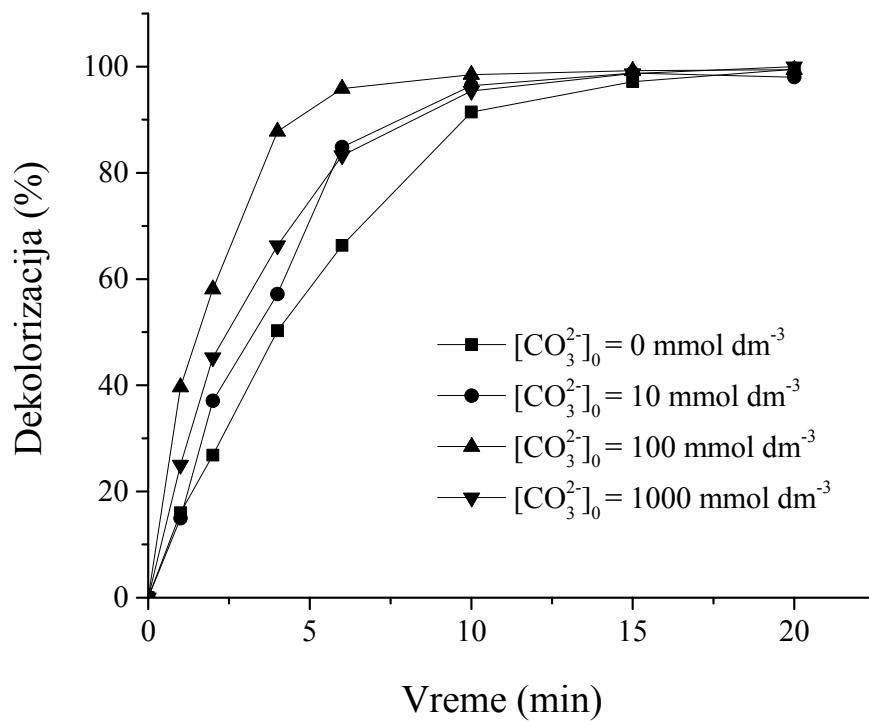
Poznato je da se u tekstilnoj industriji, tokom procesa bojenja, koriste mnogi elektroliti u cilju povećanja vezivanja anjonskih boja za različite vrste vlakana [Aleboye i sar., 2012]. Zato se u otpadnim vodama iz tekstilne industrije mogu naći neki neorganski anjoni kao što su: CO_3^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- ili Cl^- . Ovi anjoni mogu imati značajan uticaj na uklanjanje organskih zagađujućih supstanci unapređenim procesima oksidacije [De Laat i sar., 2004; Alshamsi i sar., 2007; Yang i sar., 2010; Ashraf i sar., 2006]. Mnogi od njih ponašaju se kao hvatači $\cdot\text{OH}$ radikala pa zbog toga dolazi do smanjenja efikasnosti unapređenih oksidacionih procesa [Riga i sar., 2007]. Pored toga što mogu biti prisutni u značajnim koncentracijama u otpadnim vodama, karbonatni i bikarbonatni anjoni mogu biti prisutni i u površinskim vodama, pa je uticaj ovih jona najviše proučavan. Efekat hvatanja karbonata i bikarbonata je objašnjen u literaturi [Muruganandham i Swaminathan, 2004; Daneshvar i sar., 2007]. S druge strane, u reakciji karbonata i bikarbonata sa $\cdot\text{OH}$ radikalima nastaju karbonatni radikali, kao što je prikazano reakcijama:



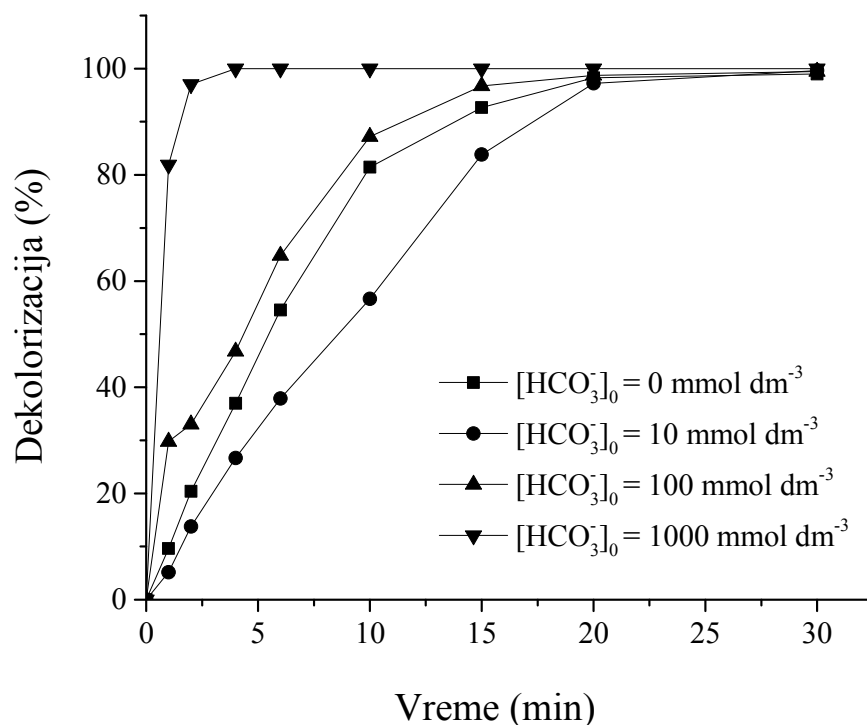


Karbonatni radikali poseduju značajnu i selektivnu reaktivnost prema organskim jedinjenjima, visok oksidacioni potencijal i duže vreme poluraspada od $\cdot\text{OH}$ radikala, tako da mogu učestvovati u procesu degradacije [Cope i sar., 1973]. Canonica i sar. (2005) su pokazali da reakcije karbonatnog radikala sa konstantama brzine reakcije drugog reda od 4×10^6 do $1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ mogu biti od značaja tokom transformacije organskih polutanata. Mazellier i sar. (2007) su pokazali da iako je karbonatni radikal oko 1000 puta manje reaktivan od $\cdot\text{OH}$ radikala, može biti značajan izvor transformacije polutanata i dodatni put koji uključuje karbonatne radikale mora biti uzet u obzir kako tokom praćenja degradacionih procesa u prirodnim, tako i tokom tretmana otpadnih voda. Dakle, očekuje se da će karbonatni i bikarbonatni anjoni, prisutni u UV/ H_2O_2 procesima za tretman voda, imati dvostruku ulogu. Naime, oni će, ili smanjiti brzinu degradacije, usled dobro poznatog efekta hvatanja $\cdot\text{OH}$ radikala, ili pozitivno uticati na proces degradacije, putem formiranja karbonatnih radikala.

Uticaj ovih anjona na efikasnost dekolorizacije antrahinonske boje RB 19 ispitivan je u prisustvu različitih koncentracija jona (10,0, 100,0 i 1000,0 mmol dm^{-3}), dok su ostali parametri procesa bili konstantni. Ispitivanje je sprovedeno na pH vrednostima na kojima su ova dva jona dominantni oblici u rastvoru 8,0 i 11,0 za bikarbonate i karbonate, respektivno. Iz rezultata prikazanih na slikama 4.3-1 i 4.3-2 za $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ proces može se videti da bikarbonatni anjon pokazuje blago inhibitorno dejstvo pri koncentraciji jona od 10,0 mmol dm^{-3} , dok pri svim ostalim koncentracijama i karbonatni i bikarbonatni anjon povećavaju efikasnost procesa. U ovom slučaju očigledno je da u prisustvu karbonatnog i bikarbonatnog anjona je favorizovano formiranje karbonatnog radikala. Karbonatni radikali, ukoliko su prisutni u značajnoj koncentraciji, verovatno deluju kao selektivni oksidansi ispitivane boje, pa je stoga porast efikasnosti dekolorizacije u ovom slučaju opravdan.



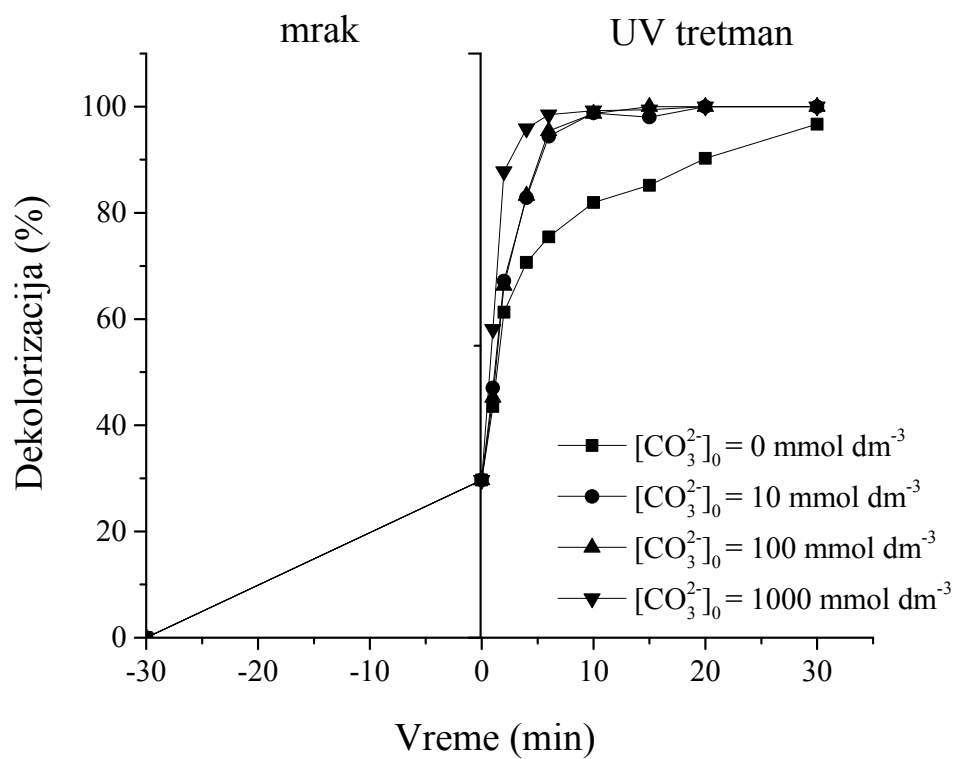
Slika 4.3-1 Uticaj karbonata na efikasnost dekolozacije boje RB 19 H₂O₂/UV procesom. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 25,0 mmol dm⁻³, pH 11,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,2°C



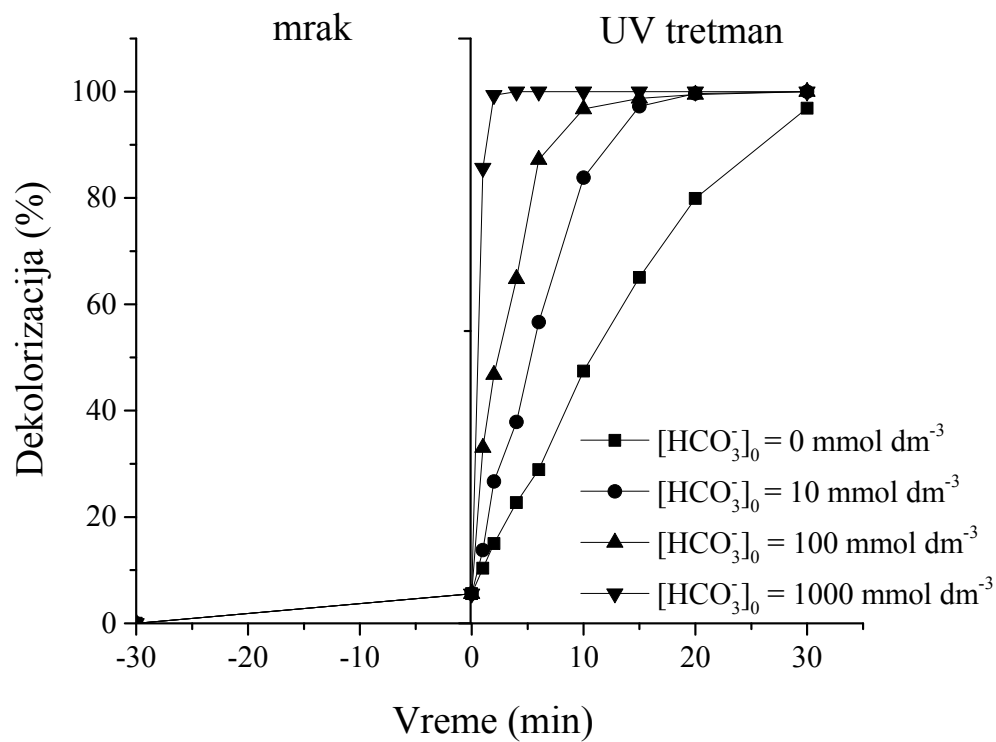
Slika 4.3-2 Uticaj bikarbonata na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 H₂O₂/UV procesom. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 25,0 mmol dm⁻³, pH 8,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,2°C

Kako efikasnost samog Fenton i foto-Fenton procesa drastično opada na pH vrednostima većim od 3,0 (zbog prisustva Fe(II) i Fe(III) u zavisnosti od pH sredine) ispitivanja uticaja karbonatnog i bikarbonatnog anjona nisu rađena za ove vrste procesa [Walling i Goosen, 1973; Boye i sar., 2002; Fan i sar., 2011].

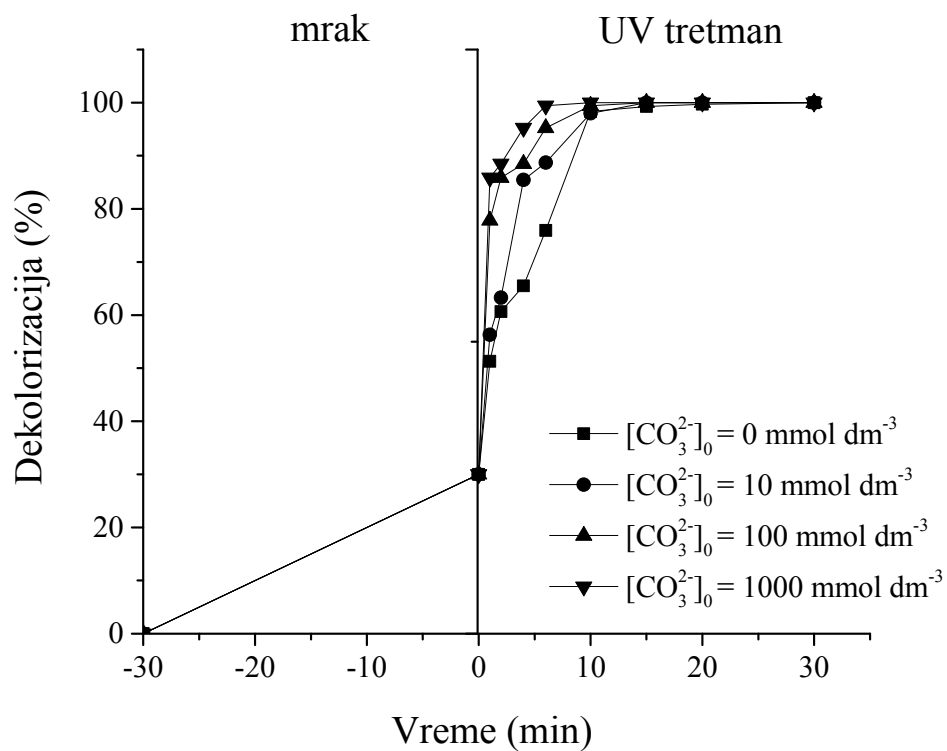
Kod svih heterogenih unapređenih oksidacionih procesa sa porastom koncentracije karbonatnog i bikarbonatnog anjona raste i efikasnost procesa dekolorizacije kao što je pokazano na slikama 4.3-3, 4.3-4, 4.3-5, 4.3-6, 4.3-7 i 4.3-8.



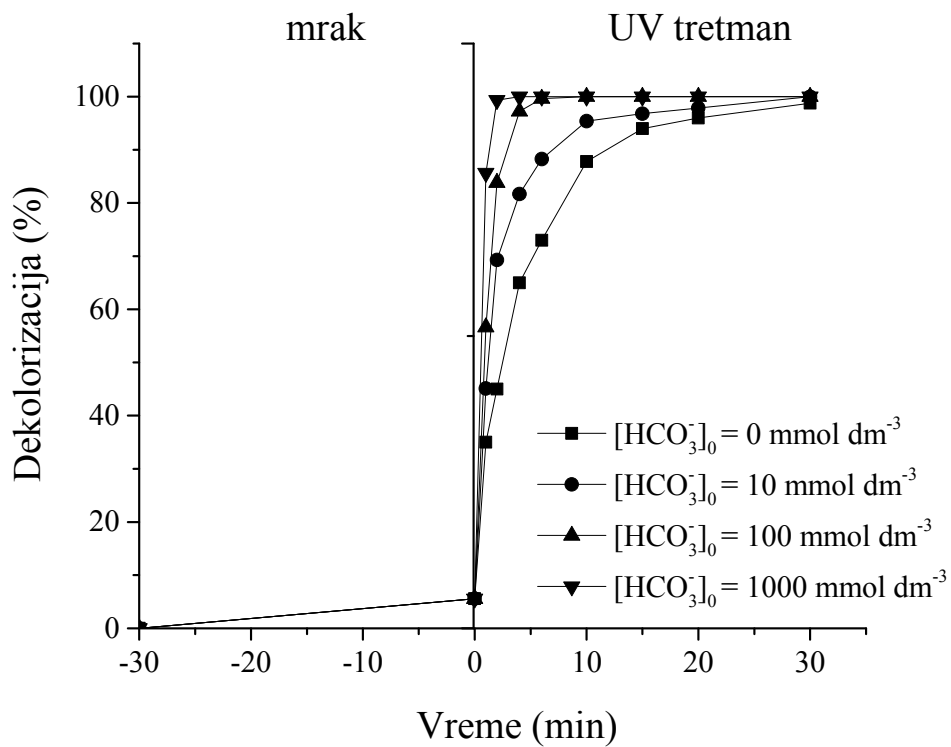
Slika 4.3-3 Uticaj karbonata na efikasnost dekolozacije boje RB 19 TiO₂/UV procesom. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [TiO₂]₀ = 1,0 g dm⁻³, pH 11,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,2°C



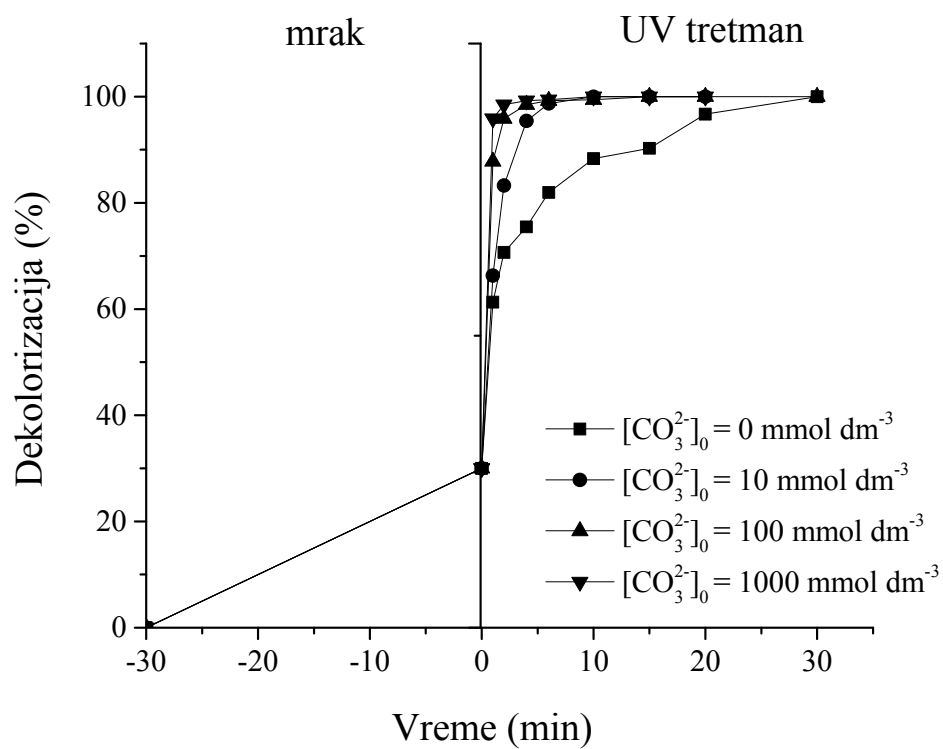
Slika 4.3-4 Uticaj bikarbonata na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 TiO₂/UV procesom. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [TiO₂]₀ = 1,0 g dm⁻³, pH 8,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,2°C



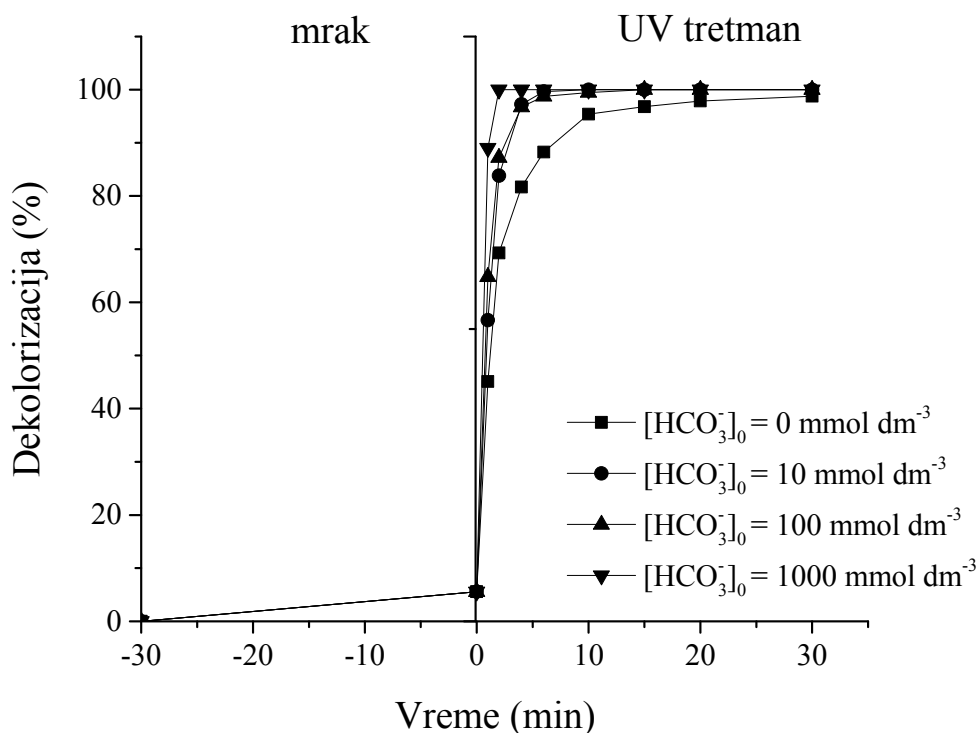
Slika 4.3-5 Uticaj karbonata na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 TiO₂/UV/H₂O₂ procesom. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [TiO₂]₀ = 1,0 g dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 30,0 mmol dm⁻³, pH 11,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,2°C



Slika 4.3-6 Uticaj bikarbonata na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 19 TiO₂/UV/H₂O₂ procesom. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [TiO₂]₀ = 1,0 g dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 30,0 mmol dm⁻³, pH 8,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,2°C



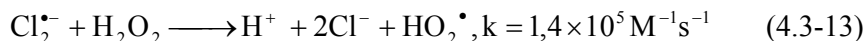
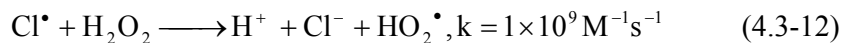
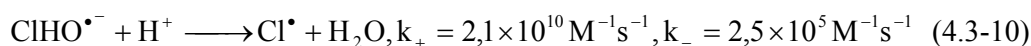
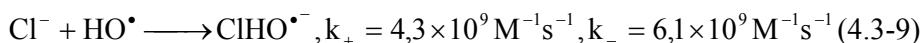
Slika 4.3-7 Uticaj karbonata na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 TiO_2/UV procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, $[\text{KBrO}_3]_0 = 30,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 11,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$



Slika 4.3-8 Uticaj bikarbonata na efikasnost dekolozacije boje RB 19 TiO₂/UV procesom. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [TiO₂]₀ = 1.0 g dm⁻³, [KBrO₃]₀ = 30,0 mmol dm⁻³, pH 8,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,5°

Mnoga istraživanja drugih autora pokazala su da hloridni anjon ima negativan uticaj na unapredene oksidacione procese zbog hvatanja slobodnih [•]OH radikala [Afzal i sar., 2012; Sokmen i sar., 2002; Rao i Chu, 2010]. Grebel i sar. (2010) su ispitivali uticaj halogenih jona na degradaciju organskih polutanata i zaključili da halidi hvatanjem [•]OH radikala prevode neselektivne [•]OH radikale u selektivnije radikale tj. reaktivne vrste halogena (engl. reactive halogen species RHS), pri čemu su jedinjenja sa elektron donorskim mestima posebno osetljiva na njihov napad. Osim toga, Wang i sar. (2011) su ispitivali ulogu hloridnih jona prilikom dekolozacije boja u sistemu Co/peroksimonosulfat (Co/PMS) i istakli da je značajno smanjenje dekolozacije primećeno dodavanjem hlorida od 0,05 do 10,0 mmol dm⁻³, dok je dalji dodatak hlorida do 50,0 mmol dm⁻³ ubrzao proces dekolozacije. Uticaj hloridnog jona na dekolozaciju boje RB 19 ispitivan je pri koncentracijama hlorida od 10,0, 100,0 i

1000,0 mmol dm⁻³. Iz rezultata prikazanih u tabeli 4.3-4 može se videti da prisustvo ovih jona dovodi do inhibicije ispitivanih unapređenih oksidacionih procesa. Uočava se da povećanje koncentracije hlorida do 100,0 mmol dm⁻³ primetno smanjuje efikasnost dekolorizacije, dok dalje povećanje koncentracije hlorida za deset puta dovodi do neznatnog pada efikasnosti. Tokom fotohemijskih reakcija, moguća je transformacija hlorida do hipohloritnog radikala (ClHO[•]), atoma hlorida (Cl[•]) i dihlora anjon radikala (Cl₂^{•-}), kao što je predstavljeno jednačinama [Jayson i sar., 1973]:

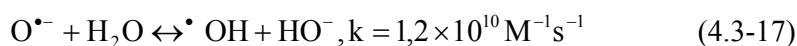
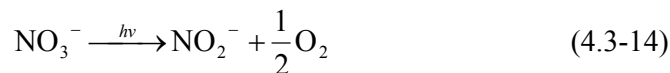


Nastali hloridni atom (Cl[•]), sa skoro istim konstantama brzine reakcije sa organskim polutantima kao i [•]OH radikal, je u stanju da efikasno oksiduje organska jedinjenja, dok je dihlora anjon radikala (Cl₂^{•-}) manje reaktivan od [•]OH radikala [Martire i sar., 2001]. Očigledno je pri nižim ispitivanim koncentracijama hlorida, efekat hvatanja [•]OH radikala dominantan u slučaju dekolorizacije boje RB 19, dok se u prisustvu visokih koncentracija hlorida verovatno formiraju, u većoj meri, i drugi intermedijarni radikali (Cl[•], Cl₂^{•-}) koji mogu učestvovati u dekolorizaciji ispitivane boje.

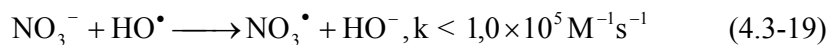
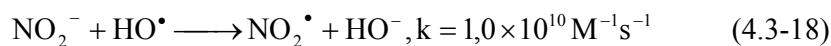
Tabela 4.3-4 Uticaj hlorida na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 AOP procesima nakon 10 min tretmana. $[RB19]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, intenzitet UV zračenja $1950 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Proces	Koncentracija jona (mmol dm^{-3})	Dekolorizacija (%)
UV/H ₂ O ₂	0	63,98
	10,0	55,89
	100,0	44,50
	1000,0	43,70
Fenton	0	85,84
	10,0	77,11
	100,0	72,36
	1000,0	65,36
Foto-Fenton	0	98,92
	10,0	90,46
	100,0	84,96
	1000,0	77,32
TiO ₂ /UV	0	92,16
	10,0	83,43
	100,0	78,32
	1000,0	71,58
TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂	0	96,13
	10,0	87,40
	100,0	82,17
	1000,0	75,14
TiO ₂ /UV/KBrO ₃	0	98,12
	10,0	89,39
	100,0	84,01
	1000,0	77,55

U prirodnim vodama nitrati pod dejstvom sunčeve svetlosti mogu da stvore $\cdot\text{OH}$ radikale [Zepp i sar., 1987; Brezonik i Fulkerson-Brekken, 1998]. Sumarna reakcija fotolize nitrata predstavljena je sledecim jednačinama [Mack i Bolton, 1999]:



Kako su nitriti efikasniji hvatači $\cdot\text{OH}$ radikala ($k = 1 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) od nitrata ($k < 1 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), u vodama bogatim nitratima može doći do smanjenja efikasnosti unapređenih oksidacionih procesa.

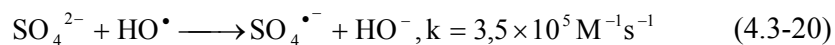


Dekolorizacija boje RB 19 praćena je u prisustvu tri različite koncentracije nitrata 10, 100,0 i 1000,0 mmol dm⁻³. Na osnovu rezultata predstavljenih u tabeli 4.3-5 može se videti da prisustvo nitrata inhibira efikasnost uklanjanja boje RB 19. Inhibicija je favorizovana u prisustvu većih koncentracija nitrata, što je verovatno posledica činjenice da nitratni anjon, uglavnom deluje kao hvatač $\cdot\text{OH}$ radikala pri ispitivanim eksperimentalnim uslovima. Takođe, iako nitrati imaju vrlo nizak molarni apsorpcioni koeficijent na 254 nm ($3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), mogu u izvesnoj meri da deluju kao unutrašnji filter, smanjujući frakciju UV zračenja koju apsorbuje peroksid, a samim tim i da inhibiraju degradaciju organskih polutanata tokom unapređenih oksidacionih procesa.

Tabela 4.3-5 Uticaj nitrata na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 AOP procesima nakon 10 min tretmana. $[RB19]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, intenzitet UV zračenja $1950 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Proces	Koncentracija jona (mmol dm^{-3})	Dekolorizacija (%)
UV/H ₂ O ₂	0	63,98
	10,0	45,86
	100,0	37,6
	1000,0	37,6
Fenton	0	85,84
	10,0	66,35
	100,0	60,03
	1000,0	59,46
Foto-Fenton	0	98,92
	10,0	80,80
	100,0	72,54
	1000,0	70,33
TiO ₂ /UV	0	92,16
	10,0	74,06
	100,0	65,78
	1000,0	64,34
TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂	0	96,13
	10,0	78,01
	100,0	69,75
	1000,0	68,04
TiO ₂ /UV/KBrO ₃	0	98,12
	10,0	80,00
	100,0	71,82
	1000,0	70,17

Rezultati predstavljeni u tabeli 4.3-6 pokazuju da je u prisustvu sulfata u koncentracijama 10,0, 100,0 i 1000,0 mmol dm^{-3} došlo do smanjenja efikasnosti dekolorizacije boje RB 19 pri datim eksperimentalnim uslovima. Razlog za ovakvo ponašanje je verovatno reakcija sulfatnog anjona sa $\cdot\text{OH}$ radikalima, pri čemu nastaje sulfatni radikal.



Nastali sulfatni radikali su jaki oksidansi sa redoks potencijalom od 2,5–3,1 V, sličnom redoks potencijalu $\cdot\text{OH}$ radikala [Neta i sar., 1988]. Rezultati dosadašnjih istraživanja su pokazali da se oksidacioni procesi zasnovani na formiranju sulfatnog radikala, u kojima se obično persulfat i peroksimonosulfat koriste kao oksidansi, mogu uspešno primeniti u cilju degradacije teško biorazgradivih polutanata [Huang i sar., 2010; Sun i sar., 2009; Li i sar., 2009]. Međutim, u slučaju dekolizacije boje RB 19 u prisustvu sulfata, efekat hvatanja $\cdot\text{OH}$ radikala je dominantan, što dovodi do smanjenja efikasnosti dekolizacije.

Tabela 4.3-6 Uticaj sulfata na efikasnost dekolizacije boje RB 19 AOP procesima nakon 10 min tretmana. $[RB19]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, intenzitet UV zračenja $1950 \text{ } \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Proces	Koncentracija jona (mmol dm^{-3})	Dekolorizacija (%)
UV/H ₂ O ₂	0	63,98
	10,0	53,38
	100,0	44,27
	1000,0	35,98
Fenton	0	85,84
	10,0	76,48
	100,0	67,14
	1000,0	57,69
Foto-Fenton	0	98,92
	10,0	88,36
	100,0	80,55
	1000,0	70,82
TiO ₂ /UV	0	92,16
	10,0	84,13
	100,0	75,91
	1000,0	64,19
TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂	0	96,13
	10,0	94,42
	100,0	87,51
	1000,0	77,19
TiO ₂ /UV/KBrO ₃	0	98,12
	10,0	87,92
	100,0	80,15
	1000,0	70,38

Rezultati uticaja dihidrogen fosfata i hidrogen fosfata na efikasnost dekolizacije boje RB 19 su prikazani u tabeli 4.3-7. Uočava se da oba ispitivana anjona imaju uticaj na procenat dekolizacije boje. S obzirom na to da hidrogen fosfat ima veću konstantu brzine reakcije sa $\cdot\text{OH}$ radikalima od dihidrogen fosfata (jednačine 4.3-20 i 4.3-21) [Jiang i sar., 1992; Maruthamuthu i Neta, 1978], očekuje se da će prisustvo ovih jona više inhibirati brzinu dekolizacije, što nije u skladu sa rezultatima dobijenim tokom dekolizacije boje RB 19 kod svih ispitivanih procesa. Kako su ispitivanja uticaja

dihidrogen fosfata i hidrogen fosfata vršena na pH vrednostima 5,0 i 8,5 [Kalsoom i sar., 2012], gde su ovo dominantni oblici u rastvoru, verovatno da i pH ima uticaj na efikasnost dekolorizacije, pa zbog toga ne dolazi do poklapanja očekivanih i dobijenih vrednosti inhibicije kod nekih od ispitivanih unapređenih oksidacionih procesa.

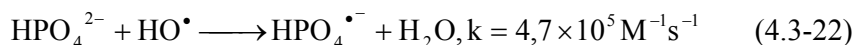
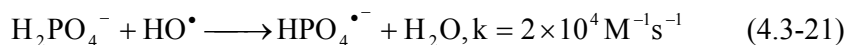


Tabela 4.3-7 Uticaj dihidrogen fosfata i hidrogen fosfata na efikasnost dekolorizacije boje RB 19 AOP procesima nakon 10 min tretmana. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Proces	Koncentracija jona (mmol dm ⁻³)	Dekolorizacija (%)	
		H ₂ PO ₄ ⁻	HPO ₄ ²⁻
UV/H ₂ O ₂	0	72,00	81,45
	10,0	41,02	66,38
	100,0	36,35	57,43
	1000,0	25,80	38,17
TiO ₂ /UV	0	88,70	47,44
	10,0	55,38	40,59
	100,0	42,44	28,37
	1000,0	31,28	7,19
TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂	0	52,34	88,32
	10,0	31,35	73,48
	100,0	25,38	63,93
	1000,0	19,31	41,86
TiO ₂ /UV/KBrO ₃	0	76,38	97,45
	10,0	45,43	81,61
	100,0	36,17	72,52
	1000,0	27,90	49,74

4.4 Poređenje efikasnosti dekolorizacije RB 19 homogenim i heterogenim unapređenim oksidacionim procesima u vodenim rastvorima i simuliranim otpadnim vodama iz tekstilne industrije

Kao što su pokazale prethodne studije [Alaton i sar., 2002; Lopez-Grimau i Gutierrez, 2006; Alaton i Teksoy, 2007; Arslan i sar., 2000] sastav otpadnih voda iz kupatila za bojenje u tekstilnoj industriji, može da ima značajan uticaj na efikasnost uklanjanja boja unapređenim oksidacionim procesima. Joni koji se nalaze u visokim koncentracijama u otpadnoj vodi iz tekstilne industrije utiču na pomenute procese.

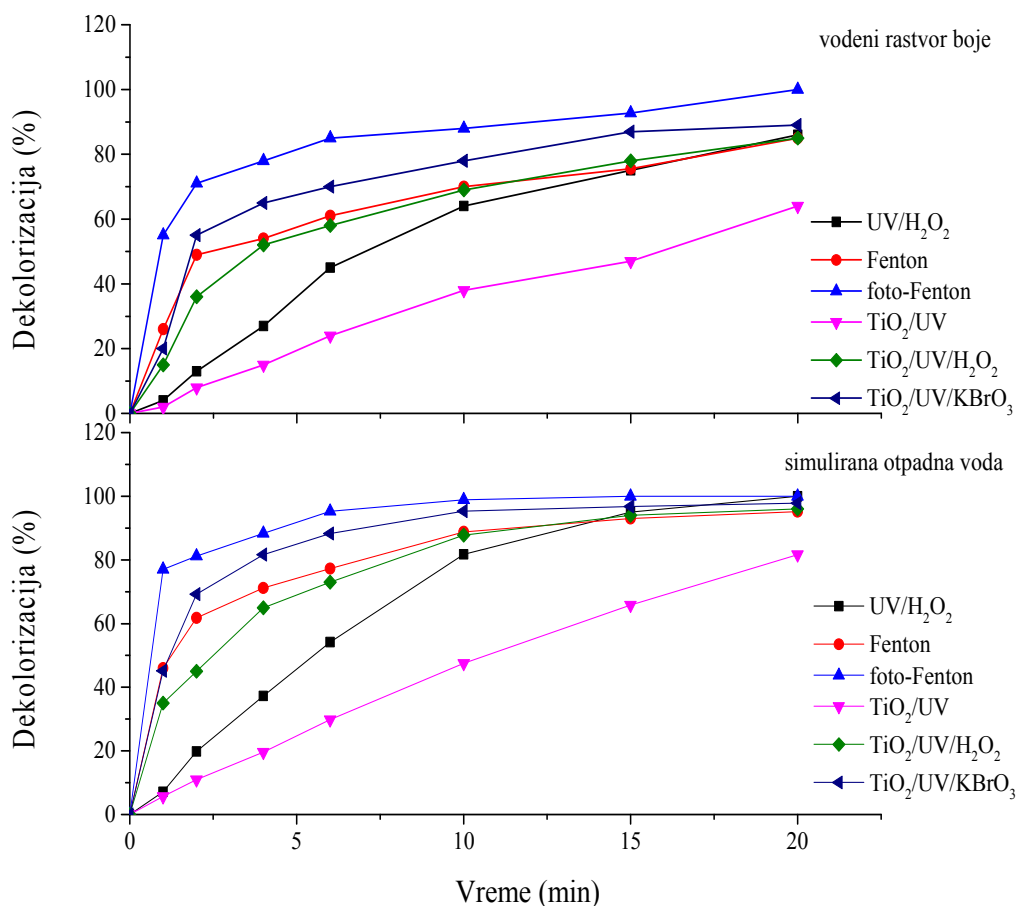
U cilju ispitivanja realnih uticaja na dekolorizaciju boje u otpadnim vodama, napravljena je simulirana otpadna voda iz kupatila za bojenje u tekstilnoj industriji. Realna otpadna voda simulirana je rastvaranjem određene količine boje i pratećih supstanci u toploj ($T = 70^{\circ}\text{C}$) demineralizovanoj vodi. Tokom procesa bojenja, elektrolit (NaCl ili Na_2SO_4) se dodaje u kupatilo za bojenje u visokim koncentracijama kako bi se omogućila bolja difuzija boje ka tkanini [Shore, 1995]. Sirćetna kiselina dodaje se za neutralizaciju kupatila [Arslan i sar., 2000], a Kutregal PN se koristi kao surfaktant. Surfaktanti su supstance koje poboljšavaju dispergujuće osobine rastvora. Takođe se koriste i da bi poboljšale kontakt između boje i tkanine i da bi omogućile bolju difuziju boje kroz pore tkanine. Tačan sastav kupatila za bojenje dat je u tabeli 4.4-1.

Tabela 4.4-1 Sastav kupatila za bojenje

Sastav otpadne vode	Koncentracije komponenata (g dm^{-3})
Reactive Blue 19	2,5
Kutregal PN	0,5
NaCl	40,0
Sirćetna kiselina	0,79

Ovako pripremljen rastvor u kupatilu za bojenje razblažen je demineralizovanom vodom kako bi se dobila simulirana otpadna voda u kojoj je koncentracija boje 50,0 mg

dm⁻³. Rastvori simulirane otpadne vode tretirani su H₂O₂/UV, Fe²⁺/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂/UV, TiO₂/UV, TiO₂/UV/H₂O₂ i TiO₂/UV/KBrO₃ procesima pri optimalnim uslovima. Na slici 4.4-1 predstavljena je efikasnost dekolorizacije za vodene rastvore same boje i simulirane otpadne vode iz kupatila za bojenje.



Slika 4.4-1 Poređenje efikasnosti uklanjanja boje RB19

Rezultati pokazuju da je efikasnost dekolorizacije boje RB 19 smanjena u simuliranim otpadnim vodama iz kupatila za bojenje u odnosu na vodene rastvore same boje kod svih ispitivanih procesa u opsegu od 10 do 15%. Redosled efikasnosti dekolorizacije procesa je isti i kod rastvora boje i kod simuliranih otpadnih voda i prati sledeći niz: Fe²⁺/H₂O₂/UV > TiO₂/UV/KBrO₃ > Fe²⁺/H₂O₂ > TiO₂/UV/H₂O₂ > H₂O₂/UV >

TiO₂/UV. Foto-fenton proces se u oba slučaja pokazao kao najefikasniji za uklanjanje boje RB 19.

Pri izboru tehnologije za prečišćavanje voda i otpadnih voda postoji mnogo važnih faktora: ekonomski, regulatorni, nivo čistoće vode koji želi da se postigne, operativni (održavanje, kontrola, bezbednost) [Behnajady i sar., 2009]. I pored toga što su svi navedeni faktori važni, često ekonomski faktor ima najvažniju ulogu. Pošto se pri fotodegradacionim procesima vodenih rastvora organskih zagađujućih materija troši velika količina električne energije, potrošnja električne energije predstavlja jedan od najznačajnijih faktora u ukupnim troškovima [Modirshahla i sar., 2012]. Zato je izračunavanje neophodne količine električne energije za ovakve procese od velike koristi. Jedan od mogućih načina da se izračuna utrošak električne energije jeste izračunavanje električne energije potrebne za degradaciju zagađujuće materije u 1 m³ otpadne vode (engl. electrical energy per order of magnitude per m³, EE/O) [Aleboye i sar., 2008; Parsons, 2004; Bolton i sar., 2001]:

$$EE/O = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log\left(\frac{c_0}{c_t}\right)} \quad (4.4-1)$$

gde je P – procenjena snaga (kW) za AOP sistem, t – reakciono vreme (min), V zapremina tretirane otpadne vode (dm³), c_0 – inicijalna koncentracija boje i c_t – koncentracije boje u vremenu t .

Ova jednačina (4.4.1) koristi se za šaržne sisteme i što je dobijena EE/O vrednost manja, efikasnost AOP procesa je veća [Aleboye i sar., 2008]. EE/O vrednosti za izabrane homogene i heterogene unapređene oksidacione procese kao i troškovi procesa za potrošenu električnu energiju dati su u tabeli 4.4-2. Ovakva postrojenja radila bi na srednjem naponu za koji su cene za javno snabdevanje za aktivnu energiju 4,87 dinara u višoj tarifi i 1,62 dinara u nižoj tarifi. Viša tarifa je aktivna preko dana od 06 do 22 sata (ukupno 16 sati), dok je niža tarifa aktivna samo noću od 22 do 06 sati (ukupno 8 sati) što se mora uzeti u obzir pri obračunu cene ukoliko se pretpostavi da bi postrojenje radilo 24 sata. Tako izračunata cena iznosila bi 3,79 dinara po kWh⁻¹. Pored toga moraju se uzeti u obzir i troškovi za korišćenje peroksida, soli gvožđa, TiO₂ i KBrO₃, kao i troškovi zamene lampi.

Tabela 4.4-2 EE/O vrednosti za AOP procese

Proces	EE/O (kWh m ⁻³)	Troškovi procesa (dinara m ⁻³)
H ₂ O ₂ /UV	109,28	414,53
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	31,11	118,00
TiO ₂ /UV	210,68	799,11
TiO ₂ /UV/H ₂ O ₂	113,40	430,14
TiO ₂ /UV/KBrO ₃	97,42	369,53

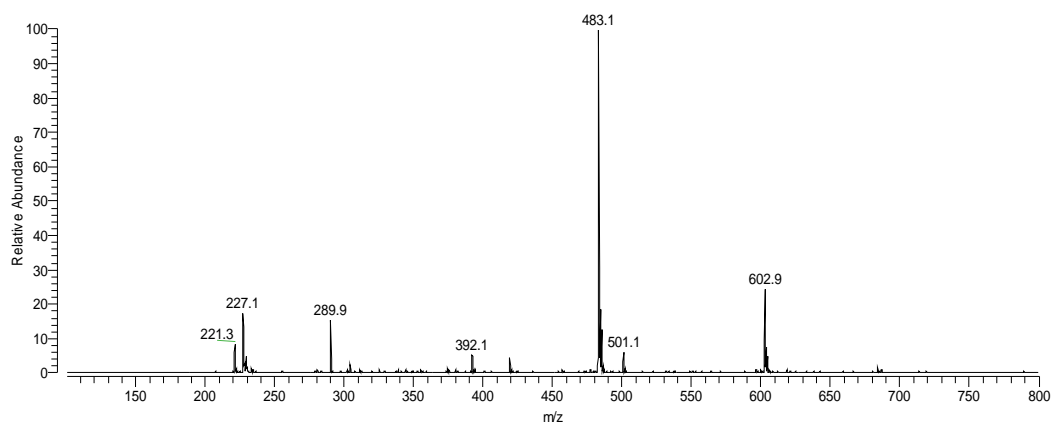
Prečišćavanje voda i otpadnih voda korišćenjem Fenton i Foto-Fenton procesa trebalo bi da bude ekonomski isplativo u smislu izgradnje postrojenja kao i operativnih tokova tokom tretmana u poređenju sa drugim unapređenim oksidacionim procesima [Fan i sar., 2011]. Sa druge strane, ovi procesi zahtevaju striktnu kontrolu pH vrednosti zato što je njihova efikasnost najveća na pH 3,0. Takođe, nakon završenog procesa neophodno je izvršiti neutralizaciju kupatila, pri čemu može doći do nastajanja taloga koji se mora odstraniti [Andreozzi i sar., 1999]. U slučaju H₂O₂/UV procesa krajnji proizvodi degradacije boje su CO₂, H₂O i inertne soli, pa nije potrebno vršiti dodatne tretmane pre otpuštanja ovih voda u prirodne vodotokove.

Fotokatalitički procesi na bazi TiO₂ nude svoje prednosti. Pre svega TiO₂ je fizički i hemijski stabilan, jeftin je i lako dostupan, ima nisku toksičnost i dobre fotokatalitičke osobine [Banerjee i sar., 2014]. Međutim, kod heterogenog procesa TiO₂/UV/KBrO₃, koji se pokazao kao jedan od najefikasnijih, dolazi do oslobađanja Br⁻ jona [Lv i sar., 2006; Muruganandham i Swaminathan, 2006]. Iako ovi joni nisu štetni za ljudski organizam, oni mogu biti prevedeni u BrO₃⁻ jone ili druga jedinjenja broma za koja se sumnja da mogu biti kancerogena [Haag i Holgne, 1983; Gunten i Oliveras, 1999]. Zbog toga je neophodno da bromidne jone uklonimo iz rastvora pre otpuštanja otpadnih voda.

4.5 Karakterizacija i identifikacija proizvoda degradacije homogenim i heterogenim unapređenim oksidacionim procesima

4.5.1 MS karakterizacija RB19

U cilju identifikacije degradacionih proizvoda antrahinonske boje RB 19 izvršena je optimizacija uslova snimanja na masenom spektrometru i MSⁿ karakterizacija molekula boje. Pretpostavljeni put fragmentacije je od velikog značaja tokom identifikacije degradacionih proizvoda nastalih primenom odabranih homogenih i heterogenih unapređenih oksidacionih procesa. Karakterizacija molekula boje RB 19 vršena je na masenom spektrometru LCQ Deca (Thermo Finnigan, USA) direktnim injektiranjem netretiranog uzorka boje koncentracije 5,0 mg dm⁻³ rastvorenog u H₂O/MeOH (6/1) u maseni spektrometar sa jonskim trapom kao analizatorom. Dobijeni spektar je prikazan na slici 4.5-1.

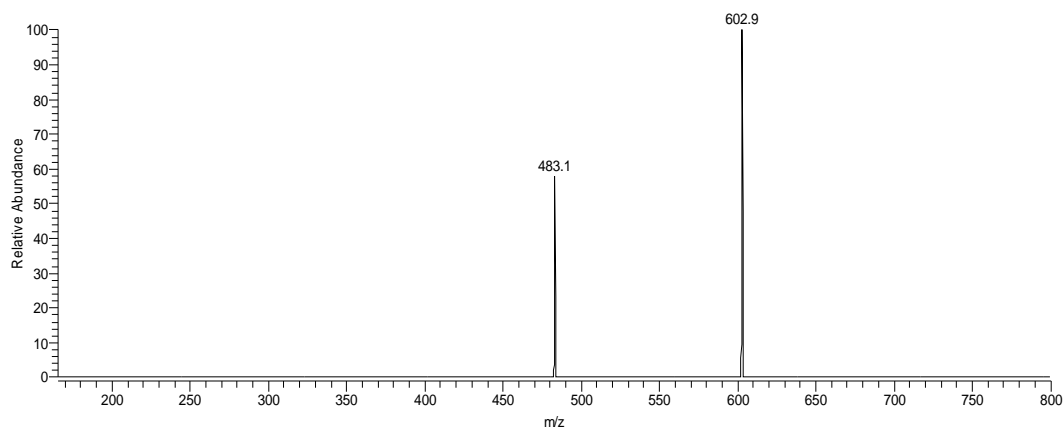


Slika 4.5-1 -ESI/IT maseni spektar antrahinonske boje RB 19

U masenom spektru boje prisutno je pet signala na m/z vrednostima: 602,9 [M-H+Na]⁻, 483,1 [M-H-H₂SO₄]⁻, 290,1 [M-2H]²⁻, 227,3 i 221,2 (onečišćenje). Signal jednostruko

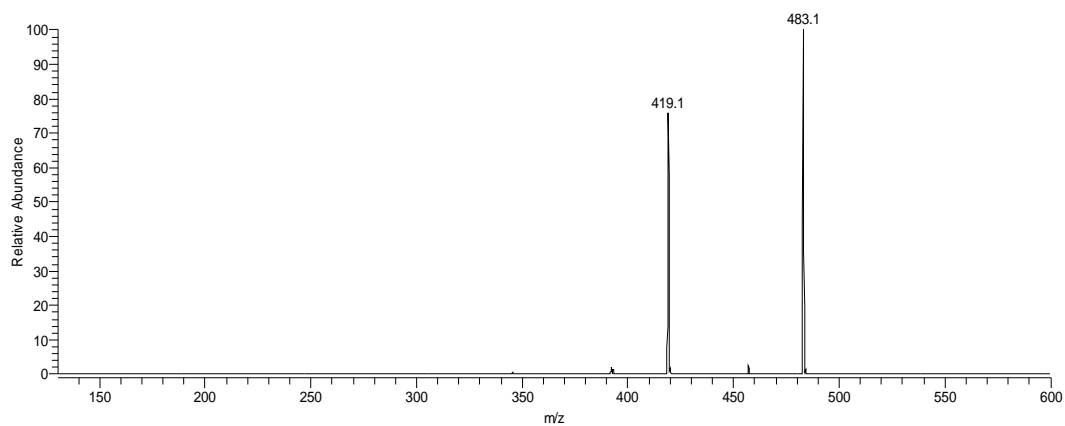
naelektrisanog jona na m/z vrednosti 602,9, koji odgovara aduktu sa natrijumom $[M-H+Na]^+$ i signal na m/z vrednosti 483,1 $[M-H-H_2SO_4]^+$ predstavljaju najintenzivnije signale u spektru. Imajući u vidu činjenicu da su eksperimenti rađeni sa komercijalnom formulacijom boje, signal na m/z vrednosti 221,2 verovatno potiče od onečišćenja u polaznom uzorku.

Dalje je izvršena konsektivna MS^n fragmentacija dobijenih jona, sudarom izazvanom disocijacijom (engl. collision induced dissociation) u jonskom trapu. MS^2 fragmentacijom signala na m/z 602,9 nastaje signal na m/z 483,1 (slika 4.5-2) koji odgovara gubitku (neutral loss) $NaHSO_4$, tipičnom gubitku za jedinjenja sa sulfatnom ili sulfonskom funkcionalnom grupom [Holcapek i sar, 2007; Holcapek i sar, 2010].

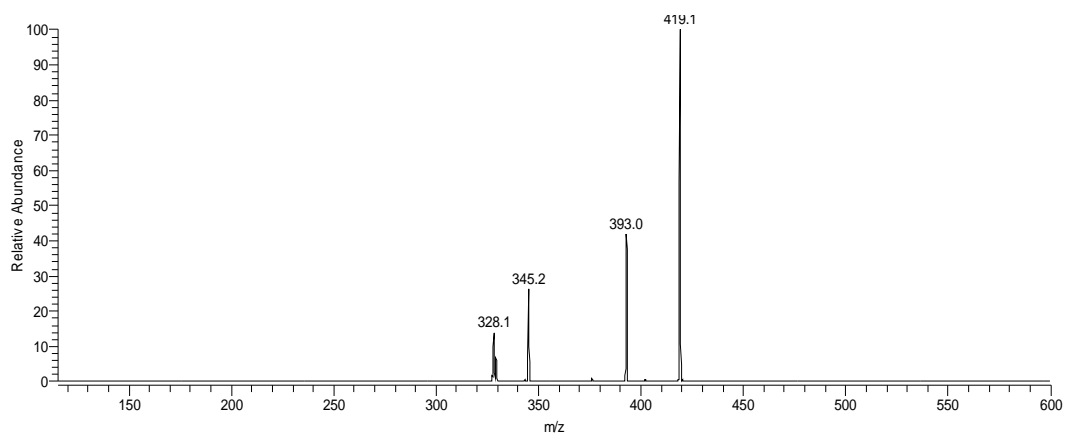


Slika 4.5-2 -ESI/IT- MS^2 602,9 maseni spektar antrahinonske boje RB
19

MS^2 fragmentacijom signala na m/z 483,1 nastaje signal na m/z 419 (slika 4.5-3). Ovaj jon (m/z 419) verovatno nastaje neutralnim gubitkom SO_2 sa benzenovog jezgra i bio je prekursor za dalju MS^3 fragmentaciju, kojom su dobijeni fragmenti na m/z vrednostima 393,0, 345,2 i 328,1 (slika 4.5-4). Daljom MS^4 fragmentacijom signala na m/z 393,0 dolazi do jos jednog neutralnog gubitka SO_2 sa benzenovog jezgra pri čemu nastaje signal na m/z vrednosti 329,3



Slika 4.5-3 -ESI/IT-MS² 483,1 maseni spektar antrahinonske boje RB 19

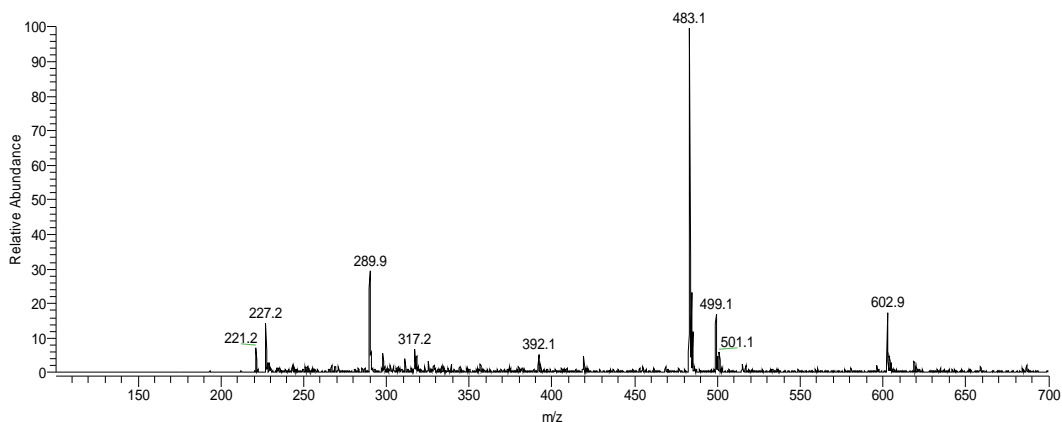


Slika 4.5-4 -ESI/IT-MS³ 419,1 maseni spektar antrahinonske boje RB 19

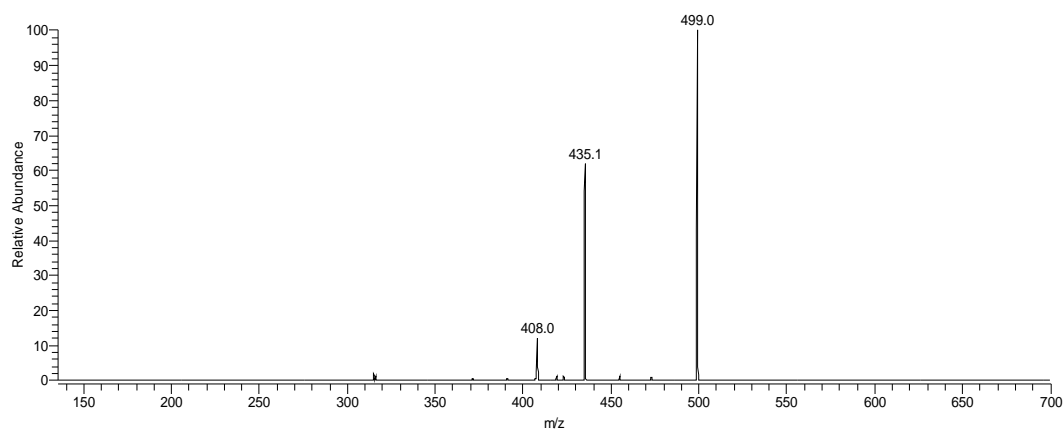
Na osnovu ESI/IT analize predstavljena je verovatna šema fragmentacije antrahinonske boje RB 19 (slika 4.5-5).

4.5.2 Identifikacija proizvoda degradacije

Nakon preliminarnog fragmentacije boje RB 19, analizirani su uzorci dobijeni tokom tretmana odabranim homogenim i heterogenim unapređenim oksidacionim procesima. Sa slike 4.5-6 može se videti da se u masenom spektru uzorka nakon dva minuta tretmana $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ procesom javio novi jon na m/z vrednosti 499,1, u poređenju sa spektrom netretiranog uzorka boje. MS^2 analizom jona na m/z 499,1 dobijeni su joni na m/z 435,1 i m/z 408,0 (slika 4.5-7). Ovi joni nalaze se na m/z vrednostima većim za $\Delta m/z$ 16 od fragmenata na m/z 419,1 i 393,0 netretiranog uzorka boje RB 19. Na osnovu ovih činjenica može se pretpostaviti da je došlo do formiranja mono-hidroksiliranih proizvoda.

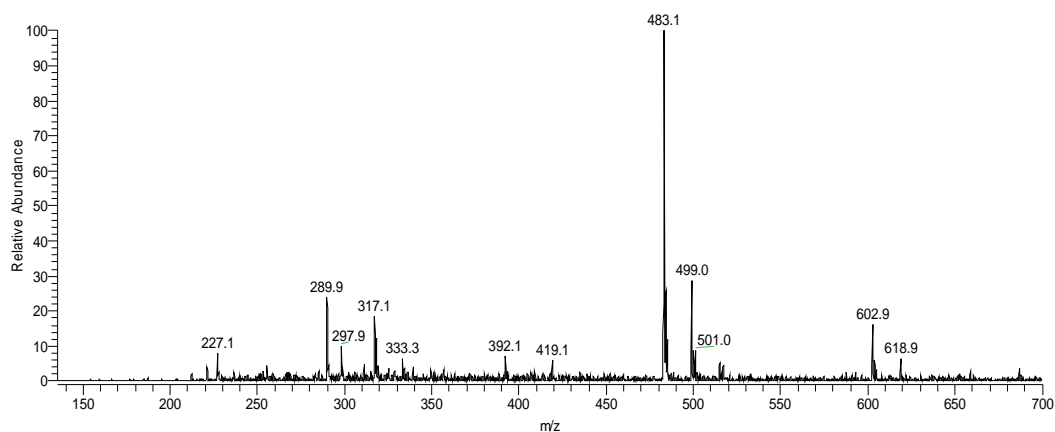


Slika 4.5-6 -ESI/IT maseni spektar uzorka nakon 2 min $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ procesa. $[\text{RB19}]_0 = 50.$, mg dm^{-3} , $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,0$ mmol dm^{-3} , $\text{pH } 7,0$, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

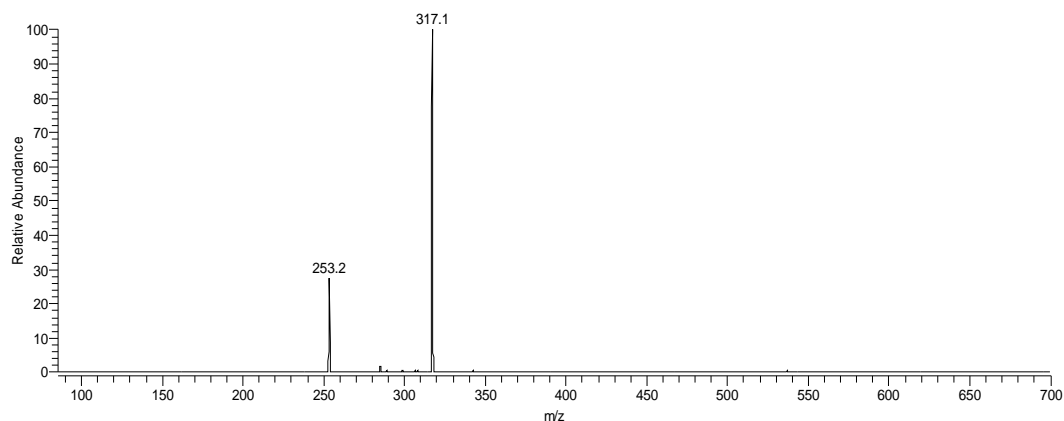


Slika 4.5-7 -ESI/IT-MS² 499,1 maseni spektar uzorka nakon 2 min H₂O₂/UV procesa

U masenom spektru uzorka nakon 4 min tretmana intenzitet pika na m/z 602,9 značajno je smanjen, a u spektru se javlja i pik na m/z 317,1 (slika 4.5-8). Prisustvo ovog jona ukazuje na jedan od mogućih mehanizama degradacije gde dolazi do raskidanja veze između ugljenika aromatičnog jezgra i azota. MS² fragmentacijom pika na m/z 317,1 dobijen je jon na m/z 253,2 (slika 4.5-9).

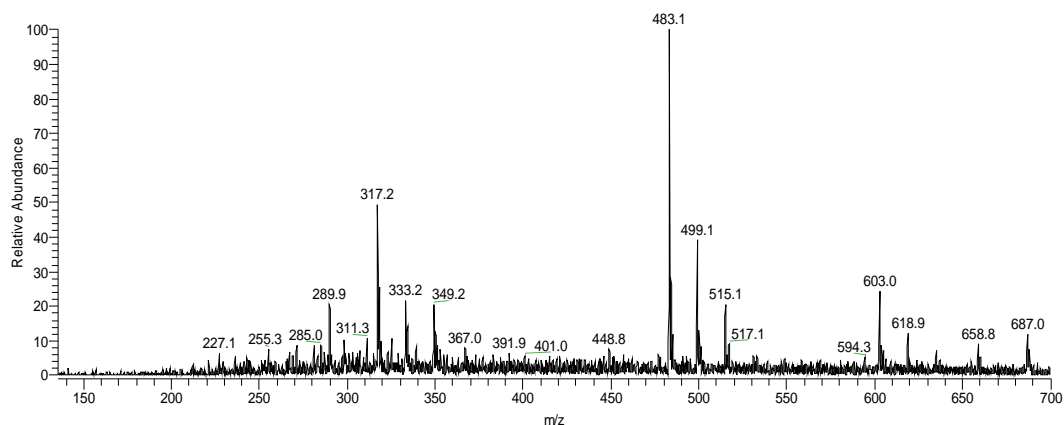


Slika 4.5-8 -ESI/IT maseni spektar uzorka nakon 4 min H₂O₂/UV procesa. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 25,0 mmol dm⁻³, pH 7,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,2°C

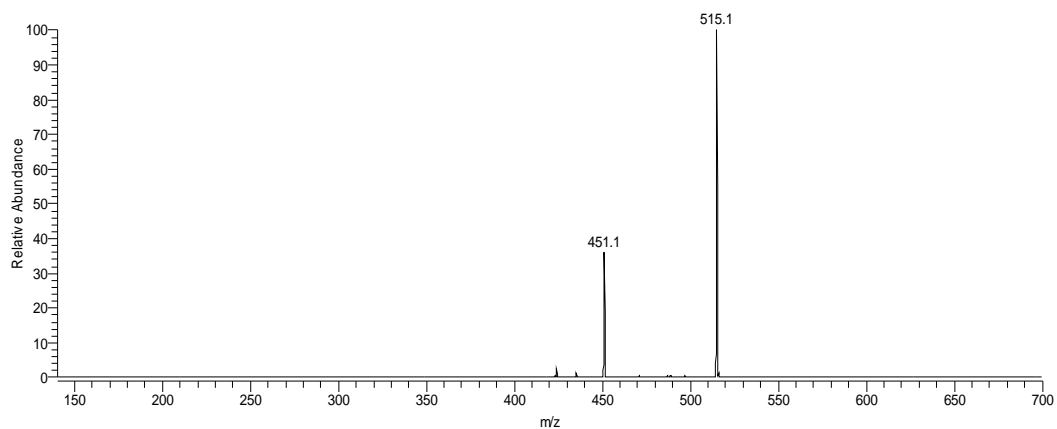


Slika 4.5-9 -ESI/IT-MS² 317,1 maseni spektar uzorka nakon 4 min H₂O₂/UV procesa

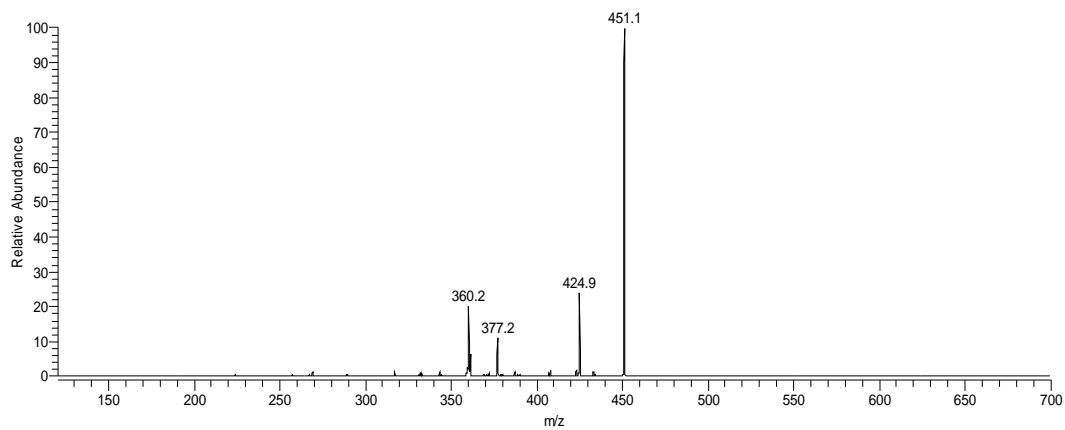
Nakon 6 min tretmana u masenom spektru boje RB 19 više nema signala na m/z 602,9 (slika 4.5-10). Javlja se novi signal na m/z 515,1. MS² analizom jona na m/z 515,1 dobijen je pik na m/z 451,1 (slika 4.5-11). Ovaj jon nalazi se na m/z vrednosti većoj za $\Delta m/z$ 16 od jona na m/z 435,1 identifikovanog MS² analizom jona na m/z 499,1 nakon 2 min tretmana boje što je verovatno posledica napada još jednog [•]OH radikala na antrahinonsko jezgro i stvaranja di-hidroksiliranog proizvoda degradacije. MS³ analizom jona na m/z 451,1 dobijeni su joni na m/z 424,9, 377,2 i 360,2 (slika 4.5-12), dok su MS² analizom jona na m/z 499,1 dobijeni pikovi 435,1 i 408,1 (slika 4.5-13).



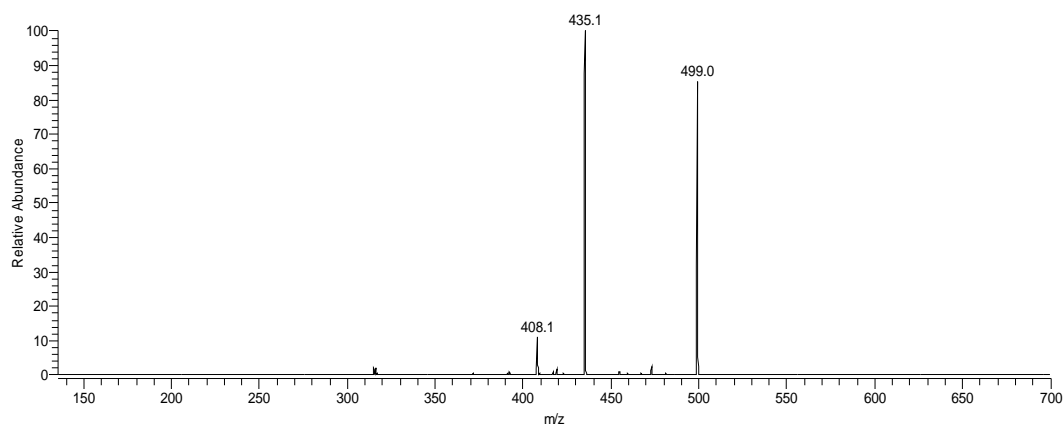
Slika 4.5-10 -ESI/IT maseni spektar uzorka nakon 6 min H₂O₂/UV procesa. [RB19]₀ = 50,0 mg dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 25,0 mmol dm⁻³, pH 7,0, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25 ± 0,2°C



Slika 4.5-11 -ESI/IT-MS² 515,1 maseni spektar uzorka nakon 6 min H₂O₂/UV procesa



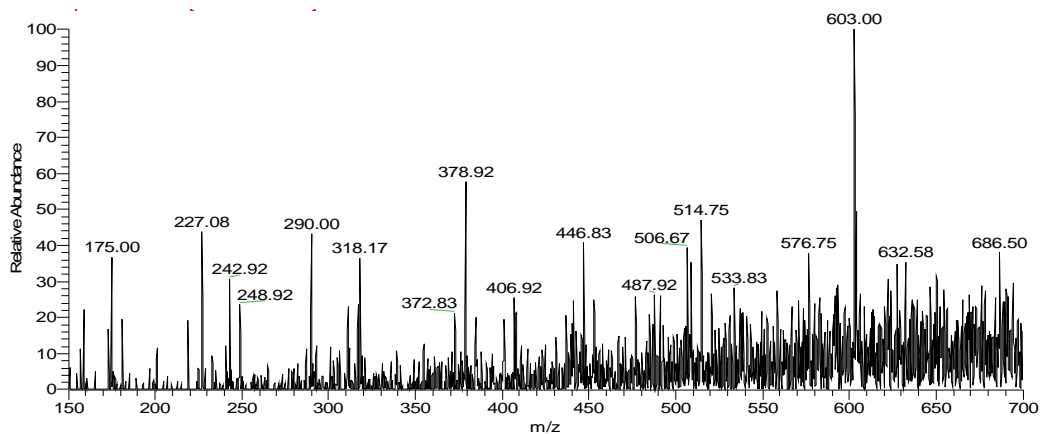
Slika 4.5-12 -ESI/IT-MS³ 451,1 maseni spektar uzorka nakon 6 min H₂O₂/UV procesa



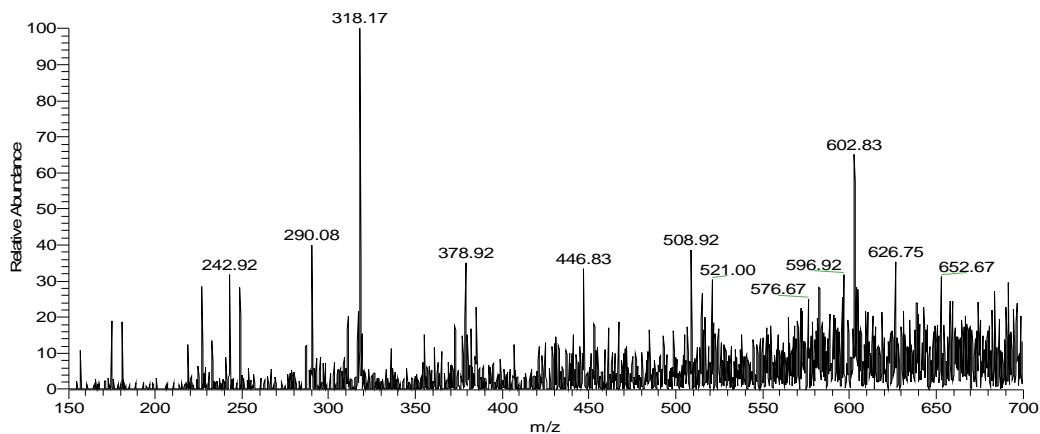
Slika 4.5-13 -ESI/IT-MS² 499,1 maseni spektar uzorka nakon 6 min H₂O₂/UV procesa

Nakon 10 min tretmana nisu detektovani novi signali, a intenziteti svih prethodno detektovanih pikova značajno su smanjeni. Nakon dužeg vremena tretmana (60 min) signali svih detektovanih jona su nestali što ukazuje na dalju oksidativnu degradaciju intermedijarnih proizvoda. Ovi rezultati su u skladu sa rezultatima promene koncentracije boje RB 19 u vremenu (slika 4.1-3), koji pokazuju značajan pad koncentracije boje u istom vremenu, kao i sa rezultatima IC analize (slika 4.1-4) koji su potvrdili formiranje organskih kiselina malih masa nastalih kao posledica sukcesivne oksidacije i otvaranja aromatičnih struktura intermedijarnih proizvoda.

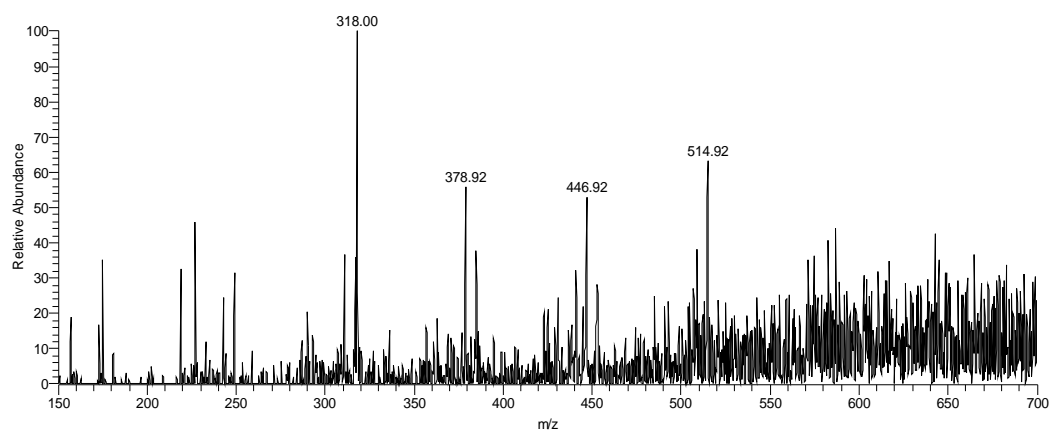
Svi ostali uzorci iz tretmana homogenim i heterogenim procesima (sem H₂O₂/UV) snimani su na masenom spektrometru LCQ Fleet (uslovi snimanja dati su u poglavlju 3.3.3.1). Kod Fenton procesa u masenom spektru uzorka boje nakon 1 min tretmana (slika 4.5-14) prisutni su isti signali kao i kod tretmana uzorka boje H₂O₂/UV procesom na sledećim m/z vrednostima: 603,0, 514,8, 318,2, 290,0 i 227,1. Nakon 2 min tretmana u spektru su i dalje prisutni signali na m/z vrednostima 603,0, 318,2, 290,0 i 227,1 (slika 4.5-15), dok se signal na m/z 603,0 potpuno gubi nakon 6 min tretmana (slika 4.5-16). Signali svih detektovanih jona nakon vremena tretmana od 10 min su nestali, što ukazuje na dalju degradaciju boje RB 19.



Slika 4.5-14 -ESI/IT maseni spektar uzorka nakon 1 min Fenton procesa. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3,0, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

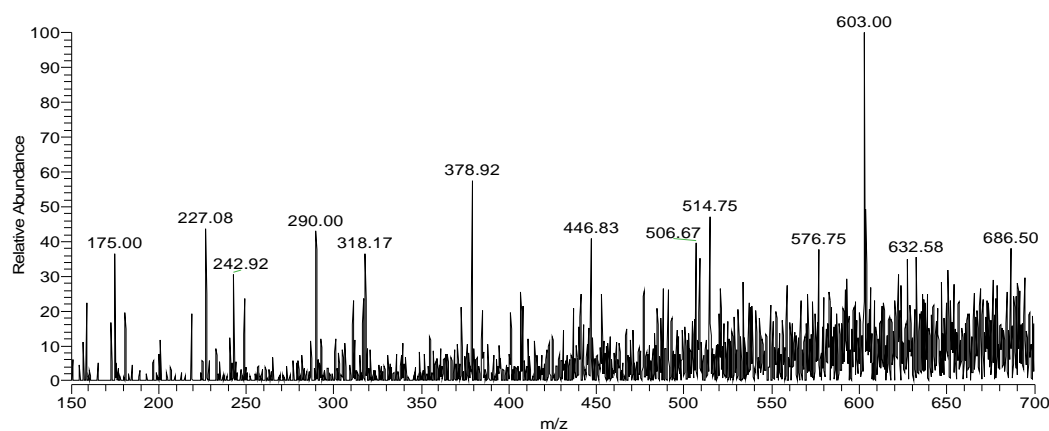


Slika 4.5-15 -ESI/IT maseni spektar uzorka nakon 2 min Fenton procesa. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3,0, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

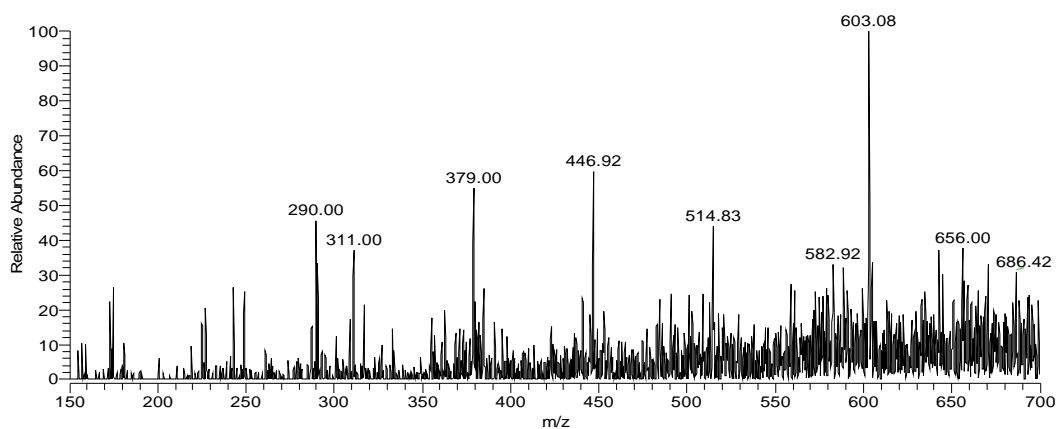


Slika 4.5-16 -ESI/IT maseni spektar uzorka nakon 6 min Fenton procesa. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 3,0, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

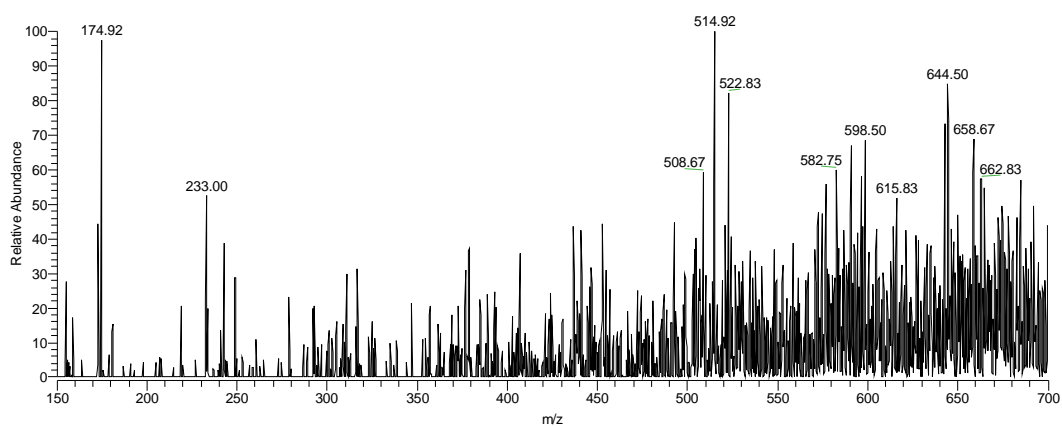
U masenim spektrima boje RB19 tretirane heterogenim unapređenim oksidacionim procesima takođe se javljaju signali na m/z vrednostima 603,0, 514,8, 290,0 i 227,1. Verovatni mehanizam degradacije antrahinonske boje RB 19 heterogenim procesima uključuje elektron transfer reakcije i reakcije sa $\cdot\text{OH}$ radikalima koji nastaju u toku fotokatalitičkih procesa [Saqib i Muneer, 2002]. U uzorku boje nakon 30 min tretmana TiO_2/UV procesom, signal na m/z vrednosti 603,0 je potpuno nestao što je u skladu sa rezultatima promene koncentracije boje RB 19 u vremenu (slika 4.2-2).



Slika 4.5-17 -ESI/IT maseni spektar uzorka nakon 2 min TiO_2/UV procesa. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

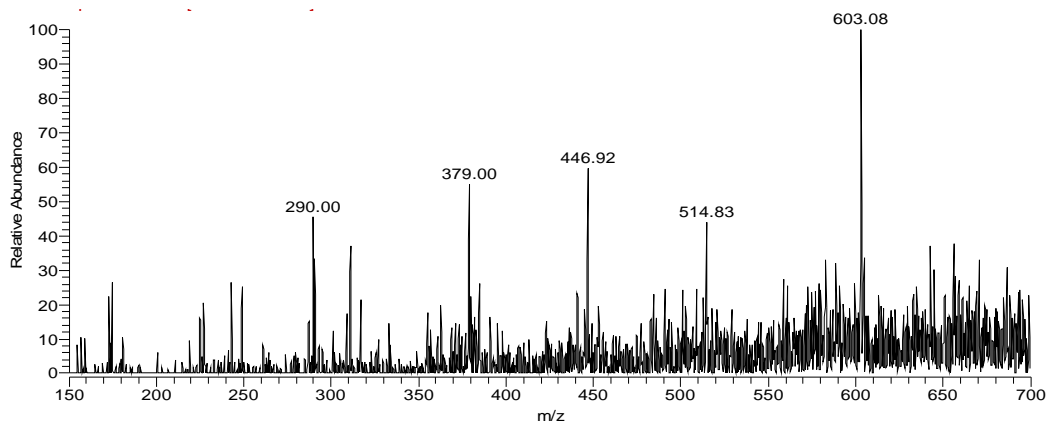


Slika 4.5-18 -ESI/IT maseni spektar uzorka nakon 6 min TiO_2/UV procesa. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

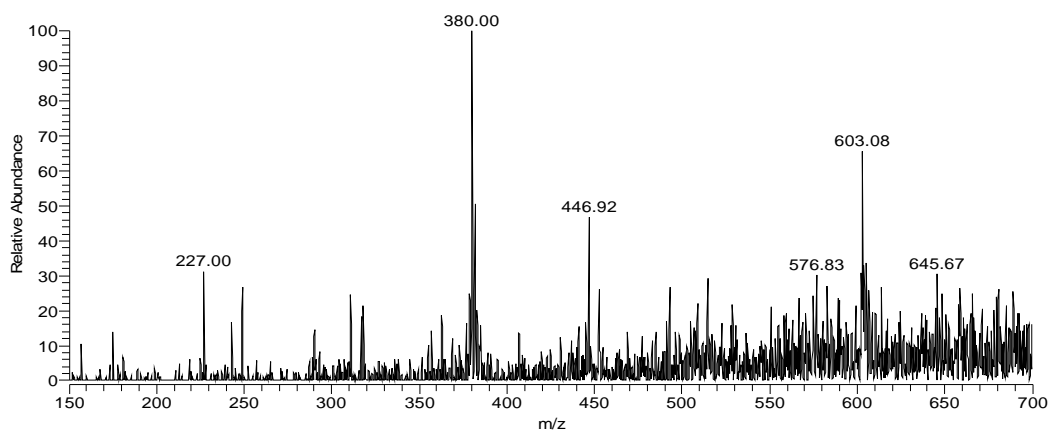


Slika 4.5-19 -ESI/IT maseni spektar uzorka nakon 30 min TiO_2/UV procesa. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Rezultati dobijeni analizom uzoraka uzimanih u određenim vremenskim intervalima tokom $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ uglavnom se podudaraju sa rezultatima dobijenim za prethodne procese.

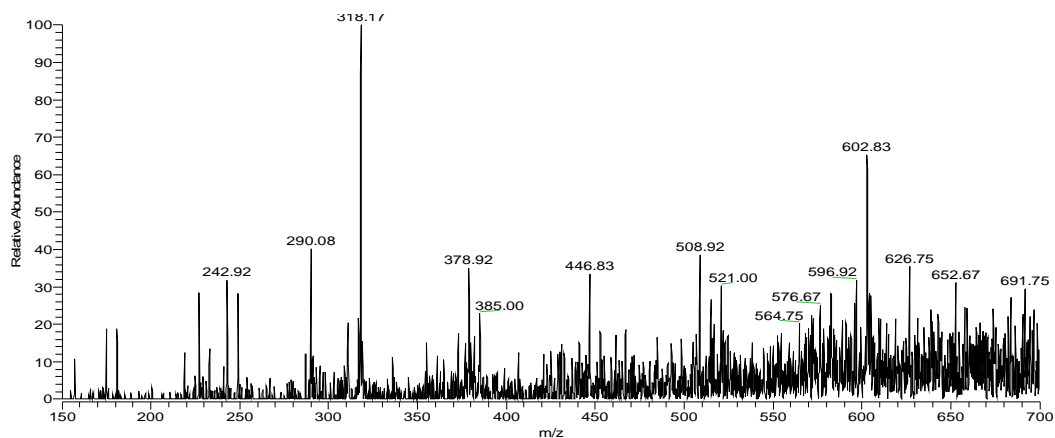


Slika 4.5-20 -ESI/IT maseni spektar uzorka nakon 2 min $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

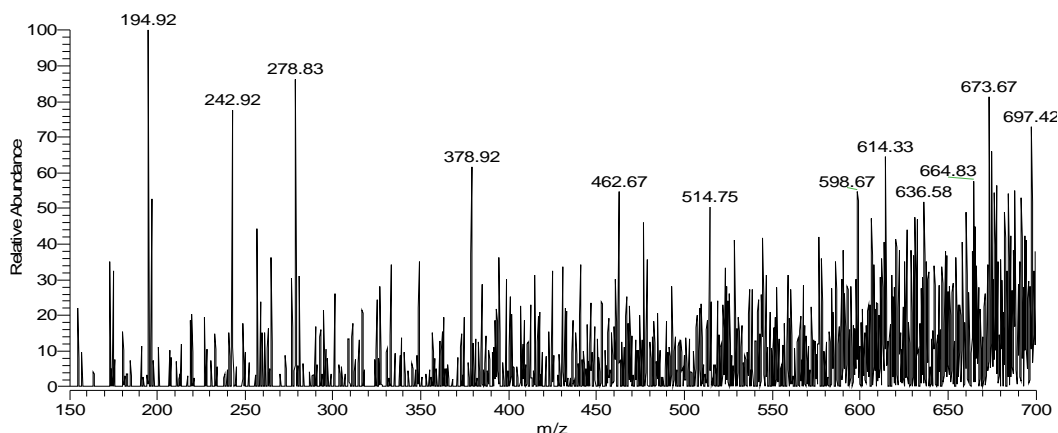


Slika 4.5-21 -ESI/IT maseni spektar uzorka nakon 6 min $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 30,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Kao što se može videti, u masenom spektru uzorka nakon 6 min tretiranog $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$ procesom prisutan je novi pik na m/z vrednosti 194,9. Naime, nakon raskidanja veze između ugljenika aromatičnog jezgra i azota, daljom oksidacijom antrahinonskog jezgra može doći do raskidanja veza između dva ugljenika u aromatičnom jezgru, pri čemu je jedan od njih iz $\text{C}=\text{O}$ veze, uz formiranje degradacionog proizvoda na m/z vrednosti 194,9 [Fanchiang i Tseng, 2009; Yao i sar., 1998; Saquib i Muneer 2002].



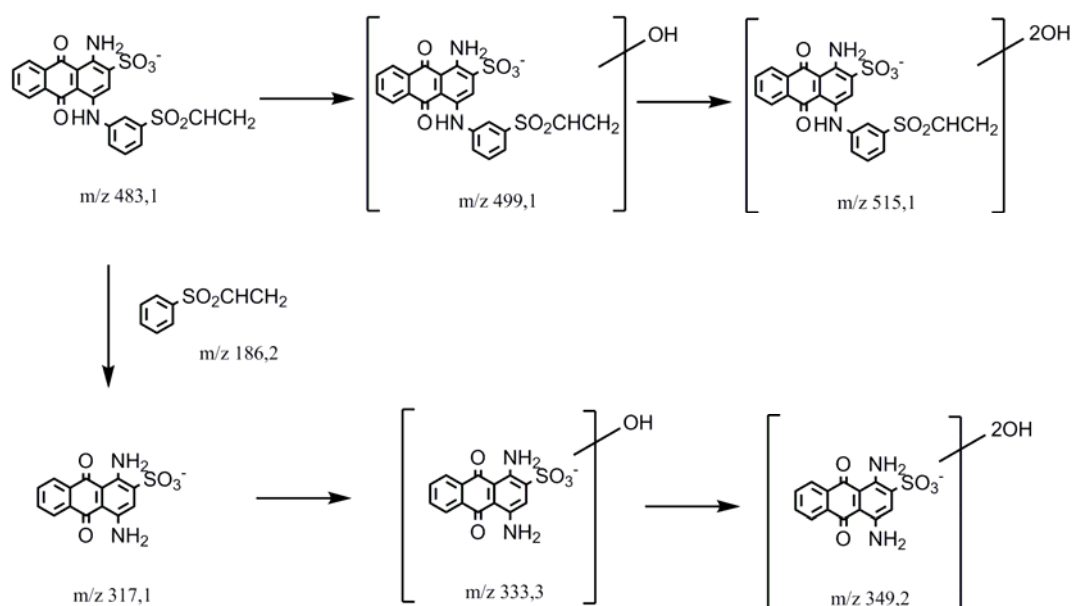
Slika 4.5-22 -ESI/IT maseni spektar uzorka nakon 2 min $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$ procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, $[\text{KBrO}_3]_0 = 30,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$



Slika 4.5-23 -ESI/IT maseni spektar uzorka nakon 6 min $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3$ procesom. $[\text{RB19}]_0 = 50,0 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{TiO}_2]_0 = 1,0 \text{ g dm}^{-3}$, $[\text{KBrO}_3]_0 = 30,0 \text{ mmol dm}^{-3}$, pH 7,0, intenzitet UV zračenja $1950 \mu\text{W cm}^{-2}$, temperatura $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$

Na prikazanim masenim spektrima uočavaju se signali na sličnim m/z vrednostima, pa se može pretpostaviti da se degradacija boje RB 19 primenjenim homogenim i heterogenim unapređenim oksidacionim procesima verovatno odvija po sličnom mehanizmu. Zbog složenosti reakcija koje se odvijaju tokom unapređenih oksidacionih procesa, teško je predvideti tačan mehanizam degradacije boje koji bi objasnio

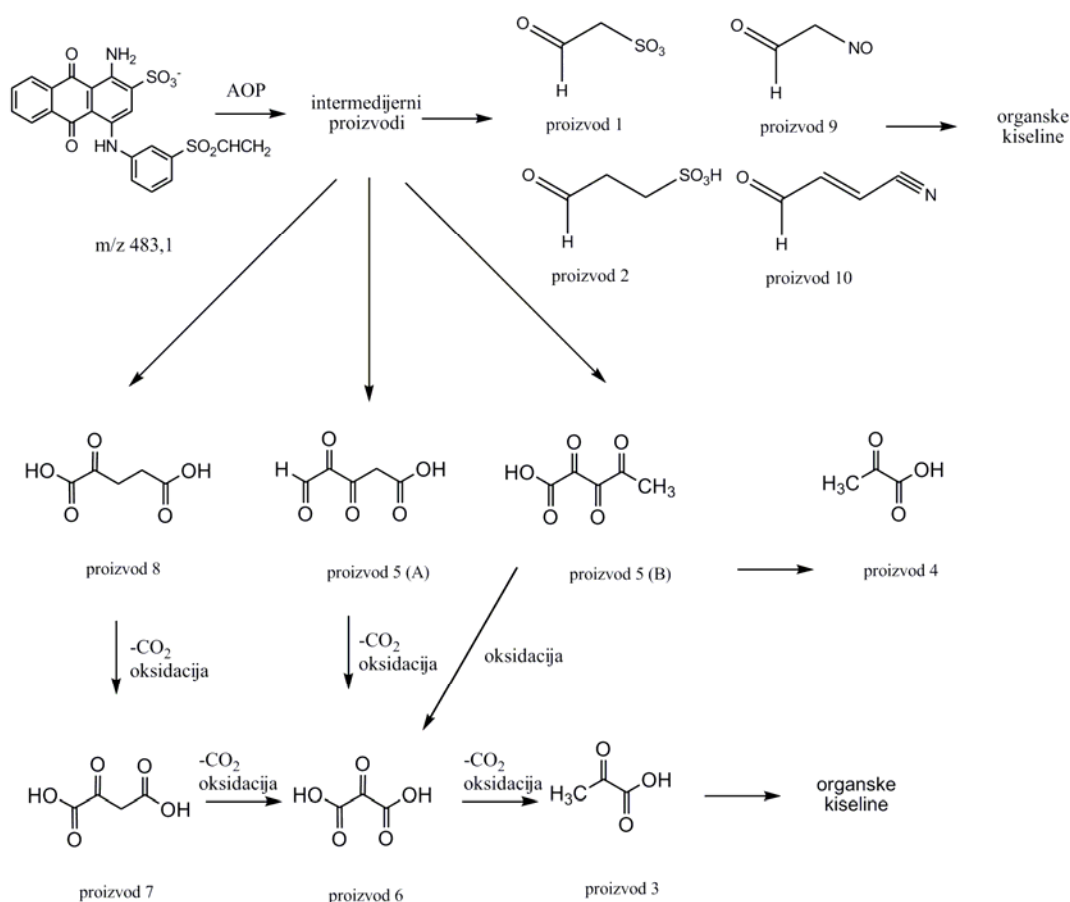
nastajanje svih intermedijarnih degradacionih proizvoda. Na osnovu struktura intermedijarnih degradacionih proizvoda identifikovanih ESI/IT tehnikom, kao i identifikovanih proizvoda mineralizacije jonskom hromatografijom, mogući mehanizam degradacije antrahinonske boje RB 19 prikazan je na slici 4.5-24. Može se zaključiti da proces degradacije antrahinonske boje RB 19 uključuje nekoliko mogućih koraka kao što su adicija $\cdot\text{OH}$ radikala na aromatično jezgro, raskidanje veze između ugljenika aromatičnog jezgra i sumpora sulfonske grupe, raskidanje veze sa azotom između antrahinonskog i benzenovog jezgra i otvaranje aromatičnih struktura.



Slika 4.5-24 Predloženi mehanizam degradacije antrahinonske tekstilne boje RB 19

Pretpostavlja se da se nakon dužih vremena tretmana mogu dobiti karbonilni proizvodi malih masa čiji je mehanizam nastajanja prikazan na slici 4.5-25 [Amorisco i sar., 2011]. Ovi proizvodi verovatno nastaju daljom oksidacijom antrahinonskog jezgra i/ili benzensulfoksidne grupe intermedijarnih proizvoda nastalih u prvim minutima tretmana unapređenim oksidacionim procesima, koja je praćena hidroksilacijom i postepenom dekarboksilacijom veoma polarnih karbonilnih jedinjenja malih masa, kao što su keto kiseline i alifatični aldehidi [Mascolo i sar., 2002]. Najverovatnije mehanizam

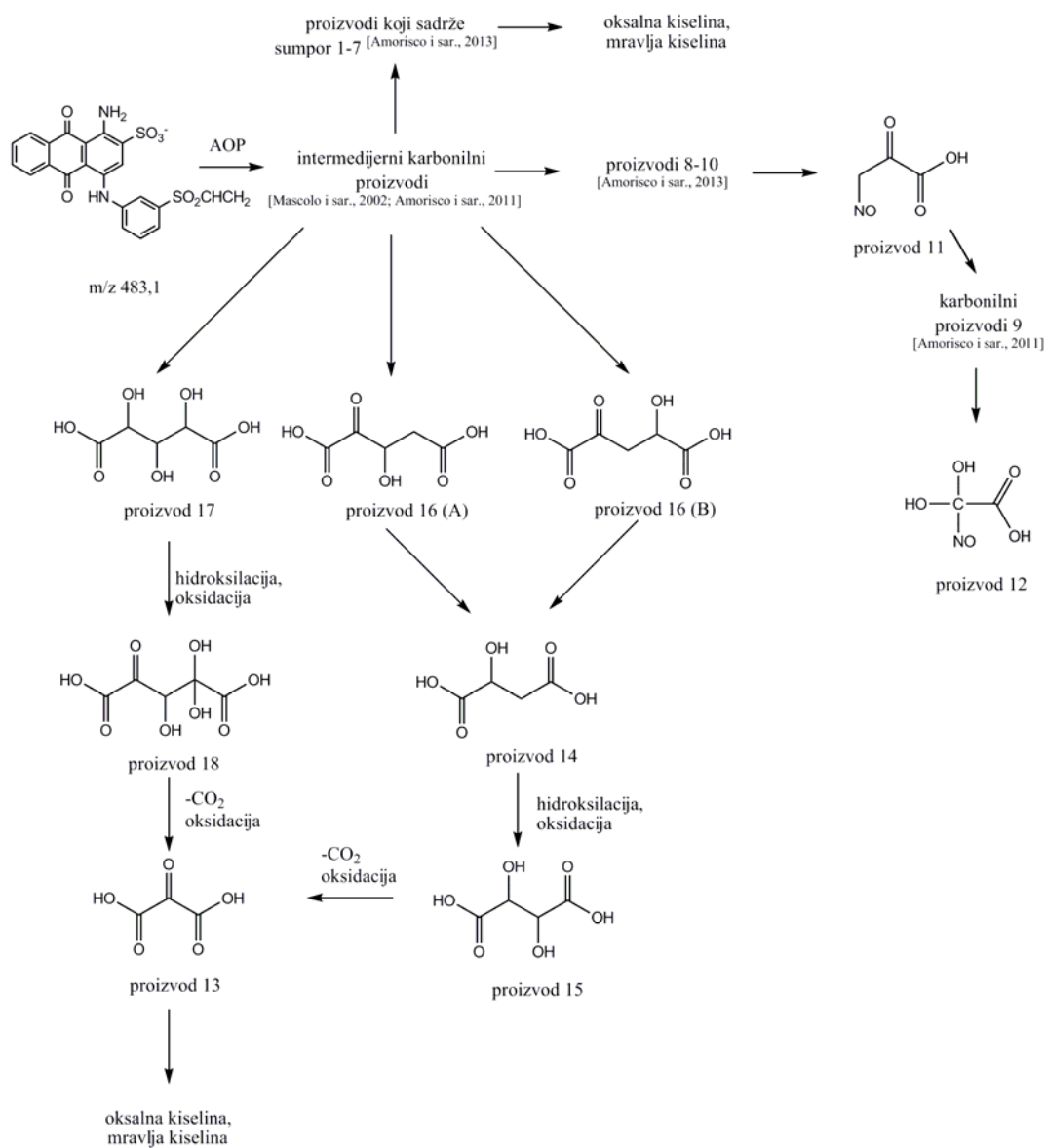
nastajanja ovih proizvoda počinje dekarboksilacijom proizvoda 5 i 8, koja je praćena oksidacijom terminalnog ugljenika nastalih proizvoda, što vodi stvaranju proizvoda 7. Proizvod 6 nastaje daljom degradacijom proizvoda 5, dekarboksilacijom i oksidacijom aldehidne i metil grupe (struktura A) ili homolitičkim cepanjem terminalne acetil grupe i daljom oksidacijom (struktura B). Dalje, cepanje veze između keto grupa u položajima 2 i 3 dovodi do stvaranja proizvoda 4. Dekarboksilacija proizvoda 6 može dalje dovesti do stvaranja proizvoda 3 [Amorisco i sar., 2011]. Iz svega navedenog može se zaključiti da su najvažniji putevi degradacije dekarboksilacijom i oksidacijom.



Slika 4.5-25 Predloženi mehanizam degradacije antrahinonske tekstilne boje RB 19 do karbonilnih proizvoda

Daljom degradacijom karbonilnih proizvoda malih masa, nakon dužeg vremena tretmana, nastaju karboksilne kiseline malih masa čiji je mehanizam nastajanja prikazan na slici 4.5-26 [Amorisco i sar., 2013]. Nakon formiranja proizvoda koji sadrže sumpor 1–7 i proizvoda 16 i 17, degradacija se nastavlja dekarboksilacijom proizvoda 16 (A) i 16 (B) koja je praćena oksidacijom terminalnog ugljenika nastalog proizvoda što vodi nastajanju proizvoda 14. Ovaj oksidacioni proces zasnovan je na homolitičkom odvajanju vodonika hidroksilnim radikalom što dovodi do stvaranja peroksi radikala, koji se transformiše u hidroperoksid. Proizvod 13 nastaje iz proizvoda 17 sličnim oksidacionim putem. Sva tri detektovana proizvoda 16 (A), 16 (B) i 17 vode stvaranju istog proizvoda 13 (2-oksomalonske kiseline). Degradacijom ove kiseline nastaju oksalna i/ili mravlja kiselina [Mascolo i sar., 2002].

Sličan, već pomenuti mehanizam koji uključuje dekarboksilaciju i oksidaciju, može se primeniti na sve proizvode koji sadrže sumpor i azot (proizvodi 1–12) u cilju objašnjenja njihove dalje degradacije. Nakon dužeg vremena tretmana kao jedan od krajnjih proizvoda degradacije može nastati proizvod 12.



Slika 4.5-26 Predloženi mehanizam degradacije antrahinonske tekstilne boje RB 19 do organskih kiselina malih masa

5. Zaključak

Na osnovu analize rezultata predstavljenih u ovoj doktorskoj disertaciji mogu se izvesti sledeći zaključci:

- antrahinonska boja RB 19 ne podleže direktnoj degradaciji pod dejstvom UV zračenja pri ispitivanim eksperimentalnim uslovima,
- analizom osnovnih radnih parametara homogenih i heterogenih unapređenih oksidacionih procesa postignuta je maksimalna efikasnost ispitivanih procesa i optimizacija njihove primene,
- kod homogenih unapređenih oksidacionih procesa rezultati uticaja inicijalne koncentracije vodonik-peroksida ukazuju na njegovo specifično aktivaciono, odnosno inhibitorno delovanje, koje zavisi od primenjene koncentracije. Optimalna inicijalna koncentracija peroksida pri kojoj se postiže maksimalna efikasnost uklanjanja supstrata je u opsegu od 20,0 do 40,0 mmol dm⁻³,
- pri optimalnim eksperimentalnim uslovima ispitivanih homogenih unapređenih oksidacionih procesa, do potpune dekolorizacije boje RB 19 dolazi u toku prvih 15 min za H₂O₂/UV i Fenton proces, a u toku prvih 6 min za foto-Fenton proces,
- eksperimenti su pokazali da je kod heterogenih unapređenih oksidacionih procesa optimalna koncentracija TiO₂ 1,0 g dm⁻³, a optimalna koncentracija elektron akceptora (H₂O₂ i KBrO₃) je 30,0 mmol dm⁻³,
- do potpune dekolorizacije boje RB 19, pri optimalnim eksperimentalnim uslovima heterogenih unapređenih oksidacionih procesa, dolazi u toku prvih 20 min za TiO₂/UV, dok je u prisustvu elektron akceptora efikasnost procesa veća i dekolorizacija je završena u toku prvih 15 min za TiO₂/UV/H₂O₂ proces, a u toku prvih 10 min za TiO₂/UV/KBrO₃ proces,
- sa povećanjem koncentracije boje RB 19 opada efikasnost degradacije kod svih ispitivanih procesa,
- efikasnost uklanjanja boje raste sa porastom intenziteta zračenja, usled porasta koncentracije generisanih [•]OH radikala,
- rezultati TOC analize pokazuju da je izabranim tretmanima postignut i značajan stepen mineralizacije ispitivanog supstrata, pri čemu je proces mineralizacije sporiji od dekolorizacije,
- degradacijom boje RB 19 nastaju sledeći neogranski anjoni kao mineralizacioni proizvodi: nitrati i sulfati, dok su od organskih anjona identifikovani acetati, formijati i oksalati,

- ispitivani organski anjoni (acetati, formijati, propanati) pokazuju specifičan uticaj na efikasnost uklanjanja boje, koji zavisi od njihove koncentracije, kao i od toga da li je karboksilna kiselina u protonovanom ili disosovanom obliku,
- prisustvo hlorida, nitrata, sulfata, dihidrogen fosfata i hidrogen fosfata pokazuju inhibitorno dejstvo na dekolozaciju antrahinonske boje RB 19, dok karbonati i bikarbonati povećavaju efikasnost ispitivanih procesa sa porastom koncentracije anjona. Ispitivani neorganski anjoni pokazuju specifičan uticaj koji zavisi od koncentracije i uključuje kompleksan slobodno radikalski mehanizam, koji ne podrazumeva samo reakcije hvatanja hidroksil radikala, već i reakcije formiranja drugih izuzetno reaktivnih vrsta,
- rezultati ESI/IT-MS analize pokazuju da antrahinonska boja zbog svoje aromatične strukture podleže reakcijama adicije $\cdot\text{OH}$ radikala na aromatično jezgro, raskidanju veze između ugljenika aromatičnog jezgra i sumpora sulfonske grupe, raskidanju veze između ugljenika aromatičnog jezgra i azota i otvaranju aromatičnih struktura. Daljom oksidacijom antrahinonskog jezgra i/ili benzensulfoksidne grupe intermedijarnih proizvoda nastalih u prvim minutima tretmana unapređenim oksidacionim procesima nastaju karbonilna jedinjenja malih masa, čijom daljom degradacijom nastaju karboksilne kiseline malih masa,
- poređenjem efikasnosti dekolozacije boje RB 19 u simuliranim otpadnim vodama iz kupatila za bojenje u odnosu na vodene rastvore same boje uočeno je smanjenje efikasnosti kod svih ispitivanih procesa u opsegu od 10 do 15%. Redosled efikasnosti dekolozacije je isti i kod rastvora boje i kod simuliranih otpadnih voda i prati sledeći niz: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{TiO}_2/\text{UV}/\text{KBrO}_3 > \text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2 > \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV} > \text{TiO}_2/\text{UV}$. Foto-Fenton proces se u oba slučaja pokazao kao najefikasniji za uklanjanje boje RB 19.

Rezultati ove doktorske disertacije pokazuju da se ispitivani homogeni i heterogeni unapređeni oksidacioni procesi mogu primeniti za uspešnu dekolozaciju, kao i značajan stepen mineralizacije organskih zagađujućih materija, kao što su antrahinonske boje.

6. Literatura

Afzal A., Drzewicz P., Martin J.W., El-din M.G., Decomposition of cyclohexanoic acid by the UV/H₂O₂ process under various conditions, *Sci. Total Environ.* 426 (2012) 387–392.

Alaton I.A., Balcioglu I.A., Bahnemann D.W., Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes, *Water Res.* 36 (2002) 1143–1154.

Alaton I.A., Teksoy S., Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity, *Dyes Pigm.* 73 (2007) 31–39.

Aleboye H., Moussa Y., Aleboye H., The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74, *Dyes Pigm.* 66 (2005) 129–134.

Aleboye H., Kasiri M., Aleboye B. H., Influence of dyeing auxiliaries on AB74 dye degradation by UV/H₂O₂ process, *J. Environ. Manage.* 113 (2012) 426–431.

Aleboye H., Olya M.E., Aleboye H., Electrical energy determination for an azo dye decolorization and mineralization by UV/H₂O₂ advanced oxidation process, *Chem. Eng. J.* 137 (2008) 518–524.

Al Hamed F.H., Rauf M.A., Ashraf S.S., Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂, *Desalination* 239 (2009) 159–166.

Amorisco A., Locaputo V., Mascolo G., Characterization of carbonyl by-products during Uniblue-A ozonation by liquid chromatography/hybrid quadrupole time-of-flight/mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 25 (2011) 1801–1811.

Amorisco A., Locaputo V., Pastore C., Mascolo G., Identification of low molecular weight organic acids by ion chromatography/hybrid quadrupole time-of-flight mass spectrometry during Uniblue-A ozonation, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 27 (2013) 187–199.

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today* 53 (1999) 51–59.

Armagan B., Ozdemir O., Turan M., Celik M.S., Adsorption of negatively charged azo dyes onto surfactant-modified sepiolite, *J. Environ. Eng.* 129 (2003) 709–715.

Arslan I., Balcioglu I.A., Tuhkanen T., Bahnemann D., H₂O₂/UV-C and Fe²⁺/H₂O₂/UV-C versus TiO₂/UV-A treatment for reactive dye wastewater, *J. Environ. Eng.* 126 (2000) 903–911.

Arslan I., Balcioglu I.A., Bahnemann D.W., Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes, *Dyes Pigm.* 47 (2000) 207–218.

Badawy M.I., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A., Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater, *Desalination* 194 (2006) 166–175.

Banerjee S., Pillai S.C., Falaras P., O'Shea K.E., Byrne J.A., Dionysiou D.D., New Insights into the Mechanism of Visible Light Photocatalysis, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 2543–2554.

Behnajady M.A., Modirshahla N., Shokri M., Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, *Chemosphere* 55 (2004) 129–134.

Behnajady M.A., Modirshahla N., Shokri M., Vahid B., Design equation with mathematical kinetic modeling for photooxidative degradation of C.I. Acid Orange 7 in an annular continuous flow photoreactor, *J. Hazard. Mater.* 165 (2009) 168–173.

Beltran F.J., Gonzalez M., Gonzalez J.F., Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide or UV radiation, *Water Res.* 31 (10) (1997) 2405–2414.

Bolton J.R., Bircher K.G., Tumas W., Tolman C.A., Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation technologies for both electric- and solar-driven systems, *Pure Appl. Chem.*, 73 (4) (2001) 627–637.

Boye B., Dieng M.M., Brillas E., Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 3030–3035.

Brezonik P.L., Fulkerson-Brekken J., Nitrate-induced photolysis in natural waters: controls on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3004–3010.

Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Critical review of rate constants of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (AOH/AO⁻) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) 513–886.

Canonica S., Kohn T., Mac M., Real F.J., Wirz J., Von Gunten U., Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 9182–9188.

- Carneiro P.A., Osugi M.E., Sene J.J., Anderson M.A., Zanoni M.V.B., Evaluation of color removal and degradation of a reactive textile azo dye on nanoporous TiO₂ thin film electrodes, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 3807–3820.
- Chang I.Y., Miller I.K., Photostability of Anthraquinone and Azo Dyes in N-Ethylacetamide (Nylon Model), *J. Soc. Dyers Colour.* 102 (2) (1986) 46–53.
- Chen T.Y., Kao C.M., Hong A., Lin C.E., Liang S.H., Application of ozone on the decolourisation of reactive dyes – Orange-13 and Blue-19, *Desalination* 249 (2009) 1238–1242.
- Colonna G.M., Caronna T., Marcandalli B., Oxidative degradation of dyes by ultraviolet radiation in presence of hydrogen peroxide, *Dyes Pigm.* 41 (1999) 211–220.
- Cope V.W., Chen S.N., Hoffman M.Z., Intermediates in the photochemistry of carbonato-amine complexes of cobalt(III). CO₃^{•-} radicals and the aquocarbonato complex, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3116–3121.
- Criquet J., Vel Leitner N.K., Degradation of acetic acid with sulfate radical generated by persulfate ions photolysis, *Chemosphere* 77 (2009) 194–200.
- Dalmacija B., Agbaba J., Klačnja M., *Dezinfekcija vode*, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Srbija, 2005.
- Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M.A., Photooxidative degradation of Acid Red 27 in tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products, *J. Hazard. Mater. B* 118 (2005) 155–160.
- Daneshvar N., Behnajady M.A., Asghar Y.Z., Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: Influence of operational parameters and reaction mechanism, *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 275–279.
- Diebold U., The surface science of titanium dioxide, *Surf. Sci. Rep.* 48 (2003) 53–229.
- Dorfman L.M., Adams G.E., Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions, National Standard Reference Data System, 1973.
- Epolito W.J., Lee Y.H., Bottomley L.A., Pavlostathis S.G., Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4. *Dyes Pigm.* 67 (2005) 35–46.
- Fachiang J.-M., Tseng D.-H., Degradation of anthraquinone dye Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation, *Chemosphere* 77 (2009) 214–221.
- Fan C., Tsui L., Liao M.C., Parathion degradation and its intermediate formation by Fenton process in neutral environment, *Chemosphere* 82 (2011) 229–236.

- Galindo C., Kalt A., UV – H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study, *Dyes Pigm.* 40 (1998) 27–35.
- Galindo C., Jacques P., Kalt A., Photooxidation of phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations, *Chemosphere* 45 (2001) 997–1005.
- Ghodbane H., Hamdaoui O., Decolorization of antraquinonic dye C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 226–231.
- Gratzel C.K., Jirousek M., Gratzel M., Decomposition of organophosphorus compounds on photoactivated TiO₂ surfaces, *J. Mol. Catal.* 60 (1990) 375–387.
- Grebel J.E., Pignatello J.J., Mitch W.A., Effect of halide ions and carbonates on degradation by hydroxyl radical-based advanced oxidation processes in saline waters, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 6822–6828.
- Gunten U., Oliveras Y., Advanced oxidation of bromide-containing waters: bromated formation mechanisms, *Environ. Sci. Technol.* 17 (1999) 63–70.
- Haag W.R., Holgne J., Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate, *Environ. Sci. Technol.* 17 (1983) 261–267.
- Holcapek M., Volna K., Vanerkova D., Effects of functional groups on the fragmentation of dyes in electrospray and atmospheric pressure chemical ionization mass spectra, *Dyes Pigm.* 75 (1) (2007) 156–165.
- Holcapek M., Jirasko R., Lisa M., Basic rules for the interpretation of atmospheric pressure ionization mass spectra of small molecules, *J. Chromatogr. A* 1217 (25) (2010) 3908–3921.
- Hong Z., Farooq A., Barbour E.A., Davidson D.F., Hanson R.K., Hydrogen peroxide decomposition rate: a shock tube study using tunable laser absorption of H₂O near 2.5 μ m, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 12919–12925.
- Huang Y.H., Huang Y.F., Huang C.I., Chen C.Y., Efficient decolorization of azo dye Reactive Black B involving aromatic fragment degradation in buffered Co^{2+/}PMS oxidative processes with a ppb level dosage of Co²⁺ - catalyst, *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 1110–1118.
- Jaysona G.G., Parsons B.J., Swallow A.J., Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 69 (1973) 1597–1607.

- Jiang P.Y., Katsumura Y., Nagaishi R., Domae M., Ishikawa K., Ishigure K., Yoshida Y., Pulse radiolysis study of concentrated sulfuric acid solutions, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (12) (1992) 1653–1658.
- Kalsoom U., Ashraf S.S., Meetani M.A., Rauf M.A., Bhatti H.N., Degradation and kinetics of H₂O₂ assisted photochemical oxidation of Remazol Turquoise Blue, *Chem. Eng. J.* 200–202 (2012) 373–379.
- Kampyly V., Phillips D.A.S., Renfrew A.H.M., Reactive dyes containing a 4-m carboxypyridinium-1,3,5- triazine-2-oxide reactive group: exhaust dyeing of cotton under alkaline and neutral fixation conditions, *Dyes Pigm.* 61 (2004) 165–175.
- Konstantinou I.K., Albanis T.A., TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review, *Appl. Catal. B* 49 (2004) 1–14.
- Kunz A., Mansilla H., Duran N., A degradation and toxicity study of three textile reactive dyes by ozone, *Environ. Technol.* 23 (2002) 911–918.
- Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M., The study of effect of variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II, *Dyes Pigm.* 54 (2002) 67–78.
- Lergini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- Li S.X., Wei D., Mak N.K., Cai Z.W., Xu X.R., Li H.B., Jiang Y., Degradation of diphenylamine by persulfate: performance optimization, kinetics and mechanism, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 26–31.
- Linsebigler A.L., Lu G., Yates Jr. J.T., Photocatalysis on TiO₂ surfaces: principles, mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735–758.
- Liu R., Chiu H.M., Shiau C.-S., Yeh R.Y.-L., Hung Y.-T., Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes Pigm.* 73 (2007) 1–6.
- Lizama C., Freer J., Baeza J., Mansilla H., Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions, *Catal. Today* 76 (2002) 235–246.
- Lopez-Grimau V., Gutierrez M.C., Decolourisation of simulated reactive dyebath effluents by electrochemical oxidation assisted by UV light, *Chemosphere* 62 (2006) 106–112.
- Lucas M.S., Peres J.A., Decolorization of the azo dye reactive black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes Pigm.* 71 (2006) 236–244.

- Lv L., Wang Y., Wei M., Cheng J., Bromide ion removal from contaminated water by calcined and uncalcined MgAl-CO₃ layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 1130–1137.
- Mack J., Bolton J.R., Photochemistry of nitrate and nitrite in aqueous solution: a review, *J. Photochem. Photobiol. A* 128 (1999) 1–13.
- Malik P.K., Sanyal S.K., Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process, *Sep. Purif. Technol.* 36 (2004) 167–175.
- Martin S.T., Lee A.T., Hoffmann M.R., Chemical mechanism of inorganic oxidants in the TiO₂/UV process - increased rates of degradation of chlorinated hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2567-2573.
- Martire D.O., Rosso J.A., Bertolotti S., Le Roux G.C., Braun A.M., Gonzalez M.C., Kinetic Study of the Reactions of Chlorine Atoms and Cl₂^{•-} Radical Anions in Aqueous Solutions. II. Toluene, Benzoic Acid, and Chlorobenzene, *J. Phys. Chem. A* 105 (2001) 5385–5392.
- Maruthamuthu P., Neta P., Phosphate radicals. Spectra, acid-base equilibria, and reactions with inorganic compounds, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 710–713.
- Mascolo G., Lopez A., Bozzi A., Tiravanti G., By-products formation during the ozonation of the Reactive DyeUniblue-A, *Ozone Sci. Eng.* 24 (2002) 439–446.
- Mazellier P., Busset C., Delmont A., De Laat J., A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution, *Water Res.* 41 (2007) 4585–4594.
- Mijin D., Zlatić D., Ušćumlić G., Jovančić P., Uticaj rastvarača na fotodegradaciju sintetičke boje Reactive Orange 16 pomoću simulirane sunčeve svetlosti, *Hem. Ind.* 62 (5) (2008) 275–281.
- Milosavljević S.M., Strukturne metode instrumentalne analize, Hemijski fakultet, Beograd, Srbija, 1994.
- Modirshahla N., Behnajady M.A., Rahbarfam R., Hassani A., Effects of Operational Parameters on Decolorization of C. I. Acid Red 88 by UV/H₂O₂ Process: Evaluation of Electrical Energy Consumption, *Clean – Soil, Air, Water* 40 (3) (2012) 298–302.
- Muruganandham M., Swaminathan M., Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV–H₂O₂ process, *Dyes Pigm.* 62 (2004) 269–275.
- Muruganandham M., Swaminathan M., TiO₂–UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater. B* 135 (2006) 78–86.

- Neta P., Huie R.E., Ross A.B., Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (3) (1988) 1027–1284.
- Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., De Heyder B., Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge, *J. Hazard. Mater. B* 98 (2003) 91–106.
- Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Itaya A., Plaidy O., Kinetics of Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over Anatase TiO₂ Powder, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58 (1985) 2023–2028.
- Padmavathy S., Sandhya S., Swaminathan K., Subrahmanyam Y.V., Chakrabarti T., Kaul S.N., Aerobic decolorization of reactive azo dyes in presence of various cosubstrates, *Chem. Biochem. Eng. Q* 17 (2003) 147–151.
- Parsons S., *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater treatment*, IWA Publishing, UK, 2004.
- Pichat P., Guillard C., Amalric L., Renard A., Plaidy O., Assessment of the importance of the role of H₂O₂ and O₂^{•-} in the photocatalytic degradation of 1,2-dimethoxybenzene, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 38 (1995) 391–399.
- Pignatello J.J., Dark and photoassisted Fe³⁺-catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26 (5) (1992) 944–951.
- Poulios I., Tsachpinis I., Photodegradation of the textile dye reactive Black 5 in the presence of semiconducting oxides, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 349–357.
- Radojković-Veličković M., Miljin D., *Organske boje i pigmenti*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija, 2001.
- Rao Y.F., Chu W., Degradation of linuron by UV, ozonation, and UV/O₃ processes – Effect of anions and reaction mechanism, *J. Hazard. Mater.* 180(2010) 514–523.
- Rezaee A., Ghaneian M.T., Hashemian S.J., Moussavi G., Khavanin A., Ghanizadeh G., Decolorization of Reactive Blue 19 from Textile Wastewater by UV/H₂O₂ Process, *J. Applied Sci.* 8 (6) (2008) 1108–1112.
- Riga A., Soutsas K., Ntampeglitis K., Karayannis V., Papapolymerou G., Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-ex1 dyes: comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes, *Desalination* 211 (2007) 72–86.
- Rodrigues-Silva C., Maniero M.G., Rath S., Guimaraes J.R., Degradation of flumequine by the Fenton and photo-Fenton processes: Evaluation of residual antimicrobial activity, *Sci. Total Environ.* 445–446 (2013) 337–346.

- Sanchez L., Peral J., Domenech X., Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation, *Appl. Catal. B: Environ.* 19 (1998) 59–65.
- Saquib M., Muneer M., Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source, *Dyes Pigm.* 53 (2002) 237–249.
- Scheded K., Rasmussen O.L., Fricke H., Rate constants of $\cdot\text{OH}$ with $\text{HO}_2\cdot$, $\text{O}_2\cdot^-$ and H_2O_2^+ from hydrogen peroxide formation in pulse-irradiated oxygenated water, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 626–631.
- Shore J., *Cellulosics Dyeing*, Society of Dyers and Colorists, Alden Press, Oxford, 1995.
- Sokmen M., Ozkan A., Decolourising textile wastewater with modified titania: the effect of inorganic anions on the photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol.* 174 (2002) 77–81.
- Song S., Yao J., He Z., Qiu J., Chen J., Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* 152 (2008) 204–210.
- Stylidi M., Kondarides D.I., Verykios X.E., Visible light/induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO_2 suspensions, *Appl. Catal. B* 47 (2004) 189–201.
- Sun J.H., Li X.Y., Feng J.L., Tian X.K., Oxone/ Co^{2+} oxidation as an advanced oxidation process: Comparison with traditional Fenton oxidation for treatment of landfill leachate, *Water Res.* 43 (2009) 4363–4369.
- Tamimi M., Qourzal S., Barka N., Assabbane A., Ait-Ichou Y., Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 103–108.
- Walling C., Goosen A., Mechanism of the ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide. Effect of organic substrates, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2987–2991.
- Wang S., A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolourisation of wastewater, *Dyes Pigm.* (2008) 76 33–50.
- Wang Z., Yuan R., Guo Y., Xu L., Liu J., Effects of chloride ions on bleaching of azo dyes by Co^{2+} oxone reagent: Kinetic Analysis, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 1083–1087.

Wei L., Shifu C., Wei Z., Sujuan Z., Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 154–160.

Yao J.J., Huang Z.H., Masten S.J., The ozonation of benz[*a*]anthracene: Pathway and product identification, *Water Res.* 32 (1998) 3235–3244.

Zepp R.G., Hoigne J., Bader H., Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water, *Environ. Sci. Technol.* 21 (1987) 443–450.

Zhang H., Duan L., Zhang Y., Wu F., The use of ultrasound to enhance the decolorization of the C.I. Acid Orange 7 by zero-valent iron, *Dyes Pigm.* 65 (2005) 39–43.

Zhiqiao H., Lili L., Shuang S., Min X., Lejin X., Haiping Y., Jianmeng C., Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism, *Sep. Purif. Technol.* 62 (2008) 376–381.

Zolinger H., *Color chemistry, Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, Wiley, Germany, 2003.

7. Biografija sa bibliografijom

BIOGRAFIJA

Kandidat Miljana Radović završila je osnovnu školu i gimnaziju u Nišu. Studije hemije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu upisala je 2003. godine. Diplomirala je 2008. godine sa prosečnom ocenom 8.77 odbranivši diplomski rad pod nazivom „Uticaj intenziteta zračenja, koncentracije boje i koncentracije karbonata na razgradnju tekstilne boje Reactive Orange 16 sistemom UV/H₂O₂“ na katedri za Primenjenu i industrijsku hemiju i stekla zvanje diplomirani profesor hemije. Doktorske studije hemije upisala je školske 2008/09. godine na Prirodno-matematičkom fakultetu u Nišu, i položila sve planom i programom predviđene ispite sa prosečnom ocenom 9.88.

Miljana Radović je u periodu od aprila 2010. godine do februara 2011. godine bila angažovana kao stipendista na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj TR19035, pod nazivom „Razvoj formulacija i tehnologija nove generacije antiseptika prirodnog porekla“ (NIO realizator Tehnološki fakultet Leskovac, rukovodilac prof. dr Goran Nikolić). Od februara 2011. godine angažovana je kao istraživač na projektu Ministarstva prosvete i nauke TR34008, pod nazivom „Razvoj i karakterizacija novog biosorbenta za prečišćavanje prirodnih i otpadnih voda“ (NIO realizator PMF Niš, rukovodilac prof. dr Aleksandar Bojić).

Od 2008. godine učestuje u organizaciji škola Masene spektrometrije koje se organizuju u okviru saradnje Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu i Univerziteta „Pjer i Marija Kiri“ iz Pariza. Učestvovala je u realizaciji Programa pod nazivom „Čovekova okolina pod lupom hemije“ (NIO realizator PMF Niš, rukovodilac prof. dr Aleksandar Bojić) u okviru „Programa podsticanja i popularizacije nauke“ Centra za promociju nauke R. Srbije, kao i Projekata u okviru Programa „Partnerstvo za obrazovanje i razvoj zajednice“, PECD, koji sprovodi Organizacija „1000 mladih lidera Srbije“ pod pokroviteljstvom Philip Morris Operations a.d.: „Ekomonitoring Niša 2011-2012“ i „Razvoj Hemijsko-ekološkog centra grada Niša“.

Od školske 2010/11. godine angažovana je za izvođenje praktične nastave na predmetima Katedre za Primenjenu i industrijsku hemiju, na Departmanu za hemiju.

Član je Srpskog hemijskog društva.

BIBLIOGRAFIJA**Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M₂₁)**

Maja N. Stanković, Nenad S. Krstić, Ian J. Slipper, Jelena Z. Mitrović, **Miljana D. Radović**, Danijela V. Bojić, Aleksandar Lj. Bojić (2013) Chemically modified *Lagenaria vulgaris* as an biosorbent for the removal of Cu(II) from water, Australian Journal of Chemistry, 66(2), 227–236.

Rad u međunarodnom časopisu (M₂₂)

Miloš Kostić, **Miljana Radović**, Jelena Mitrović, Milan Antonijević, Danijela Bojić, Milica Petrović, Aleksandar Bojić (2013) Using xanthated *Lagenaria vulgaris* shell biosorbent for removal of Pb(II) ions from wastewater, Journal of the Iranian Chemical Society, 11, 565–578.

Rad u međunarodnom časopisu (M₂₃)

Miljana D. Radović, Jelena Z. Mitrović, Miloš M. Kostić, Danijela V. Bojić, Milica M. Petrović, Slobodan M. Najdanović, Aleksandar Lj. Bojić (2014) Comparison of ultraviolet radiation/hydrogen peroxide, fenton and photo-fenton processes for the decolorization of reactive dyes, Hemijska industrija, DOI:10.2298/HEMIND140905088R

Miljana D. Radović, Jelena Z. Mitrović, Danijela V. Bojić, Milan D. Antonijević, Miloš M. Kostić, Rada M. Baošić, Aleksandar Lj. Bojić (2014) Effects of system parameters and inorganic salts on the photodecolourisation of textile dye Reactive Blue 19 by UV/H₂O₂ process, Water SA, 40 (3) 571–578.

Milica M. Petrović, **Miljana D. Radović**, Miloš M. Kostić, Jelena Z. Mitrović, Danijela V. Bojić, Aleksandra R. Zarubica, Aleksandar Lj. Bojić (2014) A novel biosorbent *Lagenaria vulgaris* shell – ZrO₂ for the removal of textile dye from water, Water Environment Research, DOI:10.2175/WERD1400068.1

Jelena Z. Mitrović, **Miljana D. Radović**, Tatjana D. Anđelković, Danijela V. Bojić, Aleksandar Lj. Bojić (2014) Identification of intermediates and ecotoxicity assessment during the UV/H₂O₂ oxidation of azo dye Reactive Orange 16, Journal of environmental

science and health, part A toxic/hazardous substance & environmental engineering, 49, 491–502.

Milica M. Petrović, Jelena Z. Mitrović, **Miljana D. Radović**, Miloš M. Kostić, Aleksandar Lj. Bojić (2014) Preparation and Characterization of a New Stainless Steel/Bi₂O₃ Anode and Its Dyes Degradation Ability, The Canadian Journal of Chemical Engineering, 92 (6) 1000–1007.

Milica M. Petrović, Jelena Z. Mitrović, **Miljana D. Radović**, Danijela V. Bojić, Miloš M. Kostić, Radomir B. Ljupković, Aleksandar Lj. Bojić (2013) Synthesis of Bismuth (III) oxide films based anodes for electrochemical degradation of Reactive Blue 19 and Crystal Violet, Hemijska industrija, 68(5), 585–595.

Bojić D., Randelović M., Zarubica A., Mitrović J., **Radović M.**, Purenović M., Bojić A. (2013) Comparison of new biosorbents based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell, Desalination and Water Treatment, 51, 6871–6881.

Miloš M. Kostić, **Miljana D. Radović**, Jelena Z. Mitrović, Danijela V. Bojić, Dragan D. Milenković, Aleksandar Lj. Bojić (2013) Application of new biosorbent based on chemically modified *Lagenaria vulgaris* shell for the removal of copper(II) from aqueous solutions: effects of operational parameters, Hemijska industrija, 67, 559–567.

Dragana-Linda Mitić-Stojanović, Danijela Bojić, Jelena Mitrović, Tatjana Andjelković, **Miljana Radović**, Aleksandar Lj. Bojić (2012) Equilibrium and kinetic studies of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) sorption by *Lagenaria vulgaris* shell, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 18, 563–572.

Miljana Radović, Jelena Z. Mitrović, Danijela V. Bojić, Miloš M. Kostić, Radomir B. Ljupković, Tatjana D. Anđelković, Aleksandar Lj. Bojić (2012) Uticaj parametara procesa UV zračenje/vodonik-peroksid na dekolizaciju antrahinonske tekstilne boje, Hemijska industrija, 66(4), 479–486.

Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Danijela Bojić, Tatjana Anđelković, Milovan Purenović, Aleksandar Bojić (2011) Decolorization of textile azo dye Reactive Orange 16 with UV/H₂O₂ process, Journal of the Serbian Chemical Society, 77(4), 465–481.

Rad u časopisu nacionalnog značaja (M₅₂)

Mitrović J., **Radović M.**, Bojić A., Anđelković T. (2009) Uticaj acetata na efikasnost degradacije azo boje Reactive Orange 16 UV/H₂O₂ procesom, Kvalitet voda, 7, 69–72.

Rad u naučnom časopisu (M₅₃)

Radomir Ljupković, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Dragana-Linda Mitić-Stojanović, Aleksandar Lj. Bojić (2011) Removal Cu(II) ions from water using sulphuric acid treated *Lagenaria vulgaris* shell (Cucurbitaceae), *Biologica Nyssana*, 2(2), 01–05.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M₃₃)

Miloš Kostić, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Radomir Ljupković, Nenad Krstić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Biosorption of Pb(II) ions using xanthated lagenaria vulgaris shell, International science conference “Reporting for sustainability”, Crna Gora, 07–10. Maj, 355-358.

Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Milica Petrović, Maja Stanković, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Decolorization of reactive orange 4 using UV/H₂O₂ oxidation technology, International science conference “Reporting for sustainability”, Crna Gora, 07–10. Maj, 365-368.

M. N. Stanković, N. S. Krstić, J. Z. Mitrović, **M. D. Radović**, M. M. Kostić, R. S. Nikolić, A. Lj. Bojić (2013) New method of chemical modification of *Lagenaria Vulgaris* biosorbent for improvement of sorption capacity, III International congress: “Engineering, environment and materials in processing industry”, Jahorina, Bosna i Hercegovina, 04–06. Oktobar, 124-127.

M. M. Petrović, J. Z. Mitrović, **M. D. Radović**, D. V. Bojić, R. B. Ljupković, A. Lj. Bojić (2012) Electrochemical degradation of Crystal Violet on Bi₂O₃ anodes, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 24–28 September, Proceedings, 315–317.

M. M. Kostić, **M. D. Radović**, J. Z. Mitrović, D. V. Bojić, D. Milenković, T. D. Anđelković, A. Lj. Bojić (2012) Biosorption of Cu(II) on xanthated *Lagenaria vulgaris* shell, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 24–28 September, Proceedings, 624–626.

M. N. Stanković, N. S. Krstić, R. S. Nikolić, D. V. Bojić, J. Z. Mitrović, **M. D. Radović**, A. Lj. Bojić (2012) Removal of Cu(II) from water using methyl-sulfonated *Lagenaria vulgaris* shell, 11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, 24–28 September, Proceedings, 627–629.

M. Radović, J. Mitrović, T. Anđelković, D. Bojić and A. Lj. Bojić (2011) Decolorization of textile dye reactive blue 19 in water by UV/H₂O₂ process, *12th International Conference on Environmental Science and Technology (CEST2011)*, 8–10 September, Rhodes island, Greece, Proceedings, 1547–1553.

J. Mitrović, **M. Radović**, T. Anđelković, M. Purenović and A. Bojić (2010) Decolourisation of textile azo dye Reactive orange 16 with UV/H₂O₂ system: effect of pH, *10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry*, Belgrade, Serbia, 21–24 September, Proceedings, 185–187.

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M₃₄)

Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Milica Petrović, Aleksandar Bojić (2013) A comparative study on degradation textile reactive dye by advanced oxidation processes, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem, Vršac, Srbija, 21 - 24. maj, 332-333.

Milica Petrović, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Effect of current density and H₂O₂ concentration on electrochemical decolorization of dye crystalviolet at Ti/Bi₂O₃ anode, 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem, Vršac, Srbija, 21 - 24. maj, 356-357.

Milica Petrović, Branko Matović, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Miloš Kostić, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Electrochemical decolorization of reactive orange 16 dye at Ti/Bi₂O₃ anode, 4th Regional symposium on electrochemistry: South east Europe, Ljubljana, Slovenija, 26–30. maja,

Maja Stanković, Nenad Krstić, Jelena Mitrović, Ružica Nikolić, **Miljana Radović**, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Ultrasound effect on adsorption of Cu(II) on methyl-sulfonated Lagenaria vulgaris shell, 15th JCF Fruhjahrssymposium, Berlin, Nemačka, 6–9. mart, 103.

J. Mitrović, **M. Radović**, T. Anđelković, D. Bojić, B. Kocić, A. Bojić (2011) Identification of early step UV/H₂O₂ degradation intermediates of anthraquinone dye Reactive Blue 19 by direct introduction electrospray ionisation mass spectrometry, *European Conference on Analytical Chemistry (EUROanalysis2011)*, 11–15. September, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, MS13.

J. Mitrović, **M. Radović**, D. Bojić, D. Milenković, B. Kocić, A. Bojić (2011) Degradation of herbicide clomazone by UV/H₂O₂ process, *European Conference on Analytical Chemistry (EUROanalysis2011)*, 11–15. September, Belgrade, Serbia, Book of Abstracts, MS14.

I. Kostic, T. Andjelkovic, R. Nikolic, M. Purenovic, A. Bojic, D. Andjelkovic, **M. Radovic** (2011) Stability of Cu(II) and Pb(II) salicylate complexes determined by modified Schubert's method, *25th International Meeting on Organic Geochemistry (IMOG 2011)*, 18–23 September, Interlaken, Switzerland, Book of Abstracts p. 292.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M₆₃)

Nena Velinov, Milica Petrović, Slobodan Najdanović, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2014) Removal of Cr(VI) from water by *Lagenaria vulgaris* shell-ZrO₂ biosorbent, *51st Meeting of Serbian Chemical Society*, Niš, Serbia, 5–7 Jun, Proceedings, 63–66.

Miljana Radović, Jelena Mitrović, Miloš Kostić, Milica Petrović, Tatjana Anđelković, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2014) Effect of system parameters on decolorization of Reactive Orange 4 dye: comparison of Fenton and photo-Fenton processes, *51st Meeting of Serbian Chemical Society*, Niš, Serbia, 5–7 Jun, Proceedings, 20–23.

Nena Velinov, Slobodan Najdanović, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Danijela Bojić i Aleksandar Bojić, (2012) Uticaj nižih karboksilnih kiselina na degradaciju tekstilne boje UV/H₂O₂ procesom, "VODA 2012", 41. godišnja konferencija o aktuelnim problemima korišćenja i zaštite voda, Divčibare, Srbija, 5–7. jun, 327–332.

Miljana D. Radović, Jelena Z. Mitrović, Ivana S. Kostić, Danijela V. Bojić, Branislava D. Kocić, Aleksandar Lj. Bojić (2011) Decolorization of textile dye Reactive Blue 19 with UV/H₂O₂ process, *49th Serbian Chemical Society Meeting*, Kragujevac, Serbia, 13–14 May, Proceedings, 115–117.

M. Radovic, J. Mitrovic, M. Purenovic, T. Andjelkovic, D. Bojic, A. Lj. Bojic (2011) Effect of acetates on degradation of textile dye Reactive blue 19 by ultraviolet light/hydrogen peroxide process, *9th Symposium "Novel technologies and economic development"* (with international participation), 21–22. October, Leskovac, Serbia, Book of Papers, 20, 31–35. UDK 535.662:543.4

M. Kostic, **M. Radovic**, D-L. Mitic-Stojanovic, M. Purenovic, D. Bojic, A. Bojic, (2011) The application of *Lagenarie Vulgaris* biomass xanthate for the adsorption of

copper(II) from aqueous solutions, 9th symposium "Novel technologies and economic development" with international participation, 21–22. October, Leskovac, Serbia, Book of abstracts p. 168, Book of papers 20 p. 95–100. UDK 543.2:547.815+546.56

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M₆₄)

Miloš Kostić, Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Radomir Ljupković, Maja Stanković, Danijela Bojić, Aleksandar Bojić (2013) Biosorption of Cr(III) ions by xanthated Lagenaria Vulgaris shell, 10th Symposium "Novel technologies and economic development", Leskovac, Srbija, 22-23. oktobar, 152.

Jelena Mitrović, **Miljana Radović**, Danijela Bojić, Milica Petrović, Dragan Milenković, Tatjana Anđelković, Aleksandar Lj. Bojić (2012) Metamizole degradation in aqueous solution by UV/H₂O₂ process, 50th Serbian Chemical Society Meeting, Belgrade, Serbia, 14–15 June, Book of Abstracts, 93

M. Radović, J. Mitrović, A. Bojić, T. Anđelković (2009) Effect of radiation intensity, dye concentration and concentration of carbonates on degradation of textile dye Reactive Orange 16 by UV/H₂O₂ process, 8th symposium "Novel technologies and economic development", Leskovac, Serbia, 23–24 October, Book of Abstracts, 109.



Универзитет у Нишу

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

Примена хомогених и хетерогених унапређених оксидационих процеса за деградацију

текстилне антрахинонске боје

која је одбрањена на Природно-математичком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао/ла на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, _____

Аутор дисертације: Миљана Радовић

Потпис аутора дисертације:



Универзитет у Нишу

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Име и презиме аутора: Миљана Радовић

Наслов дисертације: Примена хомогених и хетерогених унапређених оксидационих процеса за деградацију текстилне антрахинонске боје

Ментор: Проф. др Александар Бојић

Изјављујем да је штампани облик моје докторске дисертације истоветан електронском облику, који сам предао/ла за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**.

У Нишу, _____

Потпис аутора дисертације:



Универзитет у Нишу

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да, у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

Примена хомогених и хетерогених унапређених оксидационих процеса за деградацију текстилне антрахинонске боје

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да подвучете само једну од шест понуђених лиценци; опис лиценци дат је у Упутству).

У Нишу, _____

Аутор дисертације: Миљана Радовић

Потпис аутора дисертације:
