



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA U
NOVOM SADU



Branislava Savić

**PRIMENA ELEKTROHEMIJSKOG
TRETMANA ZA DEKONTAMINACIJU
OTPADNIH VODA ZAGAĐENIH
FENOLNIM JEDINJENJIMA**

- DOKTORSKA DISERTACIJA -

Mentori:

dr Ivana Mihajlović, vanredni profesor

dr Tanja Brdarić, naučni saradnik

Novi Sad, 2020



КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:		
Идентификациони број, ИБР:		
Тип документације, ТД:	Монографска документација	
Тип записа, ТЗ:	Текстуални штампани материјал	
Врста рада, ВР:	Докторска дисертација	
Аутор, АУ:	Бранислава Савић	
Ментор, МН:	др Ивана Михајловић, ванредни професор, др Тања Брдарић, научни сарадник	
Наслов рада, НР:	Примена електрохемијског третмана за деконтаминацију отпадних вода загађених фенолним једињењима	
Језик публикације, ЈП:	Српски	
Језик извода, ЈИ:	Српски/Енглески	
Земља публикавања, ЗП:	Република Србија	
Уже географско подручје, УГП:	Аутономна Покрајина Војводине	
Година, ГО:	2020	
Издавач, ИЗ:	Ауторски репринт	
Место и адреса, МА:	Трг Доситеја Обрадовића 6, 21000 Нови Сад	
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	8/110/174/4/30/0/1	
Научна област, НО:	Инжењерство заштите животне средине и заштите на раду	
Научна дисциплина, НД:	Инжењерство заштите животне средине	
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Фенолна једињења, Електрохемијска оксидација, Третман отпадних вода, Базни медијум, PbO ₂ -GNR	
УДК		
Чува се, ЧУ:	Библиотека Факултета техничких наука у Новом Саду	
Важна напомена, ВН:		
Извод, ИЗ:	Основни циљ докторске дисертације је истраживање могућности примене електрохемијске оксидације као технике за деконтаминацију отпадних вода загађених фенолним једињењима коришћењем новог анодног материјала на бази нанокompозита олово диоксид-графен (PbO ₂ -GNR). Кристална структура, морфологија и састав синтетисаног материјала су одређени техникама рендгенске дифрактометрије праха (XRPD), скенирајуће и трансмисионе електронске микроскопије и енергетски дисперзивне рендгенске спектроскопије (FESEM-EDX). Ефикасност уклањања фенолних једињења повећава се са повећањем времена електролизе и примењеног потенцијала (до 78 % током 60 минута на потенцијалу од 3 V). Нови синтетисани анодни материјал PbO ₂ -GNR може се успешно применити у пречишћавању отпадних вода загађених фенолним једињењима поступком анодне оксидације.	
Датум прихватања теме, ДП:	28.03.2019.	
Датум одбране, ДО:		
Чланови комисије, КО:	Председник: Др Мирјана Војиновић Милорадов, професор емеритус	
	Члан: Др Далибор Станковић, доцент	
	Члан: Др Маја Петровић, доцент	Потпис ментора
	Члан, ментор: Др Ивана Михајловић, ванредни професор	
	Члан, ментор: Др Тања Брдарић, научни сарадник	



KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	Monograph documentation
Type of record, TR :	Textual printed material
Contents code, CC :	Ph.D. Thesis
Author, AU :	Branislava Savić, M.Sc.
Mentor, MN :	Associate professor Ivana Mihajlović, PhD; Research associate Tanja Brdarić, PhD
Title, TI :	Application of electrochemical treatment for decontamination of wastewater contaminated with phenolic compounds
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	Serbian/English
Country of publication, CP :	Republic of Serbia
Locality of publication, LP :	Autonomous Province of Vojvodina
Publication year, PY :	2020
Publisher, PB :	Author's reprint
Publication place, PP :	Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	8/110/174/4/30/0/1
Scientific field, SF :	Environmental Engineering and Occupational Safety and Health
Scientific discipline, SD :	Environmental Engineering
Subject/Key words, S/KW :	Phenolic compounds, electrochemical oxidation, wastewater treatment, base medium PbO ₂ -GNR
UC	
Holding data, HD :	Library of the Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad
Note, N :	
Abstract, AB :	A novel anode based on PbO ₂ -GNR nanocomposites was synthesized in order to investigate the electrochemical treatment for decontamination of phenolic compounds in wastewater. The crystal structure, morphology and composition of the synthesized materials were characterized using X-ray powder diffraction (XRPD), field emission scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer (FESEM-EDX) and transmission electron microscopy (TEM). Removal efficiency of phenolic compounds increased with increasing the time of electrolysis and applied potential, up to 78 % for 60 min and potential of 3 V. Newly synthesized PbO ₂ -GNR as electrode material could be successfully implemented in wastewater treatment of phenolic compounds by the anode oxidation process.
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	28 th March 2019
Defended on, DE :	
Defended Board, DB :	
President:	Professor emeritus Mirjana Vojinović Miloradov, PhD
Member:	Assistant professor Dalibor Stanković, PhD
Member:	Assistant professor Maja Petrović, PhD
Member, Mentor:	Associate professor Ivana Mihajlović, PhD
Member, Mentor:	Research associate Tanja Brdarić, PhD
	Mentor's sign

SADRŽAJ

SPISAK SLIKA	6
SPISAK TABELA	9
REZIME	10
ABSTRACT	11
1. UVODNA RAZMATRANJA	12
1.1. Predmet istraživanja	15
1.2. Hipoteze istraživanja sa ciljevima	16
1.3. Struktura disertacije	17
2. PRIKAZ STANJA U OBLASTI ISTRAŽIVANJA	19
2.1. Fenolna jedinjenja	20
2.1.1. Struktura fenola	20
2.2. Proizvodnja i upotreba fenola	24
2.3. Izloženost fenolima i njihov uticaj na ljudsko zdravlje	26
2.4. Zakonska regulativa za fenole u podzemnoj i površinskoj vodi	28
2.5. Odabrani fenoli	30
2.5.1. Hlorfenoli	30
2.5.2. Metilfenoli	32
2.5.3. 4-hlor-3 metilfenol	32
3. TEHNIKE PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA	33
3.1. Adsorpcija	34
3.2. Fotokataliza	35
3.3. Biološki tretman	35
3.4. Membranska filtracija	36
3.5. Elektrohemijske tehnike	36
3.5.1. Konvencionalne metode separacije	36
3.5.1.1. Elektrokoagulacija	37
3.5.1.2. Elektroflokulacija	38
3.5.2. Metode dekontaminacije	39
3.5.2.1. Katodna redukcija	39
3.5.2.2. Anodna oksidacija	39
3.5.2.3. Anodna oksidacija sa elektron generisanim H₂O₂ (AO-H₂O₂)	46

3.5.2.4. Elektro-Fenton proces	47
4. MATERIJAL I METODE	48
4.1. Korišćeni materijali	49
4.2. Sinteza PbO nanočestica	49
4.3. Sinteza PbO₂ nanočestica	50
4.4. Sinteza PbO₂-GNR nanokompozita	50
4.5. Metode karakterizacije	51
4.5.1. Rendgenska difraktometrija praha (XRPD)	51
4.5.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom polja i energetski disperzivna rendgenska spektroskopija (FESEM-EDS).....	51
4.5.3. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	53
4.6. Modifikacija elektroda	54
4.7. Elektrohemijski eksperimenti	55
4.7.1. Ciklična voltametrijia	55
4.7.2. Elektrolitička oksidacija fenolnih jedinjenja.....	57
4.7.3. Priprema elektrolitičkog rastvora	57
4.8. Analiza	58
4.8.1. Ekstrakcija.....	58
4.8.2. Kvalitativna i kvantitativna analiza.....	58
4.8.3. Određivanje ukupne efikasnosti.....	60
5. REZULTATI I DISKUSIJA	61
5.1. Karakterizacija materijala	62
5.1.1. XRPD	62
5.1.2. FE-SEM-EDS.....	63
5.1.3. TEM	65
5.1.4. Ciklična voltametrijia	68
5.2. Elektrohemijska oksidacija smeše fenolnih jedinjenja	72
5.2.1. Bazna sredina - potencijal 2,3 V.....	75
5.2.2. Kisela sredina - potencijal 2,3V	80
5.2.3. Ukupna efikasnost.....	84
5.2.4. Potrošnja električne energije	86
6. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA	87
7. LITERATURA	90
8. PRILOZI	109

ZAHVALNOST

- ❖ Prvenstveno se zahvaljujem mentorki, Naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke Vinča **dr Tanji Brdarić**, na svesrdnom i nesebičnom pružanju znanja i iskustva, kao i prijateljskoj toplini vernog saputnika do samog kraja doktorske disertacije;
- ❖ Neizmernu zahvalnost dugujem mentorki, Vanrednom profesoru Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu **dr Ivani Mihajlović**, koja mi je svojim iskusnim savetima i pruženim znanjem omogućila bolji i lakši završetak doktorske disertacije;
- ❖ Ogromnu zahvalnost dugujem Docentu Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu; Višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke Vinča **dr Daliboru Stankoviću**, čije su smernice i saveti bili prekretnica u mojoj odluci o izboru teme doktorske disertacije, kao i za nesebičnu pomoć tokom svih faza eksperimentalnog postupka i publikovanja rada;
- ❖ Veliku zahvalnost dugujem kolegici, Naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke Vinča **dr Sanji Živković**, na svesrdnoj pomoći tokom sinteze PbO i PbO₂, kao i pomoći tokom publikovanja rada;
- ❖ Zahvalnost dugujem i kolegi Istraživaču saradniku Instituta za nuklearne nauke Vinča **MSc Milošu Ognjanoviću** na nesebičnom zalaganju za karakterizaciju sintetisanog materijala (PbO, PbO₂ i PbO₂-GNR), kao i pomoći tokom obrade rezultata i publikovanja rada; Iskreno hvala i kolegici Naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke Vinča **dr Ivani Perović** na pruženom znanju i pomoći prilikom izvedbe elektrohemijskih eksperimenata.
- ❖ Izuzetnu zahvalnost dugujem i Profesorki emeritusu Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu **dr Mirjani Vojinović Miloradov**, na konciznim i dobronamernim savetima tokom doktorskih studija, kao i pisanja doktorske disertacije. Veliko Vam hvala na dobrodošlici na Departman za Inženjerstvo zaštite životne sredine!
- ❖ Najiskrenije se zahvaljujem svim kolegama iz Laboratorije za fizičku hemiju Instituta za nuklearne nauke Vinča, koji su mi na bilo koji način pomogli da što uspešnije završim doktorsku disertaciju, a posebno Višem naučnom saradniku **dr Aleksandri Šaponjić**, na tumačenju rezultata FSEM i TEM analize sintetisanih materijala PbO, PbO₂ i PbO₂-GNR.
- ❖ Hvala svim članovima komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije koji su svojim korisnim savetima doprineli konačnom izgledu doktorske disertacije.
- ❖ Izuzetnu zahvalnost dugujem tetkama Biljani, Gordani i Ljiljani, kao i teći Predragu, koji su u trenucima kada sam odlučila svoju karijeru nastaviti u drugom pravcu i započeti život u novoj sredini bili uz mene, kao i ostalim mom srcu dragim ljudima na pomoći i razumevanju.

Naposletku, najveću zahvalnost i ljubav dugujem svojim roditeljima, Danici i Goranu, kao i bratu Vladimiru, koji su mi u vremenima iza nas bili najtoplija podrška i oslonac za svaku zamisao. Hvala majki i dedi, koji su bili i ostali bitan deo mog sazrevanja.

Doktorsku disertaciju posvećujem svojoj porodici.

Branislava

SPISAK SLIKA

Slika 1. Struktura fenola	21
Slika 2. Rezonantne strukture fenola i fenoksidnog jona.....	22
Slika 3. Uticaj vode na tačku očvršćavanja fenola.....	22
Slika 4. Proces nastajanja fenola i acetona	24
Slika 5. Proizvodnja fenola iz kumena	25
Slika 6. Mehanizam elektrohemijskih konvencionalnih metoda separacije	37
Slika 7. EAOPs tehnike sa odgovarajućim reakcijama	40
Slika 8. Šematski prikaz direktne anodne oksidacije.....	41
Slika 9. Šematski prikaz nastanka reaktivnih kiseoničnih vrsta na (a) aktivnim i (b) neaktivnim anodama.....	44
Slika 10. Šematski prikaz FESEM-EDS	52
Slika 11. Šematski prikaz TEM	53
Slika 12. Šematski prikaz programa polarizacije radne elektrode.....	55
Slika 13. Ciklovoltamogram	56
Slika 14. Karakteristike ciklovoltamograma: struja anodnog- i_{pa} i katodnog pika- i_{pc} ; potencijal oksidacije- E_{pa} i potencijal redukcije- E_{pc}	57
Slika 15. Šematski prikaz GC-MS sistema	59
Slika 16. Rendgenski difraktogram praha GNR, PbO_2 i PbO_2 -GNR.....	62
Slika 17. FE-SEM mikrografije PbO_2 : A) uvećanje 50.000× i B) uvećanje 80.000×...	63
Slika 18. FE-SEM mikrografije PbO_2 -GNR nanokompozita: A) uvećanje 50.000× i ..	64
Slika 19. FESEM-EDS karakterizacija PbO_2 -GNR nanokompozita: A) FESEM mikrografija; (B–D) EDS elementarno mapiranje C, O i Pb, respektivno i E) EDS spektar	65
Slika 20. TEM mikrografija : A) PbO_2 sa niskim uvećanjem; B) PbO_2 sa visokim uvećanjem; C) HAADF mikrografija PbO_2 ; D) PbO_2 -GNR nanokompozit sa niskim uvećanjem i E) PbO_2 -GNR nanokompozit sa visokim uvećanjem.....	66
Slika 21. TEM-EDS karakterizacija PbO_2 -GNR nanokompozita: A) HAADF mikrografija sa odabranom površinom; B–D) EDS elementarno mapiranje O, Pb and C, respektivno i E) EDS spektar	67

Slika 22. Ciklični voltamogrami $K_3[Fe(CN)_6]$ (1 mM) na A) anodi od nerđajućeg čelika; B) PbO_2 -GNR-modifikovanoj anodi pri različitim brzinama promene potencijala. Radni elektrolit 0,1 M KCl.....	68
Slika 23. A) Ciklični voltamogrami PbO_2 -GNR elektrode u 0,1 M Na_2SO_4 na pH 8 pri brzini promene potencijala $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ i B) elektrolita sa fenolom u različitim koncentracijama posle 10 ciklusa.....	70
Slika 24. Ciklični voltamogrami fenola na modifikovanoj PbO_2 -GNR-a elektrodi pri različitim brzinama promene potencijala 10, 25, 50, 75 and $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	71
Slika 25. Ekstrahovani jonski hromatogrami A) 2,4,6-trihlorfenol; B) 2,3,4,6-tetrahlrorfenol; C) pentahlorfenol; D) oleinska i E) palmitinska kiselina	75
Slika 26. Koncentacioni profili fenolnih jedinjenja individualne koncentracije $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ na potencijalu 2,3 V, pH 8,3: A) fenol, 2,4-dimetilfenol, 2,4-dihlorfenol, 2-hlorfenol; B) 2,6-dihlorfenol, 4-hlor-3-metil fenol; C) pentahlorfenol, 2,3,4,6-tetrahlrorfenol, 2,4,6-trihlorfenol.....	76
Slika 27. Brzina uklanjanja pentahlorofenola, 2,3,4,6-tetrahlrorfenola, 2,4,6-trihlorfenola tokom elektrolize	78
Slika 28. Uporedni prikaz efikasnosti degradacije fenolnih jedinjenja na potencijalima od 2,3 V i 3 V.....	80
Slika 29. Koncentacioni profili fenolnih jedinjenja individualne koncentracije $25\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ na potencijalu 2,3 V, pH 3.0: A) fenol, 2,4-dimetilfenol, 2,4-dihlorfenol, 2-hlorfenol; B) 2,6-dihlorfenol, 4-hlor-3-metil fenol; C) pentahlorfenol, 2,3,4,6-tetrahlrorfenol, 2,4,6-trihlorfenol.....	81
Slika 30. Brzina razlaganja polihlorovanih fenola	82

SPISAK TABELA

Tabela 1. Fizičko-hemijska svojstva odabranih fenolnih jedinjenja.	31
Tabela 2. Regresiona jednačina, koeficijent korelacije, LOD i LOQ individualnih fenolnih jedinjenja	74
Tabela 3. Efikasnost degradacije pojedinačnih fenolnih jedinjenja u kiseloj i baznoj sredini.....	83
Tabela 4. Poređenje efikasnosti elektrohemijskog razlaganja fenolnih jedinjenja na PbO ₂ -GNR-modifikovanoj elektrodi sa podacima iz literature	85

REZIME

Osnovni cilj doktorske disertacije je istraživanje mogućnosti primene novog anodnog materijala na bazi nanokompozita PbO₂-GNR (olovo dioksid-grafen nanotračice) za dekontaminaciju otpadnih voda zagađenih fenolnim jedinjenjima tehnikom elektrohemijske oksidacije (anodne oksidacije-AO). Ispitivanja su izvedena praćenjem procesa simultane AO kompleksne smeše fenola i njegovih metilovanih i hlorovanih derivata u 0,1 M elektrolitu Na₂SO₄. Nanokompozit PbO₂-GNR je dobijen tehnikom mešanja GNR sa nanočesticama PbO₂ koje su sintetisane hidrotermalnim postupkom. Kristalna struktura, morfologija i sastav sintetisanog materijala su određeni tehnikama rendgenske difraktometrije praha (XRPD), skenirajuće i transmisionne elektronske mikroskopije i energetski disperzivne rendgenske spektroskopije (FESEM-EDS i TEM-EDS). FESEM slike su potvrdile prisustvo nanočestica PbO₂ na GNR. Merenja ciklične voltametrije na PbO₂-GNR elektrodi u 0,1 M elektrolitu Na₂SO₄ opterećenog fenolom ukazala su, da se elektrohemijska oksidacija fenola odvija putem indirektnog mehanizma posredstvom hidroksil radikala. Anodna oksidacija fenolnih jedinjenja izvršena je u potenciostatskom režimu na potencijalima 2,3 V i 3 V. Efikasnost uklanjanja fenolnih jedinjenja povećava se sa povećanjem vremena elektrolize i primenjenog potencijala (do 78 % tokom 60 minuta na potencijalu od 3 V). GC-MS hromatografska analiza potvrđuje da nakon sukcesivnih procesa dehlorovanja i dimetilacije fenolnih jedinjenja dolazi do razgradnje aromatičnog prstena tj. nastaju intermedijerne vrste koje se dalje razlažu na ugljen dioksid i vodu. Novi sintetisani anodni materijal PbO₂-GNR može se uspešno primeniti u prečišćavanju otpadnih voda kontaminiranih složenim smešama fenolnih jedinjenja (complex mixtures of phenolic compounds) postupkom anodne oksidacije.

ABSTRACT

A novel anode based on PbO₂-GNR nanocomposites was synthesized in order to investigate electrochemical anode oxidation of phenolic compounds for wastewater treatment. Investigation were done by simultaneous anode oxidation of phenolic compounds in a mixture of phenol and methyl and chloro substituted phenols in alkaline solution (pH=8.3). The crystal structure, morphology and composition of the synthesized materials were characterized using X-ray powder diffraction (XRPD), field emission scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectrometer (FESEM-EDX) and transmission electron microscopy (TEM). FESEM images confirmed the presence of PbO₂ nanoparticles on the PbO₂-GNR composite. The cyclic voltammetry measurements of the PbO₂-GNR electrode in 0.1 M Na₂SO₄ electrolyte indicated the electrochemical oxidation of phenol via indirect mechanism by hydroxyl radicals. Anode oxidation of phenolic compounds was performed under potentiostatic conditions at potentials 2.3 V and 3 V. Removal efficiency of phenolic compounds increased with increasing the time of electrolysis and applied potential, up to 78 % for 300 min and potential of 3 V. GC-MS chromatograms confirmed that mechanism of phenolic compounds degradation is based on their dechlorination and demethylation followed by the process of aromatic ring degradation. Newly synthesized PbO₂-GNR as electrode material could be successfully implemented in wastewater treatment of phenolic compounds by the anode oxidation process.

1. UVODNA RAZMATRANJA

Ozbiljan problem za globalni ekosistem, kao i zdravlje ljudi predstavlja zagađenje izvorišta vode i površinskih voda uzrokovano industrijskim otpadnim vodama, neadekvatnim odlaganjem otpada, kao i nesređen tok sanitarne otpadne vode. Izvori zagađenja podzemne vode su pretežno od ilegalnog odlaganja industrijskog otpada na neadekvatno pripremljeno zemljište. Poslednjih decenija, ulažu se veliki naponi u cilju poboljšanja tehnologija za prečišćavanje vode kao i na uspostavljanju zakonskih regulativa, posebno u oblasti privrede koja eksploatiše najveće količine čvrstog i tečnog otpada, kao i otpadne vode.

Elektrohemijske tehnologije zasnovane na primeni električne struje za tretman zagađenih voda za piće i otpadnih voda, do skora su bile ekonomski neisplative za praktičnu primenu, ali su bile predmet velikog broja istraživanja. Prva primena elektrohemijske oksidacije (EO), u literaturi najčešće - anodna oksidacija (AO), kao tehnike prečišćavanja, je za dekontaminaciju otpadnih voda zagađenih cijanidima. Potencijalna primena anodne oksidacije je ispitana za dekontaminaciju otpadnih voda koje sadrže organske polutante. Jedan od najzastupljenijih organskih polutanata u industrijskim i komunalnim otpadnim vodama, koji spadaju u izrazito toksične su fenoli i njegovi hlorovani, nitrovani i metilovani derivati. Proteklih decenija zabeležena su brojna istraživanja AO fenola jer zbog kompleksnosti procesa oksidacija nije potpuna tj. ne ide do krajnjih proizvoda ugljen dioksida i vode kao što je to slučaj sa drugim organskim jedinjenjima. Na primenu AO presudan uticaj ima anodni materijal. Stoga su i istraživanja usmerena, sa jedne strane, na razvoj novih anodnih materijala sa boljim elektrokatalitičkim karakteristikama, dužim vekom trajanja, elektrohemijski stabilniji i jeftiniji u odnosu na standardne anode čijom će se potencijalnom primenom povećati efikasnost procesa elektrooksidacije polutanata. S druge strane, istraživanja su bazirana i na ispitivanju mehanizma i kinetike degradacije polutanata, ispitivanja uticaja elektrohemijskih parametara (struje, napona) i pH vrednosti vodenih rastvora na sam tok procesa.

Razvojem nanomaterijala kao što su nanočestice metala i metalnih oksida, ugljeničnih nanomaterijala i kompozita postiže se sve veća efikasnost elektrohemijske degradacije. Veliki napredak na ovom polju je postignut uvođenjem grafena i njegovih modifikacija kao novih elektrodnih materijala. Na ovaj način se postigla veća aktivna površina elektroda kao i broj aktivnih centara što je praćeno povećanjem efikasnosti degradacije.

Poseban fokus istraživanja u okviru doktorske disertacije usmeren je u pravcu ispitivanja efikasnosti procesa simultane AO složene smeše fenolnih jedinjenja primenom novosintetisanog anodnog materijala na bazi PbO₂-GNR. Materijal je karakterisan koristeći fizičko-hemijske tehnike, uključujući elektrohemijsku karakterizaciju, i ispitivano je njegovo elektrohemijsko ponašanje.

Razumevanje procesa anodne oksidacije kompleksne smeše fenola i njihovih hlorovanih i metilovanih derivata na PbO₂-GNR anodi je od velikog značaja za potvrđivanje efikasne upotebe novosintetisane anode za dekontaminaciju otpadnih voda zagađenih fenolnim jedinjenjima i omogućuje pouzdanije sagledavanje uticaja strukture molekula na sam proces.

Izabrani sastav fenolnih jedinjenja u elektrolitu je idealna simulacija komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Prema tome prezentovani rezultati istraživanja su korisni za tumačenje i rešavanje problema, sa primenom anodne oksidacije i opisuju stvarne mogućnosti primene elektrode, u realnim sistemima. Takođe, istraživanja su značajna i za procenu sinergističkih efekata različitih vrsta supstituisanih organskih molekula u kontaminiranom medijumu.

U okviru doktorske disertacije, istraživanja su po prvi put usmerena na ispitivanje istovremene anodne oksidacije kompleksne smeše fenola i njihovih hlorovanih i metilovanih derivata na anodi sintetisanoj od PbO₂-GNR.

1.1. Predmet istraživanja

Doktorska teza ima za cilj da istraži mogućnost primene elektrohemijske oksidacije kao potencijalne tehnike za prečišćavanje otpadnih voda zagađenih fenolnim jedinjenjima na novosintetisanoj PbO₂-GNR anodi. Ispitana je degradacija složene smeše fenolnih jedinjenja, uključujući fenol i njegove metil i hlorovane derivate, u baznom medijumu na PbO₂-GNR anodi.

Nanokompozit PbO₂-GNR je za potrebe ove studije sintetisan i okarakterisan. Da bi se ispitaio mehanizam anodne oksidacije fenola korišćen je model sulfatom bogatih voda. Izvršeno je ispitivanje elektrohemijskog ponašanja PbO₂-GNR anode, a tokom procesa AO analiziran je i sastav elektrolita kako bi se pratila promena koncentracija fenolnih jedinjenja iz smeše i odredila efikasnost primenjenog procesa.

Izabrani sastav fenolnih jedinjenja u baznom elektrolitu predstavlja dobru simulaciju komunalne i industrijske otpadne vode, prvenstveno otpadne vode tekstilne industrije.

1.2. Hipoteze istraživanja sa ciljevima

Osnovni cilj doktorske disertacije je istraživanje mogućnosti primene anodne oksidacije za dekontaminaciju otpadnih voda zagađenih fenolnim jedinjenjima korišćenjem novog anodnog materijala sačinjenog od PbO_2 -GNR nanokompozita. Za istraživanja primarno je izabrana bazna sredina kao model sistem sulfatom bogatih otpadnih voda iz tekstilne industrije koje sadrže fenole i njegove hlorovane i metilovane derivate.

Akcentat je dat na:

- sintezi i karakterizaciji anodnog materijala sačinjenog od nanokompozita PbO_2 -GNR
- ispitivanju elektrohemijskog ponašanja PbO_2 -GNR anode
- ispitivanju i određivanju efikasnosti procesa simultane anodne oksidacije složene smeše fenolnih jedinjenja primenom nosintetisanog anodnog materijala PbO_2 -GNR u baznoj sredini (pH 8,3) na potencijalima 2,3 i 3V i u kiselj sredini (pH 3) na potencijalu 2,3V.

S obzirom na to da u literaturi nisu zabeleženi primeri istovremene elektrohemijske degradacije kompleksne smeše fenolnih jedinjenja na PbO_2 -GNR elektrodi, bilo je zanimljivo ispitati mogućnost njihove oksidacije i identifikovati intermedijere i proizvode koji nastaju.

Na osnovu predmeta, problema i ciljeva doktorske disertacije postavljenih na osnovu iskustva, kao i detaljnog proučavanja literature iz oblasti istraživanja, postavljene su sledeće hipoteze:

- Hidrotermalnom tehnikom sinteze moguće je dobiti nanočestice PbO_2 ,
- PbO_2 -GNR nanokompozit je efikasan anodni materijal za anodnu oksidaciju organskih molekula,
- Paralelno sa anodnom oksidacijom složene smeše fenola i njegovih hlorovanih i metilovanih derivata odvijaju se i procesi dehlorovanja i dimetilovanja koji zavise od strukture molekula,
- Proces elektrohemijske oksidacije se može uspešno primeniti za tretman voda zagađenih fenolnim jedinjenjima.

1.3. Struktura disertacije

Doktorska disertacija je sačinjena od osam poglavlja.

Prvo poglavlje - Sadrži uvodne i osnovne odredbe istraživanja koje je izvedeno u okviru doktorske teze.

Drugo poglavlje - Predstavljen je prikaz stanja u oblasti istraživanja, sa osvrtom na dosadašnji naučni doprinos u polju istraživanja. Prikazana je osnovna struktura fenola, kao i njegova proizvodnja sa masovnom upotrebom kao prekursora u proizvodnji različitih materijala, u građevinskoj, tekstilnoj, automobilskoj i farmaceutskoj industriji. Trenutno se najviše koristi za sintezu herbicida, plastike, epoksida itd. Razmatrani su literaturni podaci o uticaju fenolnih jedinjenja na zdravlje ljudi, sa osvrtom na koncentracije koje imaju letalni efekat. U okviru drugog poglavlja predstavljena je i zakonska regulativa na osnovu koje se propisuje maksimalno dozvoljena koncentracija fenola, kao i fenolnih jedinjenja u površinskim i podzemnim vodama. Dat je pregled odabranih i ispitivanih fenolnih jedinjenja u okviru doktorske disertacije.

Treće poglavlje - Pregled tehnika koje se koriste za tretiranje industrijskih otpadnih voda koje sadrže organske zagađujuće supstance, sa posebnim osvrtom na anodnu oksidaciju koja je korišćena kao metoda izbora za prečišćavanje otpadnih voda opterećenih fenolnim jedinjenjima ispitivanim u okviru doktorske disertacije.

Četvrto poglavlje - Dat je osvrt na korišćene materijale za izvođenje svih eksperimenata u okviru teze. Predstavljen je način sinteze PbO i PbO₂ nanočestica i PbO₂-GNR nanokompozita, kao i korišćene metode za njihovu karakterizaciju. Detaljno su opisani elektrohemijski eksperimenti na osnovu kojih su dobijeni rezultati za dalji tok istraživanja u okviru doktorske disertacije.

Peto poglavlje - Sadrži opisane rezultate karakterizacije sintetisanog materijala, kao i rezultate dobijene elektrohemijskim putem, sa posebnim osvrtom na

elektrohemijsko ponašanje i elektrohemijsku oksidaciju smeše fenolnih jedinjenja u baznoj i kiseloj sredini.

Šesto poglavlje - Izneti su zaključna razmatranja koja su izvedena na osnovu rezultata istraživanja na polju nauke koja se bavi trenutnim problemima prisustva fenolnih jedinjenja u otpadnim vodama.

Sedmo poglavlje - Sadrži spisak upotrebljene naučne i stručne literature za razumevanje pojmova i eksperimenata u polju oblasti doktorske disertacije.

Osmo poglavlje - Prilozi.

2. PRIKAZ STANJA U OBLASTI ISTRAŽIVANJA

2.1. Fenolna jedinjenja

Fenolna jedinjenja su klasa organskih jedinjenja sa hidroksilnom grupom ili grupama, direktno vezanim za benzenov prsten.

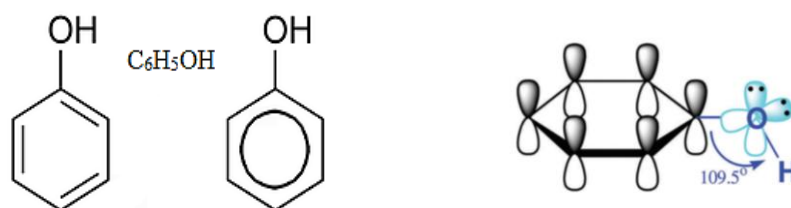
Fenol i njegovi derivati predstavljaju važnu grupu zagađujućih supstanci prisutnih u životnoj sredini. Fenolna jedinjenja su prisutna u vazduhu, vodi i zemljištu kao rezultat prirodne aktivnosti i potiču iz cveća i plodova [1], ili su rezultat antropogene aktivnosti (plastična, farmaceutska, petrohemijska i industrija eksploziva i poljoprivrednih aktivnosti). Fenolni derivati su detektovani u naftnim proizvodima i mogu se osloboditi sagorevanjem drveta, a nalaze se i u izduvnim gasovima. Fenolna jedinjenja se nalaze u većini sredstava za čišćenje, a čovek može biti direktno izložen fenolu koristeći ga kao reagens u laboratorijskim uslovima i pri drugim aktivnostima.

Direktno ili indirektno ispuštanje otpadnih voda iz industrije ili domaćinstava u vodna tela dovodi do zagađenja vodotokova fenolnim jedinjenjima. Jedna od najvažnijih karakteristika prevencije zagađenja jeste detekcija i određivanje fenolnih jedinjenja u otpadnim vodama u veoma niskim koncentracijama reda ppb i niže, kao i razvoj odgovarajućih tehnika za njihovo uklanjanje kako bi krajnji rizik po ekosistem bio što manji.

Fenoli imaju peroksidativni kapacitet, hematotoksični su i hepatotoksični, izazivaju mutagenezu i kancerogenezu kod ljudi i drugih živih organizmima. Razvijanje odgovarajućih tehnika za efektivno uklanjanje ovih jedinjenja ne samo da će eliminisati probleme negativnih posledica po životnu sredinu, nego i probleme koji su direktno povezani sa zdravljem stanovništva.

2.1.1. Struktura fenola

Najjednostavniji predstavnik fenolnih jedinjenja je *fenol*. Fenol je aromatično, organsko jedinjenje, molekulske formule C_6H_5OH (Slika 1). Strukturno posmatrano, molekul fenola sastavljen je od fenil grupe ($-C_6H_5$) za koju je vezana hidroksilna grupa ($-OH$).

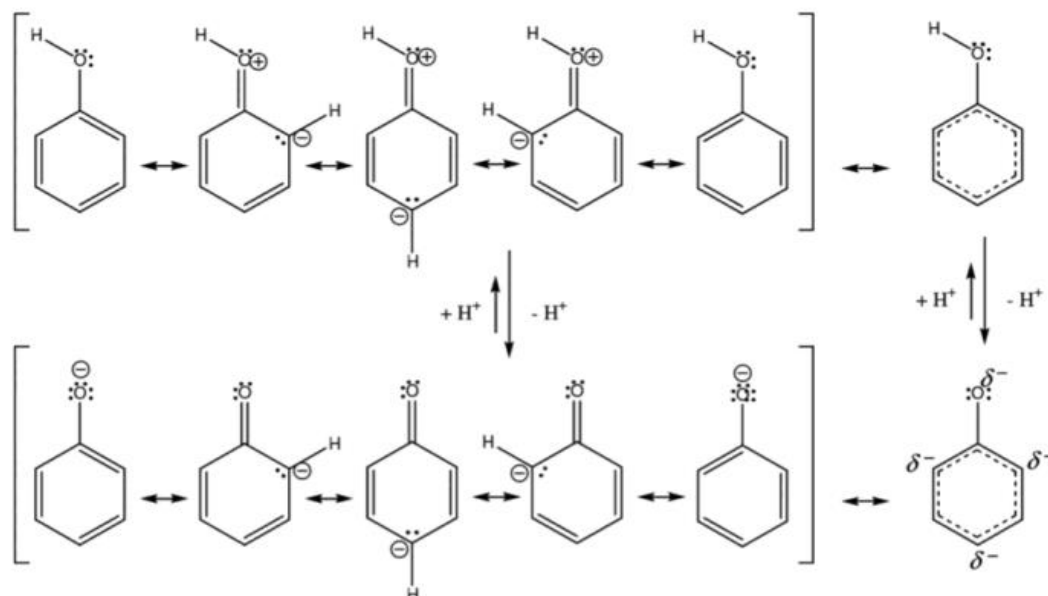


Slika 1. Struktura fenola [2]

Atomi ugljenika koji obrazuju aromatični prsten su sp^2 hibridizovani. Fenil grupu čine šest atoma ugljenika vezanih u heksagonalni planarni prsten. C-O veze se obrazuju preklapanjem sp^2 orbitale C i sp^3 hibridizovane orbitale O. O-H veze nastaju preklapanjem sp^3 orbitale O i $1s$ orbitale H. Na preostalim orbitalama kiseonika nalaze se dva slobodna elektronska para. Usled toga hidroksilna funkcionalna grupa C-O-H zauzima savijeni oblik sa skoro tetraedarskim uglom veze od $109,5^\circ$ (Slika 1). S obzirom na to da je kiseonik elektronegativniji od ugljenika i vodonika, C-O i O-H veze su polarne. Slobodni elektronski parovi kiseonika su konjugovani sa aromatičnim sistemom što dovodi do delimičnog prelaska negativnog naelektrisanja od kiseonika ka prstenu i njihovu delokalizaciju preko celog prstena. To dovodi do jače polarizacije O-H veze i lakšeg odvajanja H u obliku H^+ . Usled toga, fenol ispoljava kiseli karakter i u vodenim rastvorima ponaša se kao kiselina i disosuje na H^+ i fenoksidni jon.

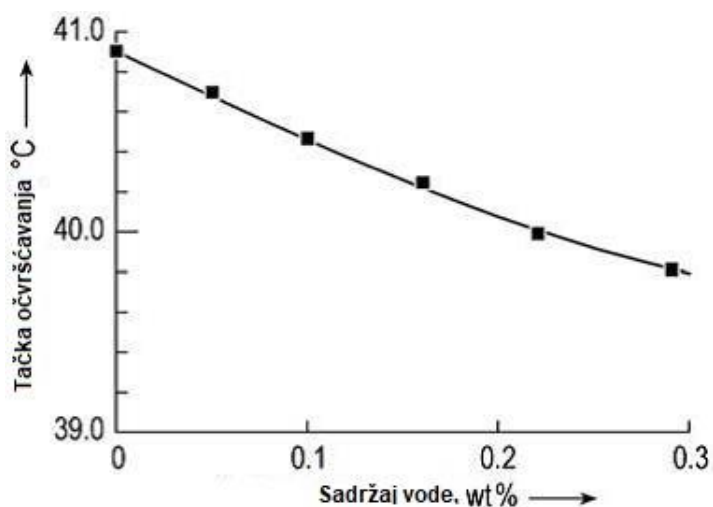
Fenol i njegova konjugovana baza (fenoksidni jon) su stabilizovani rezonancijom i rezonancioni su hibridi. Rezonantnim efektom se više stabilizuje fenoksidni jon nego sam fenol čime se može objasniti veća kiselost fenola u poređenju sa alkoholom [2].

Rezonantne strukture fenola i fenoksidnog jona su prikazane na slici 2. Navedene strukturne karakteristike daju fenolima specifična fizička i hemijska svojstva. Tako, orto- i para- rezonantne strukture učestvuju u reakcijama elektrofilne aromatične substitucije kao što su hlorovanje, sulfonovanje, nitrovanje, nitrozacija i merkuracija [3].



Slika 2. Rezonantne strukture fenola i fenoksidnog jona [2]

Fenol ima tačku topljenja od 40,9 °C i u tom obliku je bistra, bezbojna tečnost. Na nižim temperaturama kristališe u fine kristale bele boje. Prisustvo vode čak i u tragovima znatno snižava tačku topljenja fenola (Slika 3). Fenol je rastvorljiv u većini organskih rastvarača, kao što su aromatični ugljovodonici, alkoholi, ketoni, etri, kiseline i halogeni ugljovodonici. Manje je rastvorljiv u alifatičnim ugljovodonicima [4]. Rastvorljivost fenola u vodi je 8,42 g na 100 ml vode (0,88 M) gde se ponaša kao umereno jaka kiselina [5].



Slika 3. Uticaj vode na tačku očvršćavanja fenola [4]

Ostali članovi grupe fenolnih jedinjenja su derivati fenola [6]. Na fizička svojstva fenola najveći uticaj ima hidroksilna grupa zahvaljujući kojoj fenoli grade vodonične veze sa drugim molekulima fenola i sa vodom. Fenoli su organske materije sa tendencijom da se razlažu i prelaze u druga jedinjenja, koja mogu u interakciji sa biološkim, hemijskim i fizičkim faktorima iz vode da budu štetnija od početnih [7].

Do prisustva fenolnih jedinjenja u vodnim telima dolazi razgradnjom organske materije koja je prisutna u komunalnom otpadu, odlaganjem idustrijskog otpada u vodne tokove ili spiranjem sa poljoprivrednog zemljišta.

U nezagađenoj podzemnoj vodi fenoli su zastupljeni u koncentracijama do 1 ppb, a u nezagađenim rekama u koncentracijama od 0,01 do 1 ppb. Prema podacima [8] u Sjedinjenim Državama, sadržaj fenola u vodi jezera Huron kreće se od 3–24 ppb a u rekama od 0–5 ppb. U kontaktu sa zemljištem fenol se ne zadržava na površini, već se filtrira kroz složeni prirodni filtrirajući medijum i u izrazito niskim koncentracijama dolazi u podzemne vode, čime se objašnjava nedostatak podataka o praćenju fenola.

Fenol se u niskim koncentracijama može naći u namirnicama poput dimljene kobasice, planinskog sira, pržene slanine, pržene piletine i fermentisanog crnog čaja [8].

U industrijskim otpadnim vodama, fenolna jedinjenja su prisutna u industriji koksa ($28\text{--}3900\text{ mg L}^{-1}$), sirovog uglja ($9\text{--}6800\text{ mg L}^{-1}$), petrohemijskoj ($2,8\text{--}1220\text{ mg L}^{-1}$) kao i u rafinerijama ($6\text{--}500\text{ mg L}^{-1}$). Izvori otpadnih voda kontaminiranih fenolom uključuju farmaceutsku industriju, proizvođače plastike, drvenih proizvoda, boja i lakova, i papirne industrije. Otpadne vode papirne industrije opterećene su fenolima u koncentracijama od 0,1 do 1600 mg L^{-1} [9,10].

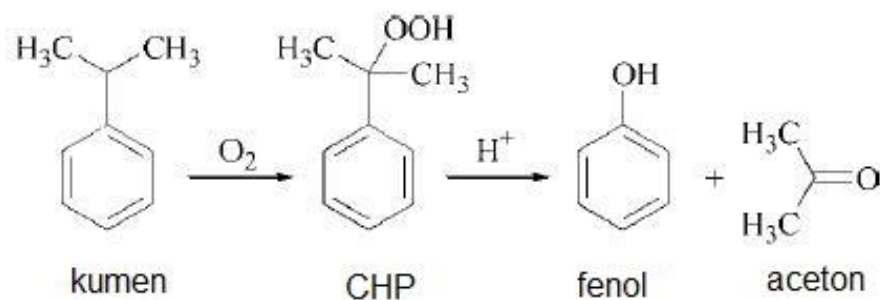
Za određivanje fenolnih jedinjenja u različitim medijima životne sredine, uključujući i otpadne vode, korišćene su brojne hromatografske tehnike: gasna hromatografija sa masenim detektorom (GC/MS), tečna hromatografija sa UV detektorom (LC-DAD), tečna hromatografija ultra visokih performansi (HPLC) [11–14].

2.2. Proizvodnja i upotreba fenola

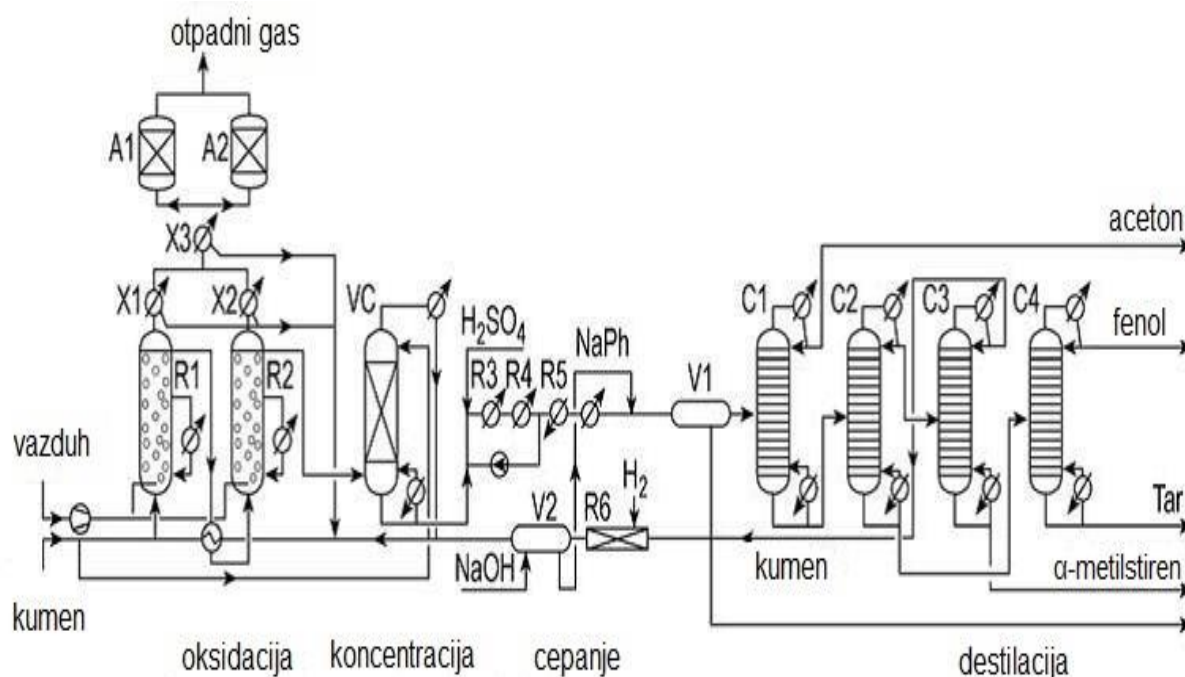
Fenol je otkriven 1834. godine od strane Runge-a, koji ga je izolovao iz katrana kamenog uglja i nazvao ga karbolnom kiselinom. 1841. godine Laurent ga je dobio u kristalnom obliku, odredio njegov sastav i nazvao ga fenolnom kiselinom, koja je kasnije nazvana fenol. Kekule je odredio molekularnu strukturu fenola 1858. Do kraja 1800-ih fenoli su dobijani iz uglja. Uglavnom se koristio kao dezinfekciono sredstvo. 1897. Hoffman prvi sintetiše acetilsalicilnu kiselinu, aktivni sastojak aspirina, korišćenjem fenola. U 1900-im potražnja za fenolom je rasla, tako da je došlo do komercijalizacije fenolnih smola posle prvog svetskog rata, bisfenola nakon Drugog svetskog i polikarbonata tokom 1960-ih. Prvi sintetički fenol je proizveden komercijalno alkalnim topljenjem benzensulfonata. Danas više od 95 % fenola, proizvodi se kumenskom oksidacijom, a ostatak se proizvodi toluenskom oksidacijom ili iz katrana [4].

Danas je oksidacija kumena (*Hock* postupak) daleko dominantniji put sintetisanja fenola sa proizvodnom stopom većom od $6,7 \times 10^6$ t/god fenola i oko $4,1 \times 10^6$ t/god koprodukta tj. acetona. To je najkonkurentniji ekonomski opravdan proces, s obzirom na to da istim procesom nastaje i komercijalno upotrebljiv aceton.

Proces nastajanja fenola i acetona zasnovan je na oksidaciji kumena u kumen hidroperoksid (CHP), koji se zatim razlaže na fenol i aceton uz mineralnu kiselinu (najčešće sumpornu) kao katalizator (Slika 4, 5). Reakcije su egzotermne.



Slika 4. Proces nastajanja fenola i acetona [15]



Slika 5. Proizvodnja fenola iz kumena [15]

(R1, R2 reaktori za oksidaciju kumena; X1 – X3 kondenzatori; A1, A2 adsorberi aktivnog uglja; VC vakuumska destilaciona kolona; R3 – R5 reaktori za cepanje; V1 neutralizacioni bubanj; C1 kolona sa acetonom; C2 kolona sa kumenom; C3 α-metilstiren kolona; C4 kolona sa fenolom; R6 reaktor za hidriranje; V2 čistač kumena).

Procesom oksidacije toluena nastaje benzoeva kiselina kao intermedijer čijom se, oksidekarboksilacijom dobija fenol. Godišnje se navedenim postupkom proizvede oko $300\,000 \times 10^6$ t fenola. Razvojem petrohemijske industrije fenol se danas proizvodi od oko 7 milijardi kg/god iz sirove nafte, iako je prvobitno izolovan iz katrana [4]. S obzirom na to da postoji i veliki komercijalni interes za proizvodnju fenola, smatra se da će pronalaženje novih načina njegove sinteze sve više rasti u svetu, a najviše direktnom oksidacijom benzena u fenol. Od 1995. se razvila direktna oksidacija benzena u fenol sa azot-oksikom ali još uvek nije komercijalizovana.

Fenol se koristi kao prekursor u proizvodnji različitih materijala [4]. Primarna upotreba fenola je u proizvodnji fenolnih smola koje se koriste u građevinskoj, automobilskoj i farmaceutskoj industriji. Trenutno se najviše koristi za sintezu

plastike, herbicida, deterdženata, polikarbonata, epoksida, najlona. Fenol se takođe koristi u proizvodnji bisfenola A, koji je intermedijar u proizvodnji najlona i epoksidnih smola. Jedna od važnijih upotreba fenola uključuju njegovu sposobnost da bude dezinficijens i da se koristi u lekovima kao što su kapi za uši i nos, pastile za grlo i ispiranje usta [8]. Poznato je kroz istoriju da su se fenoli koristili kao dobro antiseptičko sredstvo koje je još u 19. veku Joseph Lister, britanski hirurg koristio za tretiranje kožnih infekcija [16].

2.3. Izloženost fenolima i njihov uticaj na ljudsko zdravlje

Fenolna jedinjenja spadaju u organske polutante kada se posmatraju sa stanovišta zaštite životne sredine kao i sa stanovišta ljudske populacije, s obzirom na to da se najčešće zadržavaju u okruženju tokom dužeg vremenskog perioda, akumuluju i imaju toksične efekte na ljude i životinje [17]. Izloženost fenolnim jedinjenjima može biti akutna i hronična. Fenol je iritantna i korozivna supstanca, zbog čega su oči, koža i sluzokoža meta izlaganja njegovoj toksičnosti, ali su takođe zabeleženi i drugi efekti. Kada je u pitanju akutno izlaganje udisanjem, simptomi uključuju nepravilno disanje, mišićnu slabost i drhtanje, gubitak koordinacije, konvulzije, komu i zaustavljanje disanja u smrtonosnim dozama [8,18,19].

U direktnim kontaktu fenola sa kožom životinja dolazi do edema, eritema, nekroze i smrti. Efekti fenola na kožu su posledica svojstva fenola da oštećuju površinski (rožnati) sloj kože i stvaraju koagulacijsku nekrozu denaturacijom i taloženjem proteina. Na smrtnost utiče veličina izložene površine, kao i koncentracija fenola. Takođe su opisani sistemski efekti kod životinja nakon dermalnog izlaganja fenolu. Kunići koji su primili dozu fenola od 24 mg/cm²/kg patili su od srčane aritmije. Akutni testovi na životinjama (pacovima, miševima i zečevima), pokazali su da fenol ima visoku akutnu toksičnost kod oralne izloženosti [19]. Povraćanje i letargija bili su glavni simptomi primećeni kod dece nakon slučajnog gutanja dezinfekcionog sredstva koje sadrži fenol [8].

Zabeleženi su smrtni slučajevi usled gutanja ili kontakta sa većim delom kože. Procenjena je minimalna smrtonosna oralna doza od 70 mg/kg. Druge procene

pokazuju da bi oralna doza od čak 1.000 mg mogla biti kobna za ljude, ali su pojedini pacijenti preživeli i doze od 65.000 mg. Obdukcijom tela osoba koje su bile u kontaktu sa većom koncentracijom fenola, uočene su ozbiljne promene na mukozni gastrointestinalnog trakta. Takođe, potvrđen je toksični efekat fenola na jetru i kardiovaskularni sistem. U epidemiološkoj studiji radnika iz gumene industrije izloženih hemikalijama (među kojima je i fenol), fenol je pokazao najjaču povezanost sa smrtnošću usled ishemijske bolesti srca. Na elektrokardiogramu uočene su promene nakon akutnog oralnog i dermalnog izlaganja fenolu [8].

Izučavane su i hronične promene na ljudima i životinjama nakon izlaganja fenolima putem preparata u kojima se nalaze, kao što su na primer pastile za grlo i masti, sredstva za ispiranje usta, antiseptički losioni i lekovi (aspirin). Prilikom hroničnog izlaganja, najčešće primećene posledice su progresivno mršavljenje koje dovodi do anoreksije, dijareja, vrtoglavice, zatim poremećaji krvne slike i problemi sa jetrom. Studije ispitivanja na ženama koje su bile izložene fenolu i drugim hemikalijama tokom trudnoće nisu pružile dokaze o njihovom teratogenom dejstvu. Suprotno, istraživanja na životinjama, pokazala su da postoji veza smanjenja težine fetusa, usporavanja rasta i abnormalnog razvoja potomstva, smrtnosti majki, sa dugotrajnim izlaganjem fenolnim jedinjenjima oralnim putem. Inhalacijom životinja sa fenolima, dokazani su negativni efekti na centralni nervni sistem (CNS), bubrege, jetru (sudeći po povećanim aktivnostima seruma enzima jestre ALT i AST), respiratorni i kardiovaskularni sistem [8,20].

Neurohemijski efekti izazvani fenolom tokom ispitivanja takođe su se javljali pri $\geq 1,8$ mg/kg/dan i sastojali se od promena nivoa neurotransmitera u različitim delovima mozga. Kratkoročna oralna implikaciona doza ≥ 120 mg/kg/dan fenola izazvala je trzanje mišića i drhtanje kod pacova i miševa, ali nisu primećeni efekti kod < 40 mg/kg/dan. Zabeležena je smanjena motorička aktivnost kod ženki koje su konzumirale vodu za piće sa 360 mg/kg/dan fenola tokom 13 nedelja ali efekti nisu primećeni pri dozama 107 mg/kg/dan. Takođe, ispitivanja na populaciji ljudi koji su konzumirali vodu kontaminiranu fenolom su pokazala povećanu pojavu mučnina i dijareja [8]. Razlog pojave ovih simptoma je verovatno nastanak visoko toksičnih hlorfenola koji nastaju reakcijom hlora, koji se dodaje radi dezinfekcije vode za piće, sa fenolom.

Fenol se može detektovati u urinu; što omogućava identifikaciju izloženosti fenolu. Međutim, nijedan test neće pokazati da li je osoba bila izložena samo fenolu, jer postoji mogućnost da su se druge organske materije u telu ragrađile do fenola.

Ispitivanja kancerogenog dejstva fenola na životinjama pokazala su da dermalnom upotrebom fenol može biti promotor tumora, ali oralnom implikacijom to nije potvrđeno [8,18,20]. EPA je klasifikovala fenol kao grupu D, koja je zasnovana na nedostatku podataka o kancerogenim efektima na ljude i životinje [20].

2.4. Zakonska regulativa za fenole u podzemnoj i površinskoj vodi

Zbog izuzetne toksičnosti sa efektom bioakumulacije kod životinja i biljaka i kancerogenosti po zdravlje ljudi, Agencija za zaštitu životne sredine SAD-USEPA [21] klasifikovala je fenolna jedinjenja kao grupu opasnih zagađujućih supstanci sa definisanom maksimalnom dozvoljenom koncentracijom 1 µg/L fenola u vodi za piće. Slično tome, Direktive EU 80/778/EC i 93/72/EEC (Aneks I), klasifikovale su fenole kao Xn, R20/21/22 (štetni ako se udiše, u kontaktu sa kožom i prilikom gutanja) i N, R51/53 (toksični po vodene organizme, mogu izazvati dugotrajno neželjene efekte u vodenoj životnoj sredini).

Što se tiče zakonodavstva u Republici Srbiji, fenoli su zauzeli mesto u uređenju pravnog statusa kvaliteta voda. Zakon koji se odnosi na sve površinske i podzemne vode u Republici Srbiji - Zakon o vodama ("Sl. glasnik RS", br. 30/2010, 93/2012, 101/2016 i 95/2018) je osnovni zakon u oblasti voda [22]. Pravilnici i uredbе koje proizilaze iz Zakona o vodama, propisuju maksimalno dozvoljenu koncentraciju fenola, kao i fenolnih jedinjenja u površinskim i podzemnim vodama, kao i metode pomoću kojih se određuje njihovo prisustvo.

- Pravilnik o načinu i uslovima za merenje količine i ispitivanje kvaliteta otpadnih voda i sadržini izveštaja o izvršenim merenjima ("Sl. glasnik RS", br. 33/2016) ***Pentahlorofenol (PCP)**, referentna metoda (RM) - SRPS EN ISO 11369:2008, opis metode (OM) - tačnom hromatografijom, ***Fenoli**, RM - SRPS ISO 6439:1997, OM - Spektrofotometrijski sa 4-aminoantipirinom [23].

- Uredba o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 24/2014). Standardi kvaliteta životne sredine za prvu grupu prioriternih supstanci u koju spada **pentahlorfenol** su: maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) - 1 µg/l, dok prosečna godišnja koncentracija fenola (PGK) iznosi 0,4 µg/l [24].
- Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodama i sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 50/2012); **Fenolna jedinjenja** (kao C₂H₅OH) izražena u µg/l, gde njihovo prisustvo u Klasi I voda mora biti <1, u Klasi II - 1, Klasi III - 20, Klasi IV - 50, dok u klasi V je iznad 50 [25].
- Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje ("Sl. glasnik RS", br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016) se zasniva na utvrđivanju graničnih vrednosti emisije zagađujućih materija za tehnološke otpadne vode pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju; tehnološke i druge otpadne vode koje se neposredno ispuštaju u recipijent; vode koje se posle prečišćavanja ispuštaju iz sistema javne kanalizacije u recipijent i otpadne vode koje se iz septičke i sabirne jame ispuštaju u recipijent [26]:
 - **Granične vrednosti emisije otpadnih voda iz postrojenja i pogona za proizvodnju koksa** (Granične vrednosti emisije pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona) - Fenolni indeks - 0,15 g/t
 - **Granične vrednosti emisije otpadnih voda iz objekata i postrojenja za proizvodnju gvožđa, čelika i livnica kovanog gvožđa** (Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode) - Fenolni indeks – 2,5 g/t
 - **Granične vrednosti emisije otpadnih voda iz postrojenja i pogona za proizvodnju ugljovodonika** (Granične vrednosti emisije pre mešanja sa ostalim otpadnim vodama na nivou pogona) - Fenolni indeks – 0,15 mg/l

- **Granične vrednosti emisije otpadnih voda iz postrojenja i pogona za preradu i proizvodnju tekstila** (Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode) – Fenoli – 0,1 mg/l
- **Granične vrednosti emisije otpadnih voda iz objekta i postrojenja za proizvodnju lesonita** (Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode) - Fenolni indeks posle destilacije ekstrakcije boje – 0,3 g/t
- **Granične vrednosti emisije otpadnih voda koje nastaju tretmanom otpada putem fizičko-hemijskih procesa i preradom upotrebljenih ulja** (Granične vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode) - Fenolni indeks nakon destilacije i ekstrakcije boje 0,15 mg/l
- **Granične vrednosti emisije za određene grupe ili kategorije zagađujućih materija za tehnološke otpadne vode, pre njihovog ispuštanja u javnu kanalizaciju** - Fenoli (fenolni indeks) 50 mg/l

2.5. Odabrani fenoli

Fenoli koji su proučavani u okviru doktorske disertacije su odabrani na osnovu učestalosti detektovanja u uzorcima otpadnih voda.

2.5.1. Hlorfenoli

Hlorfenoli su derivati fenola koji sadrže jedan ili više kovalentno vezanih atoma hlora. Zavisno od broja atoma hlora mogu se podeliti na: mono-hlorfenole (2-hlorfenoli, 3-hlorfenoli, 4-hlorfenoli), dihlorfenole, trihlorfenole, tetrahlorfenole i pentahlorfenole [27].

Opšte poznato je da hlorfenoli sadrže benzenov prsten, *OH grupu i atome hlora. Hlorfenoli su čvrste supstance izuzev 2-hlorfenola. Povećanjem broja atoma

hlora opada njihova rastvorljivost u vodi. Kao i fenol, i hlorfenoli su slabe kiseline. U reakciji sa alkalnim metalima (natrijum, kalijum) grade soli koje su rastvorne u vodi [28]. Najznačajnija svojstva hlorfenola su predstavljena u tabeli 1.

Tabela 1. Fizičko-hemijska svojstva odabranih fenolnih jedinjenja [29].

Naziv jedinjenja	Molekulska formula	Molekulska masa (g mol ⁻¹)	Tačka ključanja (°C)	Tačka topljenja (°C)	Rastvorljivost (g L ⁻¹)*	pKa
Fenol	C ₆ H ₅ OH	94,11	40,9	182	84	9,99
2 hlorfenol	C ₆ H ₅ ClO	128,56	174,9	93	28	8,3-8,6
2,4-dihlorfenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	210	45	4,50	7,5-8,1
2,6-dihlorfenol	C ₆ H ₄ Cl ₂ O	163,00	219	68	2,65	6,7-7,8
2,4,6-trihlorfenol	C ₆ H ₃ Cl ₃ O	197,45	243-249	69	0,434	6,0-7,4
2,3,4,6-tetrahlchlorfenol	C ₆ H ₂ Cl ₄ O	231,89	150	70	0,183	5,3-6,6
pentahlorfenol	C ₆ HCl ₅ O	266,34	309	190	0,018	4,74
2,4-dimetilfenol	C ₈ H ₁₀ O	122,16	211	26	4,20	10,50
4-hlor-3-metil fenol	C ₇ H ₇ ClO	142,58	235	64	3,85	9,55

*Rastvorljivost u vodi (u g L⁻¹) na 20 °C

Hlorfenoli ozbiljno utiču na ljudski nervni i respiratorni sistem izazivajući ozbiljne zdravstvene probleme. Jakog su mirisa i slabe biološke razgradljivosti, kao i toksičnih i kancerogenih karakteristika [30–32].

Glavni izvori hlorfenola u otpadnim vodama potiču od farmaceutske, petrohemijske, plastične, drvne, tekstilne, papirne i industrije pesticida [33–35]. Poznato je da nastaju u postupku beljenja celuloze [36]. Kao dodatni izvori hlorfenola u životnoj sredini navode se i sagorevanje gradskog otpada [37] sagorevanje organskih materija [38] kao i biorazgradnja pesticida [29] i herbicida [39].

Koncentracija hlorfenola u površinskoj vodi po nekim istraživačima kreće se oko 10 ng L⁻¹ [40,41]. Oni verovatno nastaju u prirodnim reakcijama hlorisanja huminske kiseline [42].

Primenjene su razne tehnike za dekontaminaciju otpadnih voda zagađenih hlorfenolima poput membranske filtracije [43, 44], reverzne osmoze [45], foto-fenton procesa [46], sonohemijskih [47] i elektrohemijjskih tehnika [48] koagulacije-flokulacije [49] i adsorpcije [50].

2.5.2. Metilfenoli

2,4-dimetilfenol je metil supstituisani fenol. Takođe je nazvan m-ksilenol, 2,4-ksilenol ili m-4-ksilenol. U normalnom stanju postoji kao bezbojna kristalna čvrsta supstanca [51]. Komercijalni proizvod je tečnog oblika slatkastog oštrog mirisa. Slaba je kiselina. Fizička i hemijska svojstva prikazana su u tabeli 1 .

Slabo je rastvorljiv u vodi i dobro rastvorljiv u organskim rastvaračima poput alkohola i etra. Kao slaba kiselina reaguje sa vodenim alkalnim rastvorima i nastaju soli koje su rastvorljive u vodi u alkalnoj sredini [52].

2,4-dimetilfenol je identifikovan u frakcijama nafte i ugljenom katranu. U životnu sredinu ulazi nepravilnim odlaganjem hemijskog i procesnog otpada. Još davne 1975 Versar, i sar. [53] su potvrdili da male količine 2,4-dimetilfenola nastaju tokom procesa prečišćavanja kanalizacije (biološki postupak) i biološkom degradacijom komunalnog, biološkog i industrijskog otpada.

Na humani organizam ispoljava toksično dejstvo koje se odražava na kardiovaskularni, respiratorni i gastrointerstinalni sistem, kao i na bubrege i kožno tkivo. Najčešće korišćene tehnike za tretiranje 2,4-dimetilfenola u industrijskim efluentima su napredni oksidacioni procesi i adsorpcija [54–56].

2.5.3. 4-hlor-3 metilfenol

4-hlor-3 metilfenol ili hlorokrezol (4 hloro-m-krezol) je metilovan i hlorovan derivat fenola. Kristalna je supstanca bele do ružičaste boje. Rastvorljiva u baznim vodenim rastvorima. U tabeli 1 prikazana su fizička i hemijska svojstva.

1968. godine 4-hloro-3metilfenol je prvi put registrovan kao pesticid u SAD. SAD EPA klasifikuje ga kao karcinogen grupe D [57]. Usled svog antimikrobnog dejstva koristi se u industriji kože, boja i lepкова, građevinskih materijala [58] odakle putem otpadnih voda dolazi u životnu sredinu. Predstavlja rizik za zdravlje sisara i vodenih organizama zbog svojih potencijalno kancerogenih i mutagenih svojstava.

3. TEHNIKE PREČIŠĆAVANJA OTPADNIH VODA

Zagađenje ekosistema nastaje kada otpadne vode zagađene fenolnim jedinjenjima napuste mesto proizvodnje. Brojna istraživanja se sprovode u cilju razvijanja tehnika za smanjenje i eliminaciju fenolnih jedinjenja iz otpadne vode. Tu spadaju konvencionalne tehnike, kao i napredne tehnike, poput elektrohemijske odnosno anodne oksidacije.

Postoji nekoliko metoda za tretman industrijskih otpadnih voda koje sadrže organske zagađujuće supstance to su adsorpcija [59], fotokataliza [60], biološki tretman [61,62], membranska filtracija (reverzna osmoza, ultrafiltracija, nanofiltracija, itd.) [63], elektrohemijski postupci poput elektrokoagulacije i elektrohemijski napredni oksidacioni procesi (anodna oksidacija, anodna oksidacija sa elektron generisanim vodonik peroksidom, elektro-Fenton, fotoelektro-Fenton i solarni fotoelektro-Fenton) [64,65].

3.1. Adsorpcija

Adsorpcija je tehnika prečišćavanja otpadnih voda koja se zasniva na koncentrisanju substance tj. ciljanog polutanta na čvrstoj površini. Zavisno od prirode privlačnih sila između molekula adsorbovane substance (adsorbat) i čvrste površine (adsorbens) razlikuje se hemisorpcija i fiziosorpcija.

Kod hemisorpcije, adsorbent gradi hemijsku vezu sa adsorbensom, dok su kod fiziosorpcije molekuli vezani jakim Van der Valsovim silama za površinu adsorbensa. Popunjavanjem aktivnih mesta za vezivanje na površini adsorbensa dolazi do njegovog zasićenja, adsorbens se mora regenerisati eluiranjem adsorbata sa odgovarajućim rastvaračem, a ukoliko to nije moguće, kao što je to slučaj sa fenolom adsorbens se odbacuje i spaljuje.

Na efikasnost procesa adsorpcije fenolnih jedinjenja utiču razni faktori poput, pH, temperature, početne koncentracije polutanta, vreme adsorpcije. Kao adsorbensi najčešće se koriste: aktivni ugalj, zeoliti, biomasa, nanomaterijali, industrijski nusproizvodi, neorganski materijali i biosorbenti [66]. Brojni autori su ispitivali tehniku adsorpcije u uklanjanju fenolnih jedinjenja iz vode [67–69].

3.2. Fotokataliza

Fotokataliza se definiše kao hemijska reakcija indukovana apsorpcijom fotona od strane čvrstog materijala (fotokatalizator). Brzina reakcije (apsolutna ili relativna) fotokatalitičkog procesa naziva se fotokatalitičkom aktivnošću [70]. Fotokataliza se sprovodi u pet stupnjeva: prenos polutanta na površinu fotokatalizatora; adsorpcija polutanta na površini; fotonska aktivacija i razgradnja adsorbovanih molekula; desorpcija reakcionog proizvoda; uklanjanje proizvoda reakcije sa površine fotokatalizatora.

Apsorbicijom fotona (energije jednake ili veće od razlike energije provodne i valentne zone fotokatalizatora) dolazi do prelaska elektrona iz valentne zone u provodnu zonu poluprovodničkog fotokatalizatora što dovodi do nastanka para elektron- šupljina ($e^- - h^+$). e^- i h^+ iniciraju oksido-redoks reakcije sa molekulima polutanta adsorbovanim na površini fotokatalitičkog materijala [71]. Do oksidacije može doći i indirektno reakcijom molekula sa površinski vezanim $\bullet\text{OH}$ radikalom. $\bullet\text{OH}$ radikal je velike oksidativne moći i može čak potpuno mineralizovati organski polutant [72]. Za prečišćavanje otpadnih voda zagađenih fenolnim jedinjenjima najčešće se koristi titanijum dioksid [60,73].

3.3. Biološki tretman

Postupak biološkog prečišćavanja zasniva se na učešću mikroorganizma u procesu razlaganja organske materije. Mikroorganizmi rastvorenu organsku materiju koriste kao hranu. U praksi se obično nakon primarnog hemijskog tretmana koji se koristi za uklanjanje toksičnih jedinjenja iz otpadnih voda primenjuje, kao sekundarni tretman biološki proces kojim se organska materija u potpunosti prevodi u ugljen dioksid i vodu. Tok otpadne vode uvodi se u posebno dizajnirani bioreaktor, gde pod aerobnim ili anaerobnim uslovima organsku materiju koriste mikroorganizmi kao što su bakterije (aerobno ili anaerobno), alge i gljivice (aerobno).

Bioreaktor pruža adekvatne biološke uslove za mikroorganizme da reprodukuju i koriste rastvorenu organsku materiju kao energiju za sebe. Pod uslovom da se mikroorganizmi snabdevaju kiseonikom i hranom, u obliku taložene

otpadne vode, održavaće se proces biološke oksidacije rastvorenih organskih materija [74]. Biološki tretman je najčešće primenjavani tretman za prečišćavanje otpadnih voda opterećenih fenolom [75,76].

3.4. Membranska filtracija

Membranska filtracija koristi vrlo fine membranske filtere različitih veličina pora za filtriranje finih čestica materije (ili patogena). Reverzna osmoza (RO) je pogodna tehnologija za uklanjanje organskih molekula iz vode. Uklanjanje organskih jedinjenja pomoću RO zasniva se na interakciji između membranskog materijala i rastvorenih molekula [77]. Brojna istraživanja koja su sprovedena radi ispitivanja efikasnosti uklanjanja fenola reverznom osmozom pokazala su da je uzrok smanjenja efikasnosti procesa upravo njihova adsorpcija na RO membrani [78].

3.5. Elektrohemijske tehnike

Elektrohemijske tehnike su zasnovane na elektrolizi vode pri čemu se na katodi izdvaja vodonik, a na anodi kiseonik.

U postupcima prečišćavanja otpadnih voda koriste se konvencionalne metode separacije (elektrodepozicija, elektrokoagulacija, elektroflotacija) i metode dekontaminacije kao što su elektrohemijska redukcija (katodna redukcija) i elektrohemijska oksidacija (anodna oksidacija).

3.5.1. Konvencionalne metode separacije

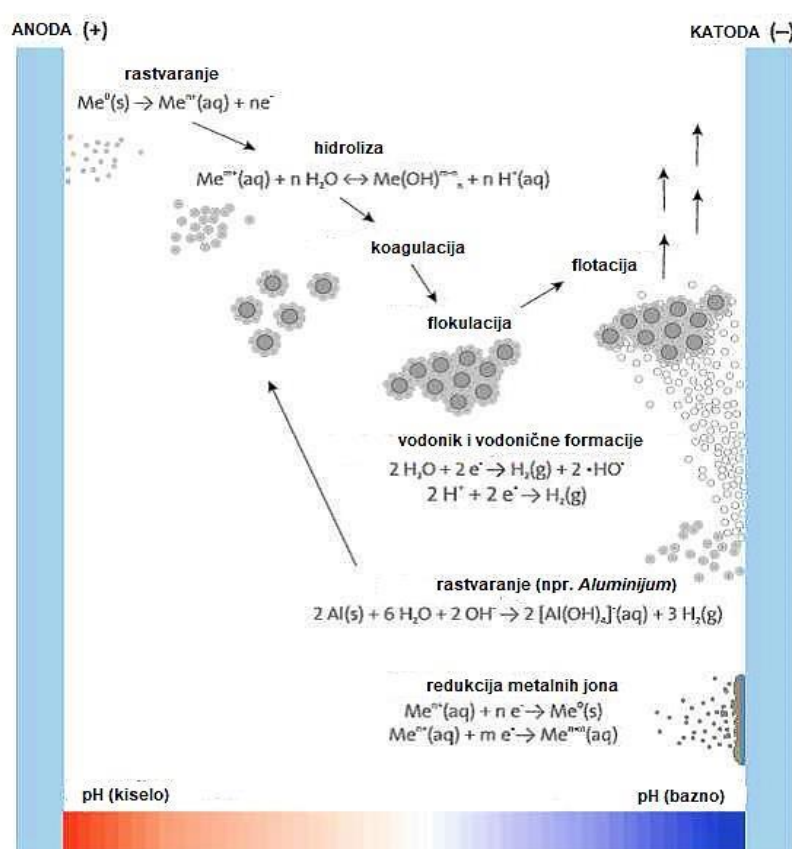
Otpadna voda, koja sadrži koloidne čestice nečistoća nastalih u tekstilnoj industriji, naftnoj, kao i industriji hrane, i drugih sličnih industrija, mora biti prečišćena pre ispuštanja u životnu sredinu. Tradicionalni tretmani su zahtevali puno vremena s obzirom na to da su podrazumevali odvajanje u velikim tankovima [79].

3.5.1.1. Elektrokoagulacija

Koagulacija je proces potpomognut hemikalijama kako bi došlo do nakupljanja koloidnih čestica. Koagulacioni agensi kao što su Fe^{3+} ili Al^{3+} se dodaju za taloženje polutanata, odnosno neutralizaciju naelektrisanja na česticama koje treba odvojiti.

Elektrokoagulacija (EC) (slika 6) je proces kojim se pod dejstvom električne struje elektrohemijski generišu koagulacioni agenasi – koagulanati, koji adsorpcijom destabilizuju suspendovane čestice ili talože rastvorene ili emulgovane polutante. Agregacijom destabilizovanih čestica ili polutanata nastaju flokule koje se nadalje mogu ukloniti taloženjem ili filtracijom [80].

Elektrokoagulacija ima veliki potencijal za uklanjanje različitih vrsta polutanata uključujući organske i neorganske molekule iz otpadnih voda. Efikasnost EC postupka zavisi od različitih parametara kao što su pH vode, materijal elektroda, vreme rada i gustina struje. EC metodom nastaje manja količina mulja u poređenju sa drugim procesima i efikasno destabilizuje male koloidne čestice [80].



Slika 6. Mehanizam elektrohemijskih konvencionalnih metoda separacije [80]

3.5.1.2. Elektroflokulacija

Flokulacija je proces u kojem se čestice nastale kao rezultat destabilizacije međusobno privlače slabim intermedijarnim silama, ili do njihovog nakupljanja u velike aglomerate dolazi u reakcijama sa neorganskim flokulantima [81].

Elektroflokulacija (EF) predstavlja proces gde se agensi koji dovode do spajanja čestica generišu elektrohemijski. Tehnika elektroflokulacije jedna je od najjednostavnijih i najefikasnijih elektrohemijskih tehnologija usvojenih za prečišćavanje različitih vrsta voda uključujući industrijske otpadne vode. Ova tehnika koristi opremu jednostavnu za upotrebu kojom se smanjuje količina mulja.

Metalni hidroksidi ili polihidroksidi (koagulanti) koji su sposobni da uklone širok spektar polutanata generišu se na određenoj pH vrednosti reakcijom OH^- jona formiranih na katodi sa jonima metala koji nastaju elektrolitičkim rastvaranjem anode od gvožđa ili aluminijuma (slika 6) [82].

3.5.1.3. Elektroflotacija

Flotacija predstavlja proces gravitacionog razdvajanja koji je sigurno proistekao iz prerade minerala (nazvan penušavom flotacijom). Značaj flotacije za ekonomiju industrijskog sveta smatra se ogromnim [83]. Jedna od alternativnih, ali efikasnih tehnika flotacije, uglavnom u manjem obimu, je elektroflotacija. Elektroflotacija je proces u kome se polutanti odvajaju na površinu vode pomoću gasnih mehurova vodonika i kiseonika koji se izdvajaju elektrolizom vode. Metalni joni oslobođeni iz elektroda talože u obliku hidroksida zajedno sa česticama polutanata. Efikasnost odvajanja zavisi od elektrodnog materijala [84]. Elektroflotacija je najčešće zamena za metodu hemijskog tretmana. Hemijske metode zasnovane su na dodavanju hemikalija za zgrušavanje i flokulaciju u otpadne vode, što može biti skupo i dovodi do izdvajanja velike količine mulja. Elektroflotacija se može uspešno primeniti bez dodavanja hemikalija [85].

Prednosti ove tehnike se zasnivaju na tome da su rešetke elektroda postavljene tako da pružaju dobru pokrivenost cele površine flotacionog rezervoara, pa je moguće ravnomerno mešanje između otpadne vode i mehurića gasa [83].

Nedostatak ovog procesa je mogućnost eksplozije tokom elektrolize vode, kada se mešaju finalno dispergovani vodonik i kiseonik [84].

3.5.2. Metode dekontaminacije

3.5.2.1. Katodna redukcija

Hlorovane komponente koje se proizvode u industriji poput raznih rastvarača, pesticida, fenola itd, mogu biti podvrgnute katodnoj redukciji, odnosno dehlorovanju pomenutih organskih polutanata na različitim katodama. Različiti materijali se mogu koristiti kao katode: Pb, Hg, Pt, Cu, Ni, Ti, TiO₂ [79].

3.5.2.2. Anodna oksidacija

Anodna oksidacija se između ostalih namena, kao što su na primer, sinteze organskih i neorganskih jedinjenja primeni još i za uklanjanje organskih polutanata iz otpadne vode. Može se koristiti sama ili u kombinaciji sa drugim procesima, kao što su elektron generisanim vodonik peroksidom (AO-H₂O₂), elektro-Fenton (EF), fotoelektro-Fenton (PEF) i solar-foto-elektro-Fenton proces (Slika 7). Usled generisanja visoko reaktivnih [•]OH radikala kao medijatora u oksidaciji, ovi kombinovani procesi spadaju u elektrohemijske napredne oksidacione procese (EAOPs).

U EAOP hidroksil radikal [•]OH nastaje oksidacijom vode na anodi po jednačini:



[•]OH zatim reaguje sa organskim komponentama iz otpadnih voda [86].

ANODNA OKSIDACIJA (AO)	Oksidacija vode na površini anode: $M + H_2O \rightarrow M(^*OH) + H^+ + e^-$
ANODNA OKSIDACIJA SA ELEKTRON GENERISANIM H ₂ O ₂ (AO-H ₂ O ₂)	Reakcije AO + elektro generisan H ₂ O ₂ na katodi: $O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$
ELEKTRO-FENTON (EF)	Reakcije AO, AO-H ₂ O ₂ Fentonova reakcije: $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + ^*OH + OH^-$ Katodna redukcija Fe ³⁺ do Fe ²⁺ : $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$
FOTOLEKTRO-FENTON (FEF) SOLARNI FOTOLEKTRO-FENTON (SFEF)	Reakcija AO, AO-H ₂ O ₂ , EF Fotoliza FeOH ²⁺ : $FeOH^{2+} + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + ^*OH$ Fotoliza kompleksa gvožđe karboksilata: $Fe^{3+}(L)_n + h\nu \rightarrow Fe^{2+}(L)_{n-1}$

Slika 7. EAOPs tehnike sa odgovarajućim reakcijama [86]

Treba posebno naglasiti da se i sama anodna oksidacija koja se izvodi putem indirektnog mehanizma klasifikuje u EAOPs tehnike [87].

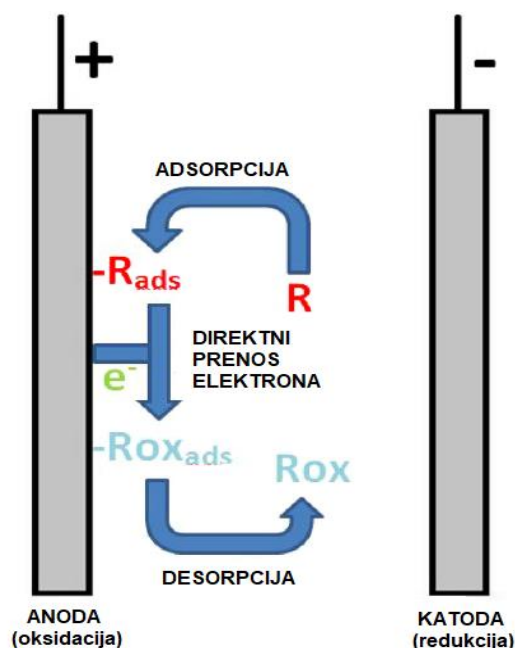
Anodna oksidacija ima prednosti u poređenju sa svim ostalim navedenim metodama u pogledu praktičnosti, sigurne i jednostavne primene. Može se koristiti kod degradacije tečnih, čvrstih i gasovitih kontaminanata. Takođe, prednost samih reaktora je u tome, što se mogu koristiti za različite elektrohemijske reakcije, a procesi mogu biti prilagođeni kako malim (laboratorija) tako i velikim (fabrika) sistemima [79].

❖ Mehanizam anodne oksidacije

Anodnu oksidaciju organskih polutanata je moguće izvesti na dva načina: direktnim transferom elektrona do anode (direktna anodna oksidacija) i indirektnom oksidacijom preko reaktivnih kiseoničnih vrsta nastalih na anodi.

- **Direktna anodna oksidacija**

Direktna anodna oksidacija se izvodi na anodi M (Slika 8) direktnim prenosom naelektrisanja između površine anode i organskih polutanata.

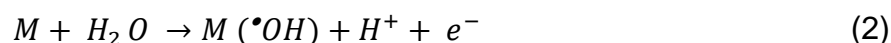


Slika 8. Šematski prikaz direktne anodne oksidacije [88]

U procesu AO učestvuju samo elektroni koji oksiduju organske polutante na potencijalima negativnijim od potencijala izdvajanja kiseonika [88,89]. Neophodan predproces je adsorpcija polutanata na površini anode (Slika 8). To ograničava brzinu procesa i smanjuje mogućnost potpune degradacije organskih polutanata. U slučaju kada se direktna elektroliza izvodi na negativnijem potencijalu od potencijala oksidacije vode, dolazi do inhibiranja procesa usled stvaranja polimernog filma na elektrodi koji smanjuje njenu efikasnost [88,90].

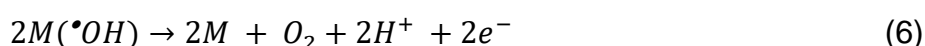
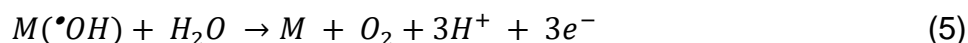
- Indirektna anodna oksidacija

Indirektna anodna oksidacija se izvodi posredstvom *in situ* elektro-generisanih reaktivnih kiseoničnih vrsta (ROS) na površini elektrode [88]. U reakciji oksidacije molekula vode do kiseonika kao intermedijerne vrste nastaju ROS, i to fisorbovan hidroksil radikal $\cdot\text{OH}$ za površinu elektrode, $\text{M}(\cdot\text{OH})$ (2) čijom dimerizacijom nastaje slabiji oksidant kao što je H_2O_2 (3) i takođe slabiji oksidant O_3 (4) [91]:





Uporedo sa reakcijom (2) mogu se odvijati i sporedne reakcije (5) i (6) koje vode ka utrošku radikalskih vrsta i izdvajanju kiseonika [88]:



❖ Anodna oksidacija fenolnih jedinjenja

Kao što je u predhodnom odeljku naglašeno, na efikasnost tretmana za uklanjanje organskih polutanata iz otpadne vode uključujući fenolna jedinjenja putem AO značajan često i presudan uticaj ima materijal od kojih je sačinjena anoda. Nanostrukturni materijali, uključujući nanočestice metala i oksida metala (olovo oksid, titanijum dioksid, cirkonijum dioksid i dr.) i metal-organske kompozite, su potencijalni anodni materijali za razgradnju organskih polutanata iz otpadnih voda [92–99]. Ograničavajući faktor njihove primene u oblasti zaštite životne sredine je mala efektivna aktivna površina elektroda. Usled toga elektrode sačinjene od metalnih oksida, modifikovane su dopiranjem sa metalima [93,98] ili organskim jonima [92].

Do sada je ispitivana efikasnost elektrohemijske degradacije fenola na elektrodama sačinjenim od različitih materijala, uključujući Pt [100], IrO₂ [101], RuO₂ [102], SnO₂ [103], PbO₂ [104,105] i borom dopirana dijamantska elektroda - BDD [106–108].

❖ Anodni materijal

Efikasnost AO zavisi od brzine prenosa mase organskih polutanata iz unutrašnjosti vodenog rastvora ka površini elektrode i prirode materijala od kojih je

sačinjena anoda. Zavisno od materijala anode elektrohemijaska degradacija organskih polutanata može se odvijati:

- delimično pri čemu kao konačni proizvod nastaju perzistentne organske vrste,
- potpunom mineralizacijom organske materije do ugljen dioksida, vode i neorganskih jona uz nastanak malih količina rezistentnih intermedijera [88,109,110].

Na osnovu prirode veze i interakcije ($\cdot\text{OH}$) sa površinom anode *Comninellis i sar.* [111], a kasnije modifikovani od strane *Marselli i sar.* [112], su predložili dva tipa anodnih materijala:

- aktivne anode sa niskim nadnaponom za izdvajanje kiseonika i
- neaktivne anode sa visokim nadnaponom za izdvajanje kiseonika.

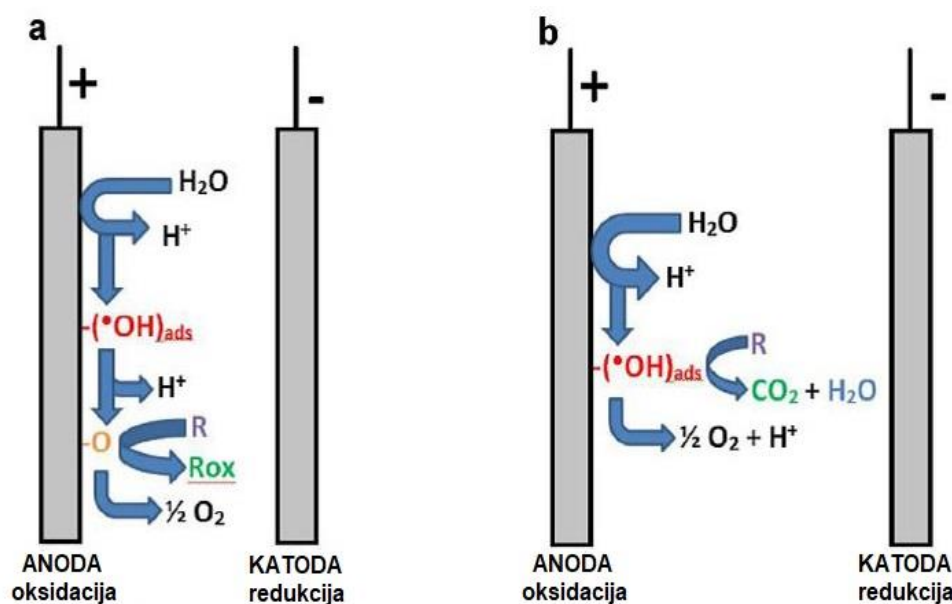
Aktivne elektrode elektrohemijaskim putem razgrađuju organske polutante u biorazgradljivije molekule poput karboksilnih kiselina. Na ovaj način se ne može postići potpuna mineralizacija organskih jedinjenja do CO_2 [113]. Na potencijalima oko i iznad standardnog potencijala za izdvajanje kiseonika ($E^\circ=1,23 \text{ V/SHE}$, određeno u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu-SHE), metal ili oksid metalne anode ovog tipa mogu preći u viša oksidaciona stanja. $\cdot\text{OH}$ radikal koji je hemisorbovan za površinu "aktivnih" anoda jako interaguje sa površinom anode i u skladu sa jednačinom (7) nastaju viši oksidi ili superoksid, MO.



MO oksiduje organske polutante R, kao što je prikazano na šemi (Slika 8) i reakciji (8):

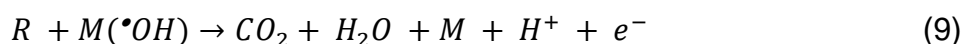


Karakteristični aktivni anodni materijali su platina (Pt) [113–115], dimenzionalno stabilna anoda (DSA) rutenijum (IV) oksida (RuO_2) [116,117], iridijum (IV) oksid (IrO_2) [118,119] i druge smeše metalnih oksida [120,121].



Slika 9. Šematski prikaz nastanka reaktivnih kiseoničnih vrsta na (a) aktivnim i (b) neaktivnim anodama [88]

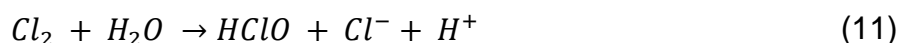
Kod neaktivnih anoda, $\cdot\text{OH}$ radikali elektro-generisani reakcijom (9) su fisorbovani za površinu elektrode [122]. Treba naglasiti da fizički adsorbovani $\cdot\text{OH}$ radikali pokazuju veliku labilnost, reaktivnost i veliku oksidacionu moć za potpuno elektrohemijsko sagorevanje organskih polutanata do CO_2 , što je prikazano na slici 9. i u reakciji (9):



Karakteristični neaktivni anodni materijali su olovo (IV) oksid (PbO_2) [123–125], kalaj (IV) oksid (SnO_2) [123,126] i borom dopirani dijamant [90,113,125].

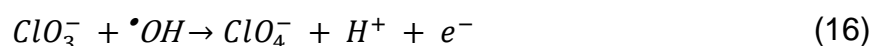
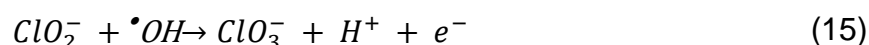
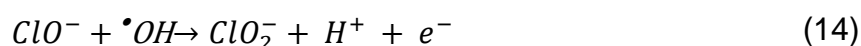
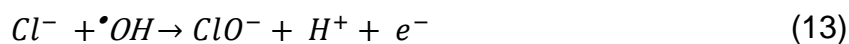
Proces AO može se dodatno poboljšati dejstvom oksidanta kao što su aktivne vrste hlora, persulfati, perfosfati, perkarbonat, vodonik peroksid i dr. koje elektrohemijski nastaju iz supstanci kao što su hloridi, sulfati, fosfati, karbonati, kiseonik koje su prisutne u otpadnim vodama ili se mogu naknadno dodati [127]. Aktivne vrste hlora, persulfati, perfosfati se dobijaju anodnom oksidacijom, a vodonik peroksid (H_2O_2) se generiše katodnom redukcijom.

Hlorom posredovana oksidacija se zasniva na direktnoj oksidaciji hloridnih jona na anodi pri čemu nastaje hlor, hipohloritna kiselina i hipohloritni jon (jednačine 10,11,12):



Koja će vrsta hlora biti dominantna zavisi od pH vrednosti rastvora. Cl_2 prevladava na $pH < 3$, $HClO$ na $3 < pH < 8$, dok ClO^{-} na $pH > 8$ [128]. S obzirom na to da je redoks potencijal $HClO$ ($E^{\circ} = 1,49$ V/SHE) i Cl_2 ($E^{\circ} = 1,36$ V/SHE) viši od redoks potencijala ClO^{-} ($E^{\circ} = 0,89$ V/SHE), oksidacija organskih polutanata je brža u kiseloj sredini.

Upotrebom elektroda poput BDD mogu nastati toksični perhloratni joni (ClO_4^{-}), što je prikazano u jednačini (16):



Aktivne vrste hlora u reakciji sa organskim polutantima tokom AO mogu graditi i visokotoksične organohlorne vrste koje su toksičnije od početnih jedinjenja [129,130].

Na neaktivnim anodama kao što su BDD i PbO_2 mogu nastati i persulfati, perfosfati i perkarbonati kao što je prikazano u jednačinama (17) (18) (19) [131]:





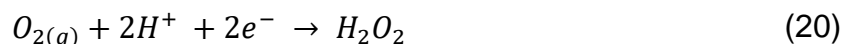
❖ **PbO elektrode za oksidaciju fenola**

Oksidi olova (PbO, PbO₂) davno su poznati kao efikasni anodni materijali za oksidaciju organskih polutanata u otpadnim vodama. Sintetisani su različitim postupcima uključujući elektrohemijsko deponovanje [132,133], ultrazvučni [134] i hidrotermalni postupak. Poznato je da oksidacijom fenola na PbO₂ elektrodi nastaje fenoksi radikal. U prisustvu vode reakcija se dalje nastavlja u pravcu nastanka o- ili p-benzohinona. U zavisnosti od količine fenoksi radikala mogu nastati dimeri ili veći fenolni polimeri poput polifenilen oksida.

Potencijalne tehnološke primene prvenstveno su povezane sa dobrim karakteristikama poput visokog nadnapona za izdvajanje kiseonika, visoka električna provodljivost, dobra otpornost na koroziju i niska cena sinteze [135]. Sa druge strane, aplikativna svojstva su dodatno ograničena vekom trajanja elektrode i ograničenim katalitičkim performansama. Radi poboljšanja elektro-katalitičkih performansi sintetisani su i ispitani kompoziti PbO₂ sa metalnim jonima i oksidima [136–138], sa hitozanom [139], ugljeničnim nanocevima [135], bor-nitridom [140], polietilen glikolom [141] i politetrafluoroetilenom [142].

3.5.2.3. Anodna oksidacija sa elektron generisanim H₂O₂ (AO-H₂O₂)

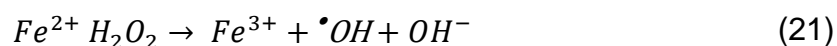
H₂O₂ nastaje redukcijom kiseonika na površini katode u kiseloj i neutralnoj sredini, prema jednačini (20) na potencijalu $E=0,68$ V/SHE [143]:



Proces AO koji se izvodi sa elektrohemijski generisanim H_2O_2 se naziva anodna oksidacija sa elektron generisanim H_2O_2 (AO- H_2O_2). H_2O_2 kao jak oksidant može redukovati sumporna jedinjenja, cijanide i neka organska jedinjenja kao što su aldehidi, mravlja kiselina, nitro i sulfo organska jedinjenja. Iz tog razloga, se elektrohemijski proces sa elektrogenerisanim H_2O_2 obično izvodi u prisustvu Fe^{2+} jona tzv. Fentonov reagens.

3.5.2.4. Elektro-Fenton proces

Reakcijom H_2O_2 i Fe^{2+} u kiseloj sredini nastaje visoko reaktivni $\bullet OH$ (21):



Reakcija je poznata kao Fentonova reakcija [131,144]. Na osnovu ove reakcije razvijeni su brojni EAOPs kao što su elektro-Fenton (EF), foto-elektro-Fenton (PEF), solar-elektro-Fenton (SPEF) i dr. [145–148]. Elektro-Fenton proces se izvodi u 3 stupnja:

1. Kontinuirano elektro-generisanje H_2O_2 na ugljeničnoj katodi po jednačini (20);
2. Dodavanje Fe^{2+} katalizatora u rastvor;
3. Katodna redukcija Fe^{3+} do Fe^{2+} po jednačini (22), a samim tim i kontinuirano generisanje Fentonovog reagensa [145,149,150].



PEF i SPEF prvi je predložio Brillas i sar. [145,151–153], a izvode se ozračivanjem rastvora sa UV i sunčevom svetlošću u elektro-Fenton uslovima.

4. MATERIJAL I METODE

4.1. Korišćeni materijali

Za sintezu nanomaterijala (PbO, PbO₂) i nanokompozita (PbO₂-GNR) su korišćeni:

- kalijum-peroksidisulfat (*Zorka Pharma, p.a*)
- olovo (II) acetat (*Merck*)
- natrijum hidroksid (*Sigma-Aldrich*)
- grafenske nanotračice (99,99% čistoće) sa veličinom čestica L×W 2-15 μm × 40-250 nm (*Sigma-Aldrich*)

Proces ekstrakcije, izvršen je uz odabir sledećih hemikalija:

- cikloheksan (HPLC klasa, *Fisher Chemical*)
- anhidrid sirćetne kiseline (*Mercks reagenzien*)
- kalijum karbonat (*p.a., Lachner industrijska kompanija*)
- 18 Mohm-cm Milli-Q vode visoke čistoće

Proces elektrolize izveden je korišćenjem:

- natrijum sulfat (*Sigma-Aldrich*)
- fenol (*Sigma-Aldrich*)
- standard fenola (*Phenol mix 15 koji u svom sastavu sadrži: 4-hloro-3-metilfenol, 2-hlorofenol, 2,4-dihlorofenol, 2,6-dihlorofenol, 2,4-dimetilfenol, 2,4-dinitrofenol, DNOC, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, pentahlorofenol, fenol, 2,3,4,6-tetrahlorfenol i 2,4,6-trihlorofenol*) koji je čuvan u metanolu, koncentracije 2000 ng mL⁻¹ (*Dr. Ehrenstorfer GmbH*)
- Za podešavanje pH vrednosti korišćen je 0.5 M NaOH (*Sigma-Aldrich*)
- Helijum (*Messer Tehnogas 5.0*)

Sve hemikalije su bile analitičkog stepena čistoće ili bolje (čistoća > 90%).

4.2. Sinteza PbO nanočestica

PbO nanočestice su sintetisane korišćenjem modifikovanog postupka koji je predložio Alagar i sar. [154]. Odgovarajuća količina olovo (II) acetata (1,0 M) je rastvorena u 60 mL dejonizovane vode i zagrevana do 90 °C. Zatim je, uz

neprestano mešanje, kap po kap dodat rastvor NaOH (6,8 g NaOH sa 5 mL dejonizovane vode). Reakciona smeša je postala mutna i na kraju je dobila jarko narandžasto-crvenu boju, nakon čega se prestalo sa mešanjem sve do sedimentacije taloga. Dobijeni proizvod je filtriran, ispran dejoniziranom vodom i osušen preko noći na 90 °C. Da bi se potvrdio sastav dobijenog proizvoda, izvršena je XRPD analiza. XRPD analiza pripremljenog uzorka urađena je da bi se potvrdila kristalna faza nanočestica olovo oksida.

4.3. Sinteza PbO₂ nanočestica

Nanočestice PbO₂ su sintetisane hidrotermalnim postupkom koristeći prethodno sintetisani PbO. Prekursor-materijal PbO (0,26 g) je rastvaran u dejonizovanoj vodi (50 mL) uz konstantno mešanje u trajanju od 20 minuta. Zatim je rastvoru dodat kalijum-peroksidisulfat (0,15 g) i sonifikovan 1 h. Smeša je hermetički zatvorena u autoklavu od nerđajućeg čelika obloženog teflonom, kapaciteta 100 mL i prebačena u pećnicu (*Elektron ELP 06*). Za solvotermalnu kristalizaciju, temperatura je održavana na 120 °C tokom dva časa, a proizvod je hlađen u rerni. Supernatant je odbačen, a talog je ispran nekoliko puta i sušen na 70 °C tokom jednog časa. Naknadna XRPD analiza pripremljenog uzorka izvedena je radi potvrđivanja sinteze PbO₂ nanočestica.

4.4. Sinteza PbO₂-GNR nanokompozita

Nanokompozit PbO₂-GNR je dobijen tehnikom mešanja sintetisanih PbO₂ nanočestica sa GNR u odnosu 3:1 (v/v %) na magnetnoj mešalici tokom 3 časa, odnosno do postizanja homogene suspenzije. Deo uzorka je sušen na 70 °C radi karakterizacije.

4.5. Metode karakterizacije

Kristalna struktura, morfologija i sastav sintetisanog materijala je određena tehnikama rendgenske difraktometrije praha (XRPD), skenirajuće i transmisaone elektronske mikroskopije i energetski disperzivne rendgenske spektroskopije (FESEM-EDS I TEM-EDS).

4.5.1. Rendgenska difraktometrija praha (XRPD)

Rendgenska difraktometrija praha-XRPD je nedestruktivna tehnika koja je korišćena za ispitivanje kristalne strukture i identifikaciju prisutnih kristalnih faza na novosintetisanim materijalima: PbO_2 i PbO_2 -GNR. Difraktogram predstavlja raspodelu intenziteta rendgenskog zračenja (rasejanog) u funkciji ugla rasejanja (2θ), a metoda rendgenske difraktometrije se upravo i zasniva na analizi difrakcione slike nastale rasejanjem X zračenja.

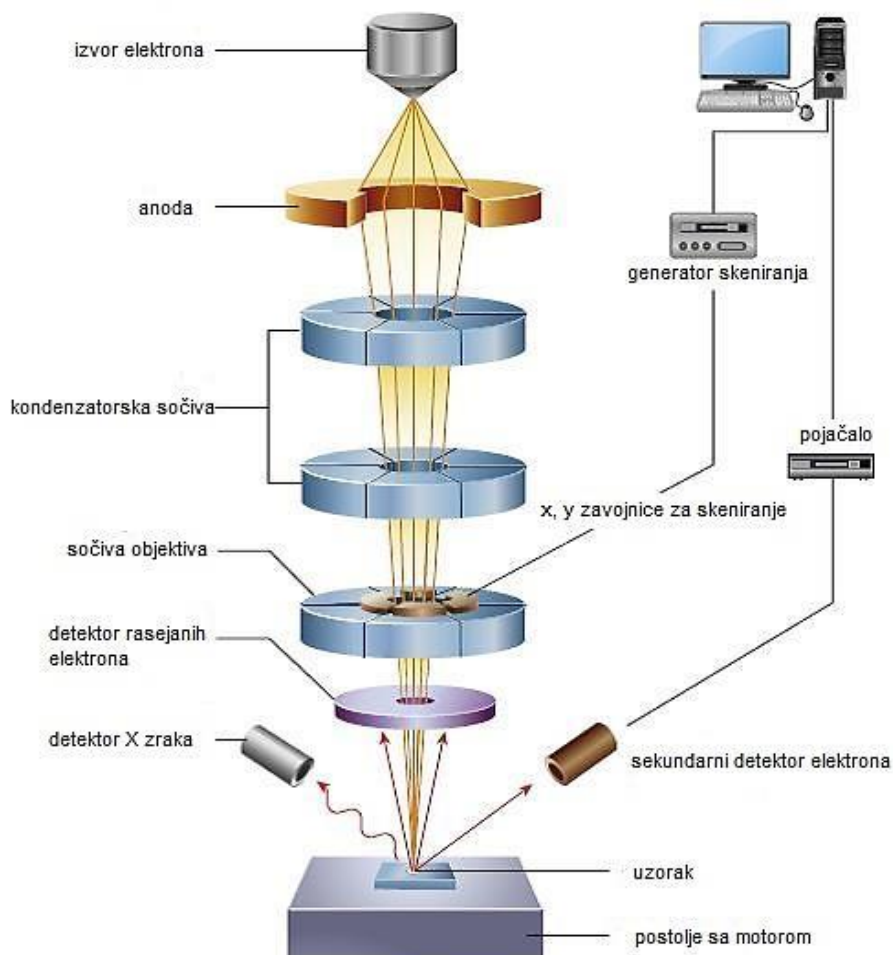
Difraktogrami su snimljeni na rendgenskom difraktometru visoke rezolucije Smart Lab® (*Rigaku, Japan*) korišćenjem $\text{CuK}\alpha$ zračenja ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$) u opsegu 2θ od 10° do 90° , sa korakom od $0,02^\circ$ i brzini skeniranja 2 s po koraku. Napon između katode i anode rendgenske cevi je iznosio 40 kV a jačina struje 30 mA. Identifikacija kristalne faze je izvedena poređenjem difrakcionih pikova sa pikovima na JCPDS kartici iz JCPDS baze (eng. Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

4.5.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa emisijom polja i energetski disperzivna rendgenska spektroskopija (FESEM-EDS)

FESEM-EDS je primenjena za ispitivanja morfoloških karakteristika, i elementarnu analizu sastava sintetisanih materijala.

FESEM formira sliku strukture površine materijala skeniranjem primarnim elektronskim snopom po njegovoj površini. U svakoj tački fokusiranog snopa, kao

posledica interakcije sa atomima površine materijala, nastaju: povratno rasejani elektroni, sekundarni elektroni i karakteristični X zraci, koji doprinose pojavi signala na detektoru.



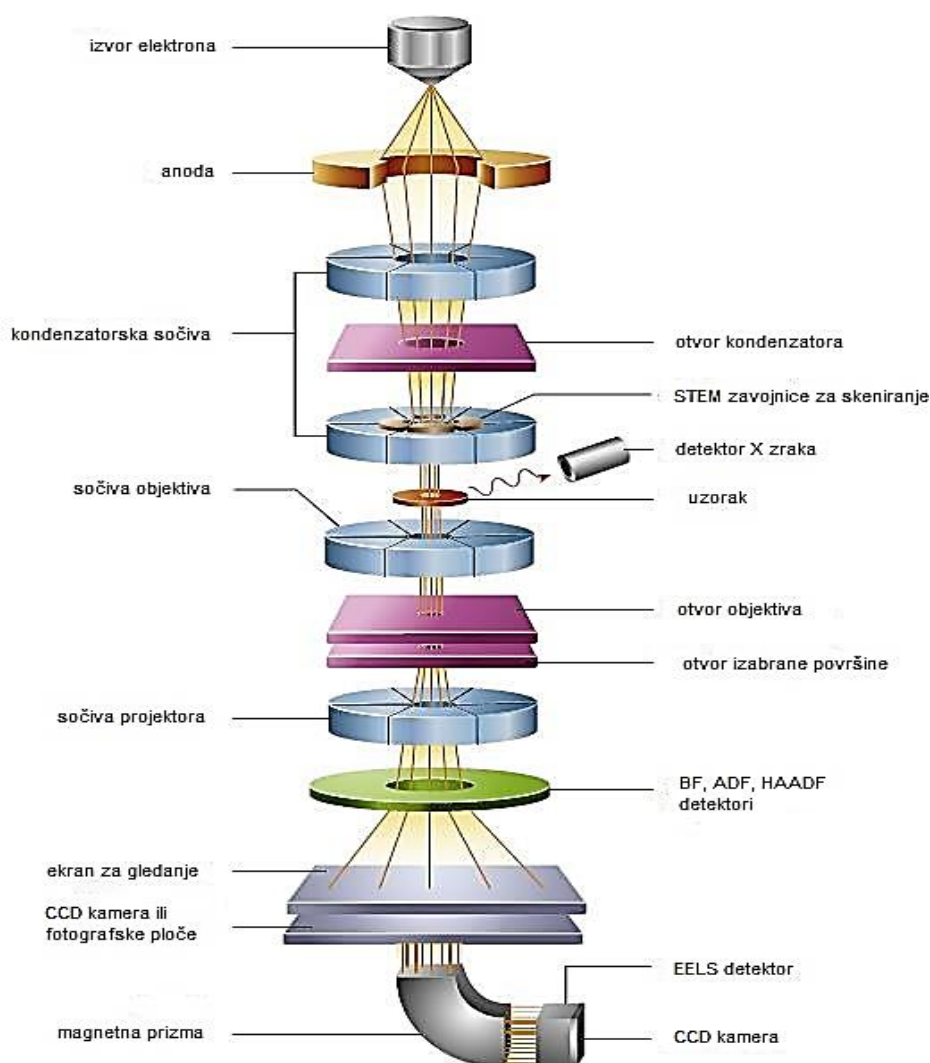
Slika 10. Šematski prikaz FESEM-EDS [155]

Osnovni delovi uređaja su: izvor elektrona, kondenzorska sočiva, regulator skeniranja, objektivska sočiva, nosač uzorka, detektor (slika 10). Na osnovu signala koji potiče od sekundarnih elektrona dobija se topografska slika površine materijala i morfologija na nanometarskoj vrednosti. Za analizu kontrasta, slika je formirana na osnovu signala od povratno rasejanih elektrona (BSE). Spektralnom analizom X zračenja pomoću EDS vrši se kvalitativna i kvantitativna analiza uzorka.

Mikrografije prahova i EDS spektri snimljeni su na FESEM-EDS uređaju proizvođača *FEI Scios 2*. pri naponu ubrzanja jona od 5 kV i pritisku $2,8 \cdot 10^{-4}$ Pa.

4.5.3. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

TEM je metoda koja je korišćena za potpunu strukturnu karakterizaciju sintetisanog materijala. Slika strukture se formira na osnovu efekta interakcije primarnog elektronskog snopa, koji prolazi kroz materijal, sa materijalom. Nastaju: elastično rasejani, difraktovani i sekundarni elektroni. Stoga, uzorak mora biti dovoljno tanak, transparentan za snop, a da očuva strukturu.



Slika 11. Šematski prikaz TEM [155]

Komponente uređaja su: izvor elektrona (katoda, fokusirajuća elektroda i anoda), sistem za fokusiranje (kondenzatorska sočiva sa aperturom), nosač uzorka,

sistem za uvećanje i projektovanje (objektivska sočiva sa aperturom, intermedijalna i projekciona sočiva) i detektor (Slika 11). Komponente su smeštene u cilindričnu mikroskopsku kolonu pod vakumom uz sistem za hlađenje pumpi i sočiva. Ukupno uvećanje je rezultat zbira uvećanja koja daju objektivska, intermedijalna i projekciona sočiva. Ako je energija elektrona reda veličine MeV-a postiže se uvećanje i do milion puta, a prostorna rezolucija bolja od 1 nm. Osim klasične slike u svetlom polju (Bright Field) koja potiče od neskrenutih elektrona, može se dobiti i slika od snopa difraktovanih elektrona (mikroskopija tamnog polja-Dark Field). Ovim tehnikama omogućuje se neposredno posmatranje morfologije, procene veličine i raspodele čestica relevantnih za strukturu.

Morfološke karakteristike sintetisanih uzoraka su analizirani TEM-om na radnom naponu 200 kV. Slike su snimljene na elektronskom mikroskopu *Talos F200X* proizvođača *FEI*, sa CCD kamerom rezolucije 4096×4096 piksela korišćenjem softverskog paketa User Interface. Za hemijsku analizu i elementarno mapiranje korišćen je EDS povezan na TEM koji radi u modu skeniranja STEM (eng. *Scanning Transmission Electron Microscope*). Slike tamnog polja snimane su u HAADF (eng. *High Angle Annular Dark Field*) režimu upotrebom nanosondi veličine ispod 1 nm i dužinom kamere ~ 200 mm. Uzorci za TEM ispitivanje pripremljeni su standardnim postupkom: čvrst prah je dispergovan u etanol, potom je disperzija tehnikom nakapavanja naneta na bakarnu mrežicu koja je obložena ugljeničnim slojem. Posle sušenja na vazduhu uzorak je spreman za mikroskopiranje.

4.6. Modifikacija elektroda

Modifikacija elektroda je izvršena po postupku koji su predložili *Stanković i sar.* [156]. Elektrode od nerđajućeg čelika (Stainless Steel - SS) su isprane prvo dejonizovanom vodom, zatim acetonom i etanolom i sušene na sobnoj temperaturi oko 30 min. Novosintetisani nanomaterijal PbO_2 -GNR je dispergovan u dimetilformamidu (DMF) sonifikacijom u trajanju od 2 h (5 mg mL^{-1}) i tehnikom nakapavanja nanet na prethodno pripremljene SS elektrode. Modifikovane elektrode su sušene u trajanju od 24h na sobnoj temperaturi i označene su kao PbO_2 -GNR.

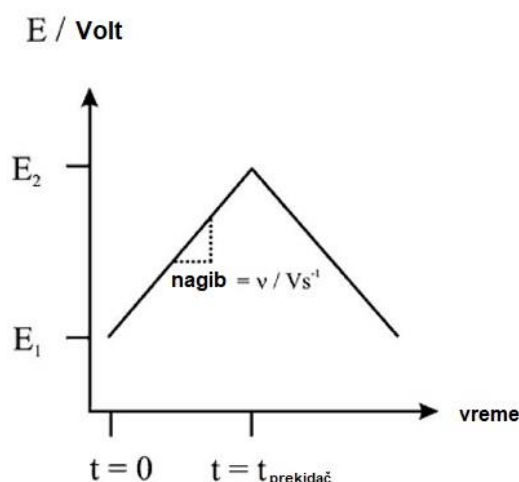
4.7. Elektrohemijski eksperimenti

4.7.1. Ciklična voltametrija

Cikličnom voltametrijom (CV) su određene efektivne površine PbO_2 -GNR elektrode (modifikovane) i elektrode od nerđajućeg čelika (nemodifikovane elektrode), ispitano je elektrohemijsko ponašanje modifikovane elektrode i određen potencijal oksidacije fenola.

CV je savremena elektrohemijska metoda za ispitivanje elektrohemijskog ponašanja sistema. Metodu je razvio i teorijski opisao Randles 1948 godine [157].

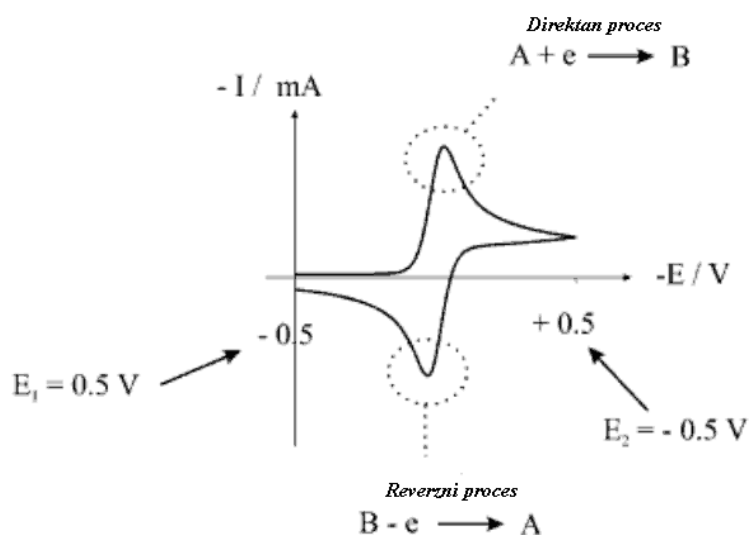
Za merenja cikličnom voltametrijom se koristi troelektrodni sistem koji se sastoji od radne, referentne i kontra elektrode. Potencijal se dovodi između radne i referentne elektrode, a meri se struja između radne i kontra elektrode. Potencijal radnoj elektrodi se zadaje kao linearno rastuća funkcija vremena po programu polarizacije kako je prikazano na slici 12. Izmereni strujni signal radne elektrode u funkciji primenjenog potencijala predstavlja tzv. I-E krivu poznatu kao ciklični voltamogram (ciklovoltamogram, ciklovoltametrijske krive) (Slika 13) [158].



Slika 12. Šematski prikaz programa polarizacije radne elektrode [158]

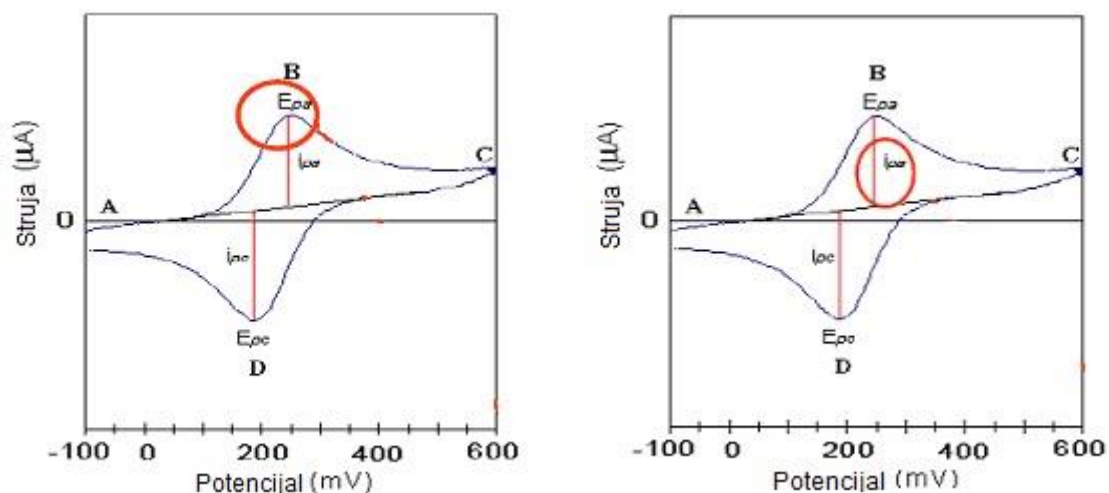
Potencijal (mV) se menja od početne vrednosti E_1 do konačnog potencijala E_2 (direktna polarizacija odnosno direktan proces, redukcija) i po dostizanju E_2 polarizacija se nastavlja konstantnom brzinom u suprotnom smeru ka početnom

potencijalu (reverzna polarizacija, odnosno reverzni proces, oksidacija). Brzina promene potencijala, v (dE/dt), može da se podešava i kreće se od 1mVs^{-1} karakteristične za stacionarnu metodu do nekoliko stotina volti u sekundi. Primenjen potencijal oksiduje ili redukuje vrste prisutne u elektrolitu voltametrijske ćelije. Vrste koje se redukuju i izdvajaju pri katodnoj polarizaciji elektrode se oksiduju pri promeni polarizacije [20]. E_1 je eksperimentalno odabrana vrednost i obično se bira tako da nema strujnog odziva ili je odziv zanemarljivo male vrednosti. To znači da se na izabranom početnom potencijalu elektroaktivne vrste ne redukuju, odnosno oksiduju. Konačni potencijal E_2 se bira tako da u intervalu (E_2-E_1) dolazi do procesa oksidacije i/ili redukcije elektroaktivnih vrsta koje su od interesa za zadato ispitivanje [158].



Slika 13. Ciklovoltamogram [158]

Izuzetno važne karakteristike cikličnih voltamograma date su na slici 14. Krive su poznate i kao ciklovoltamogramski talasi i karakterišu se sledećim parametrima: struja pika i_p (odnosno struja anodnog i_{pa} i katodnog pika i_{pc}), potencijal pika E_p (odnosno potencijal oksidacije E_{pa} i potencijal redukcije E_{pc}), poluširina pika $E_p - E_{p/2}$, razlika potencijala anodnog i katodnog pika ΔE_{pp} i polutaladni potencijal $E_{1/2}$.



Slika 14. Karakteristike ciklovoltamograma: struja anodnog-pika- i_{pa} i katodnog-pika- i_{pc} ; potencijal oksidacije- E_{pa} i potencijal redukcije- E_{pc} [158]

U doktorskoj disertaciji ciklovoltamogramska merenja su izvedena na uređaju Gamry Instrument-Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA 06230. Merenja su sprovedena u troelektrodnom sistemu. Kao radne elektrode korišćene su elektroda od nerđajućeg čelika koja je modifikovana sa PbO_2 -GNR i čista tj. nemodifikovana elektroda od nerđajućeg čelika. Referentna elektroda bila je Ag/AgCl, dok se kao kontra elektroda koristila platina.

4.7.2. Elektrolitička oksidacija fenolnih jedinjenja

Elektrolitička oksidacija je izvedena u zatvorenoj, nepodeljenoj, termostatiranoj dvoelektrodnoj ćeliji. Kao kontra elektroda korišćena je elektroda od nerđajućeg čelika. Modifikovana čelična elektroda sa PbO_2 -GNR imala je funkciju radne elektrode. Eksperimenti su rađeni na sobnoj temperaturi, 25 ± 1 °C. Elektrode površine 2 cm^2 (dimenzija $1 \times 2 \text{ cm}$) su postavljene u elektrolitičku ćeliju u vertikalnom položaju, međusobno paralelno na fiksnom rastojanju od 2 cm.

4.7.3. Priprema elektrolitičkog rastvora

287,5 μL standardne smeše fenola (Phenol mix - 15) odmereno je u staklenu posudu koja je potom dopunjena sa 0,1 M Na_2SO_4 do ukupne zapremine od 23 mL.

Koncentracija pojedinačnog fenolnog jedinjenja u elektrolitu je bila $25 \mu\text{g mL}^{-1}$. Nakon određenog vremena elektrolitičkog procesa, uzimani su alikvoti elektrolita radi određivanja koncentracije pojedinačnog fenolnog jedinjenja koristeći GC-MS tehniku. Kao pomoćni elektrolit je korišćen natrijum sulfat. Natrijum sulfat je izabran kao model sulfatom bogatih otpadnih voda jer u procesu elektrolize ne dovodi do formiranja toksičnih nusproizvoda, a nalazi se u realnim uzorcima otpadnih voda tekstilne industrije [159].

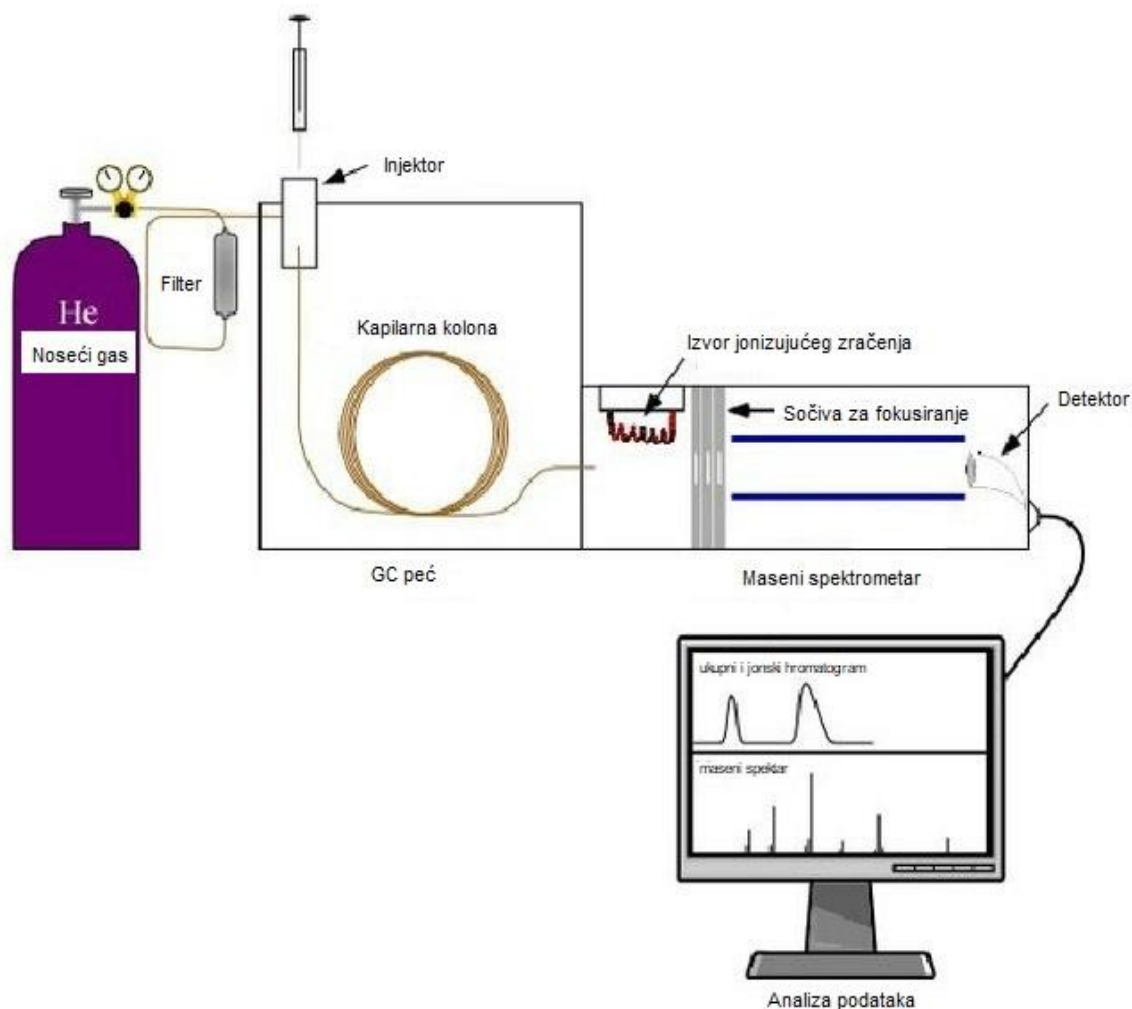
4.8. Analiza

4.8.1. Ekstrakcija

Ekstrakcija fenolnih jedinjenja je izvedena u skladu sa Standardnom metodom *EN 12673: 1998* [160]. Alikvot elektrolita (0,2 mL) je prenešen pipetom u levak za odvajanje. Dodato je 1 mL rastvora kalijum karbonata (1 M) i 0,2 mL anhidrida sirćetne kiseline. Uzorak u levku za odvajanje je zatvoren i snažno mućkan tokom 5 minuta (da se omogući oslobađanje ugljen dioksida). Zatim je dodat 1 mL cikloheksana i mućkanje je nastavljeno još 5 min. Nakon toga, rastvori su stajali oko 10 minuta da bi se došlo do razdvajanja faza. Faza cikloheksana je prenešena u bočicu i višak vode otklonjen dodavanjem anhidrovanog natrijum sulfata. Neposredno pred GC-MS analizu, ekstrakt je filtriran kroz membranski $0,45 \mu\text{m}$ filter. Isti postupak primenjen je za kalibracione rastvore i regresionom analizom su dobijene regresione jednačine. Koncentracija pojedinačnog fenolnog jedinjenja je izračunata korišćenjem regresionih jednačina.

4.8.2. Kvalitativna i kvantitativna analiza

Kvalitativna i kvantitativna analiza smeše fenolnih jedinjenja urađena je na uređaju 7890B GC System, 5977MSD (Slika 15), proizvođača Agilent Technologies, SAD.



Slika 15. Šematski prikaz GC-MS sistema [161]

Korišćena je kapilarna kolona Agilent J&V (HP-5ms dimenzija 30 m x 0.25 mm i.d., debljine 0,25 μm). Uslovi hromatografskog snimanja:

- temperaturni program:
 - Inicijalno 0,2 min. na 60 °C
 - Od 60 °C do 150 °C sa brzinom zagrevanja 30 °C min^{-1} (održavano 0 min),
 - od 150 °C do 179 °C sa brzinom zagrevanja 8 °C min^{-1} (održavano 0 min),
 - od 179 °C do 240 °C brzinom zagrevanja 20 °C min^{-1} (2 min održavanja),
 - od 240 °C do 320 °C brzinom zagrevanja 50 °C min^{-1} (konstantno održavanje 5 min).
- temperatura injektora: 250 °C;
- injektovana zapremina 0,5 μL .
- brzina protoka gasa: 1,9 mL min^{-1} (Helijum, čistoće 5.0)

- temperatura prenosne linije: 310 °C.
- jonizacija: kinetička energija elektrona 70 eV.

Maseni spektri i hromatogrami (ukupni i jonski hromatogram) su dobijeni automatskim skeniranjem u rasponu masa 45–300 m/z. GC/MS podaci su obrađeni korišćenjem programskog paketa Agilent GC-MS MassHunter i bibliotekom masenih spektara NIST 14.

4.8.3. Određivanje ukupne efikasnosti

Sa tehničko-tehnološkog aspekta primene anodne oksidacije kao metode za dekontaminaciju otpadnih voda zagađenih fenolnim jedinjenjima je značajno odrediti efikasnost procesa.

Efikasnost primenjenog procesa je određena izrazom:

$$\varepsilon = \frac{(c_0 - c)}{c_0} 100 \quad (23)$$

gde je:

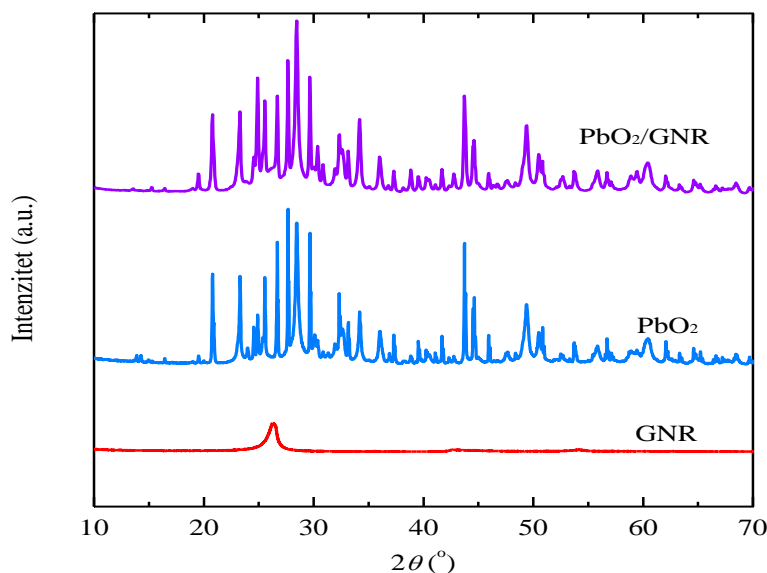
- ε efikasnost procesa u %,
- c_0 ukupna koncentracija fenolnih jedinjenja na početku procesa u (mg/L);
- c ukupna koncentracija fenolnih jedinjenja posle primene procesa u (mg/L).

5. REZULTATI I DISKUSIJA

5.1. Karakterizacija materijala

5.1.1. XRPD

XRPD difraktogrami PbO_2 nanočestica, PbO_2 -GNR nanokompozita i GNR-a su prikazani na Slici 16. Posmatranjem difraktograma sintetisanih prahova mogu se primetiti jasno definisani, oštri pikovi visokih intenziteta. Poređenjem položaja pikova na difraktogramu sintetisanog PbO_2 sa podacima iz JCPDS baze može se uočiti poklapanje sa karticom pod rednim brojem 96-900-9092 (vidi prilog 1). Time se potvrđuje da je korišćenjem PbO kao predkursora, sintetisan materijal koji odgovara ortorombičnoj kristalnoj strukturi $\alpha\text{-PbO}_2$ faze, prostorne grupe Pbcn [60]. XRPD difraktogram GNR-a je uslovno rečeno jednostavan, na istom se vidi samo difrakcioni pik na položaju $26,3^\circ$ koji potiče od refleksije sa (001) kristalografske ravni C GNR-a. Sa druge strane, na XRPD difraktogramu PbO_2 -GNR-a nanokompozita, uočeni difrakcioni pik koji potiče od GNR-a na položaju $26,3^\circ$ je niskog intenziteta u poređenju s pikovima PbO_2 , najverovatnije usled visokog stepena kristaliniteta PbO_2 .



Slika 16. Rendgenski difraktogram praha GNR, PbO_2 i PbO_2 -GNR [162]

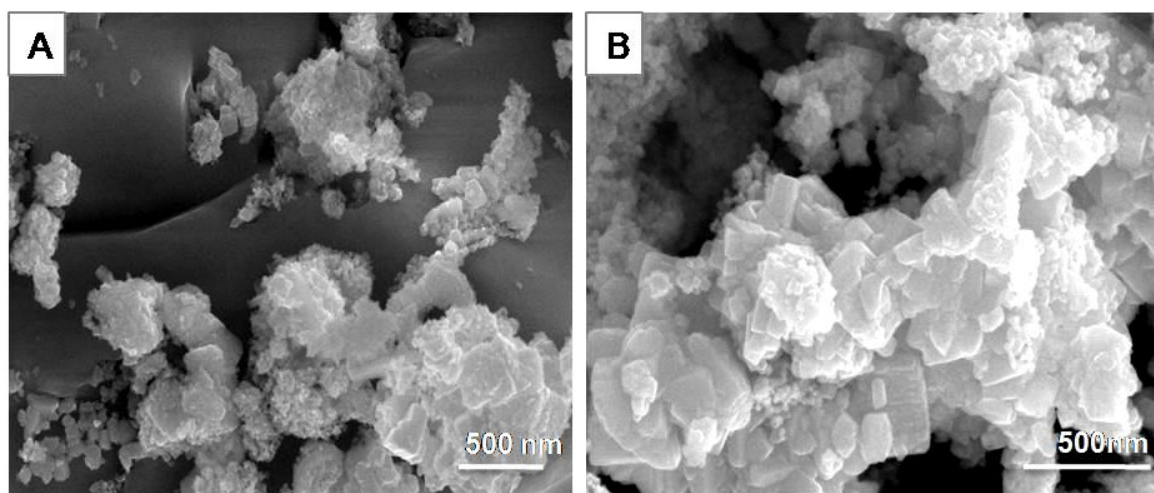
Srednja vrednost veličine kristalita PbO_2 (D) od 28,1 nm je izračunata iz poluširine difrakcionog pika na položaju $28,4^\circ$ korišćenjem Debaj – Šererove jednačine (24):

$$D = k\lambda/\beta \cos \theta \quad (24)$$

gde je θ - Bragg-ov difrakcioni ugao u radijanima, β - širina pika na polovini visine u radijanima, λ - talasna dužina rendgenskog zračenja u nm (CuK α zračenje, 0,15418 nm) i k je konstanta (0.89).

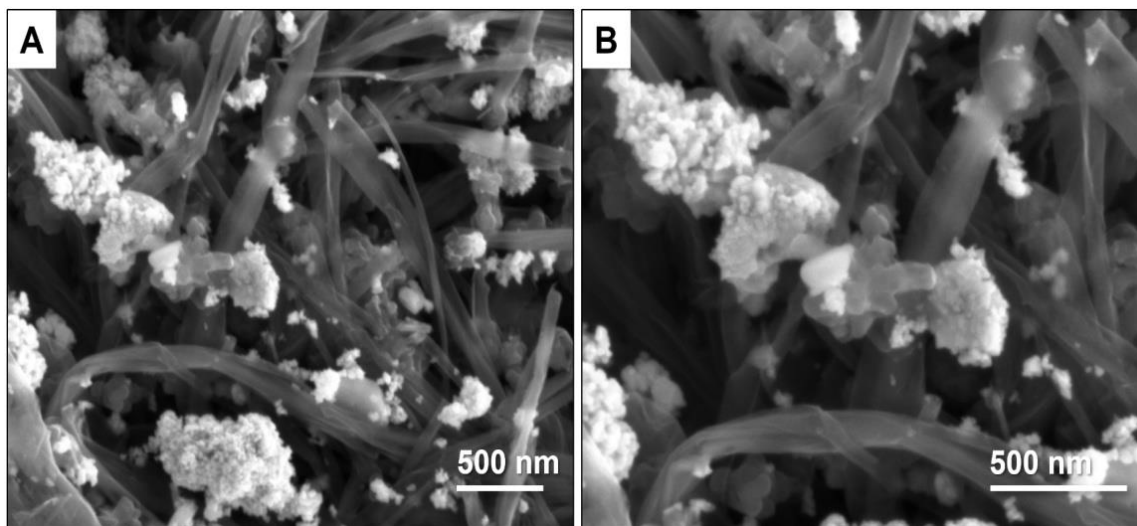
5.1.2. FE-SEM-EDS

Kao što je u predhodnom poglavlju navedeno (vidi 4.5.2) morfologija i elementarni sastav PbO_2 i nanokompozita PbO_2 -GNR su proučavani sa FESEM-EDS (Slike 17, 18 i 19).



Slika 17. FE-SEM mikrografije PbO_2 : A) uvećanje 50.000 \times i B) uvećanje 80.000 \times

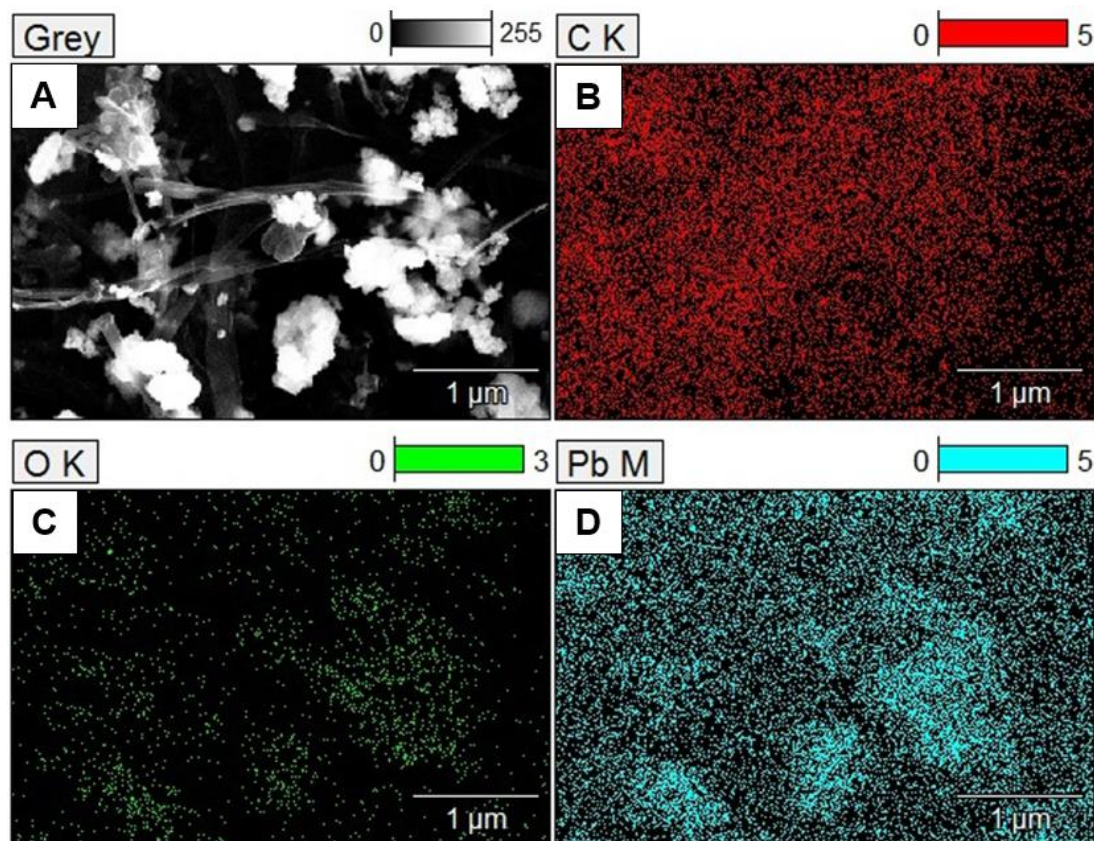
Mikrografije predstavljene na slikama 17 prikazuju izgled sintetisanog PbO_2 , pri različitim uvećanjima. Praškasti uzorak se sastoji od aglomerata nepravilnog oblika i neujednačenih veličina. Pri većem uvećanju slike (Slika 17B) se primećuje da je aglomerat izgrađen od međusobno spojenih zrna pretežno pločastog oblika.



Slika 18. FE-SEM mikrografije PbO_2 -GNR nanokompozita: A) uvećanje 50.000 \times i B) uvećanje 80.000 \times [162]

FE-SEM mikrografija (Slika 18) PbO_2 -GNR nanokompozita pokazuje prisustvo aglomerata nanočestica PbO_2 na površini GNR-a nanotračica. Takođe, analizom EDS (slika 19E) potvrđeno je prisustvo Pb, O i C sa masenim sadržajem elemenata od 58,13; 9,72 i 32,15 %, respektivno.

Slike elementarnog mapiranja (Slika 19 B,C,D) pokazuju da su čestice Pb i O dispergovane po površini GNR-a. Poređenjem mikrografija PbO_2 i kompozita PbO_2 -GNR (slike 17 i 18) može se uočiti da prisustvo GNR-a u kompozitu ne menja morfologiju PbO_2 .

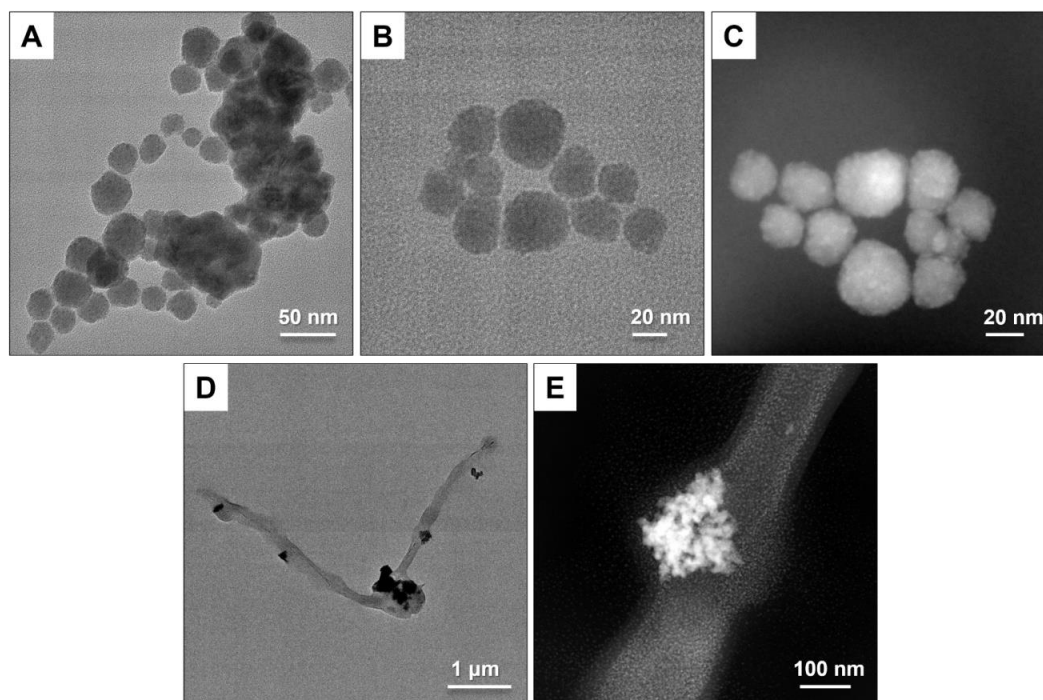


Slika 19. FESEM-EDS karakterizacija PbO₂-GNR nanokompozita: A) FESEM mikrografija; (B–D) EDS elementarno mapiranje C, O i Pb, respektivno i E) EDS spektar

5.1.3. TEM

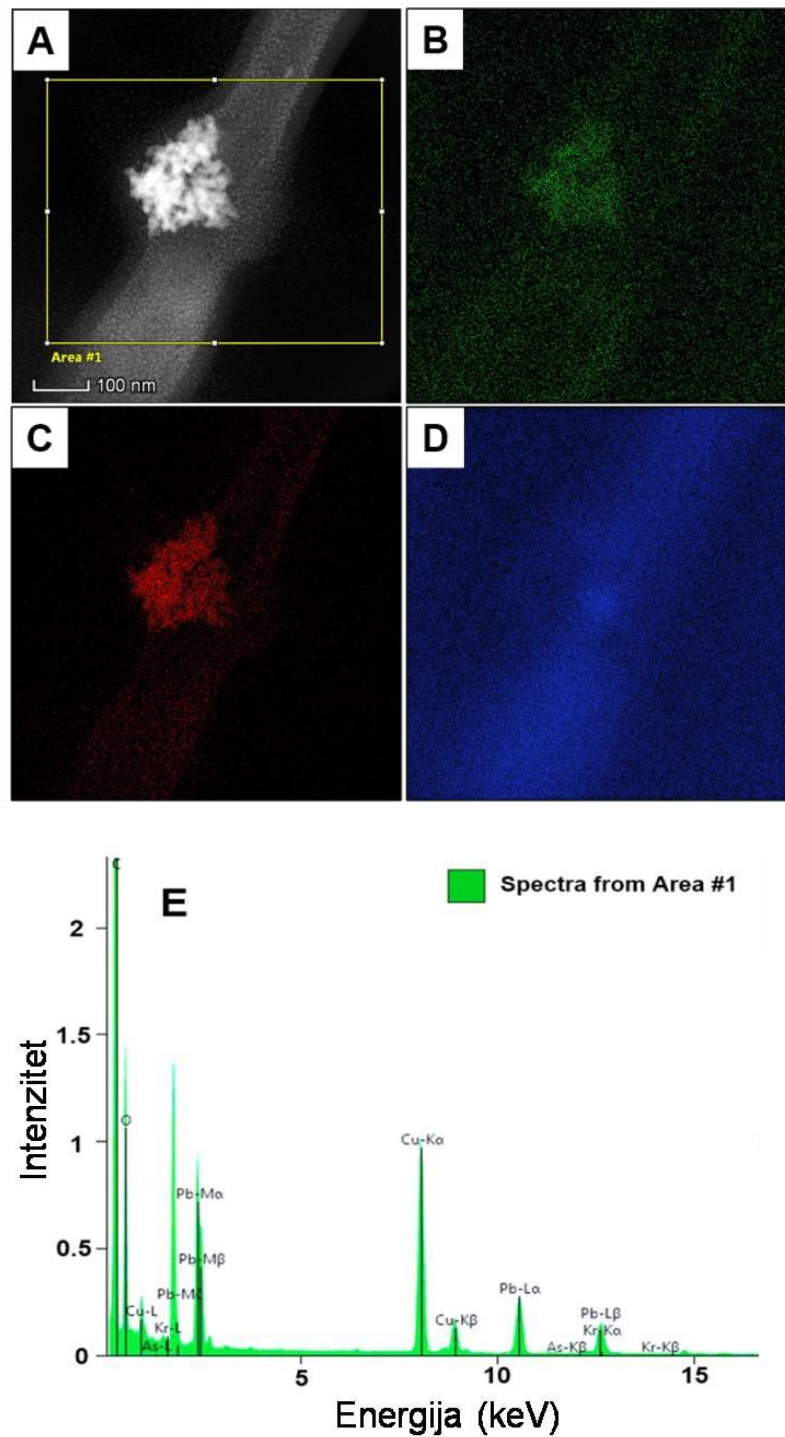
Reprezentativne TEM mikrografije PbO₂ nanočestica i PbO₂-GNR nanokompozita prikazane su na Slici 20 pri različitim uvećanjima.

Kao što se vidi na slici 20 (A, B, C) čestice PbO_2 su kružnih i šestougaonih oblika veličine od 15 do 30 nm. Ta vrednost odgovara rezultatima XRPD analize. Sličnu strukturu čestica PbO_2 su dobili Singh i sar. [163] korišćenjem elektrodepozicije kao metode za sintezu naznačenog materijala. TEM slike tamnog polja pokazuju da se čestice PbO_2 grupišu na površinama nanotračica - GNR-a (Slika 20 D, E) što je u saglasnosti sa rezultatima SEM analize.



Slika 20. TEM mikrografija : A) PbO_2 sa niskim uvećanjem; B) PbO_2 sa visokim uvećanjem; C) HAADF mikrografija PbO_2 ; D) PbO_2 -GNR nanokompozit sa niskim uvećanjem i E) PbO_2 -GNR nanokompozit sa visokim uvećanjem [162]

Slike elementarnog mapiranja i EDS analiza potvrđuju da se nanokompozit sastoji od C, O i Pb (vidi sliku 21). Takođe, na EDS spektru je uočen Cu, koji potiče od bakarne rešetke obložene ugljenikom koja se koristila za pripremu uzorka za mikroskopiranje.

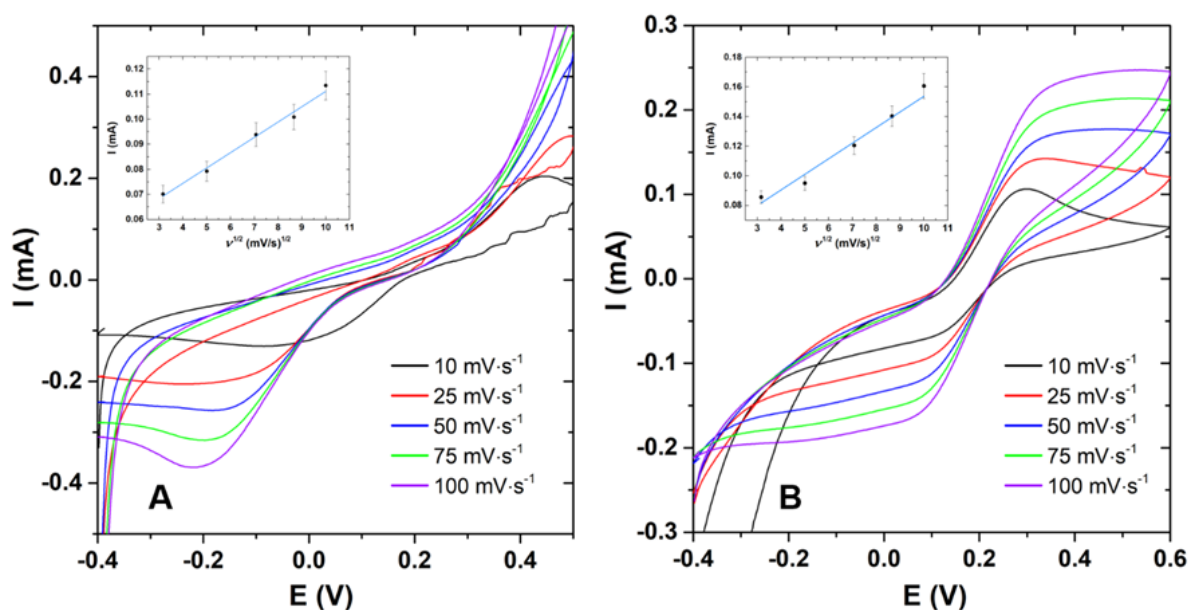


Slika 21. TEM-EDS karakterizacija PbO₂-GNR nanokompozita: A) HAADF mikrografija sa odabranom površinom; B–D) EDS elementarno mapiranje O, Pb and C, respektivno i E) EDS spektar [162]

5.1.4. Ciklična voltametrija

❖ Elektrohemijska karakterizacija i određivanje efektivne površine elektroda

Elektrohemijska karakterizacija elektroda je izvedena ispitivanjem oksido-redukcionih karakteristika redoks para $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ u 0,1 M rastvoru KCl. Obe ispitivane elektrode daju elektrohemijski odziv koji potiče od oksido-redukcionih reakcija ispitivanog redoks para (Slika 22). Razlika potencijala struje anodnog i katodnog pika- ΔE u sistemu sa modifikovanom elektrodom je značajno manja u odnosu na nemodifikovanu tj. elektrodu od nerđajućeg čelika.



Slika 22. Ciklični voltamogrami $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1 mM) na A) anodi od nerđajućeg čelika; B) PbO_2 -GNR-modifikovanoj anodi pri različitim brzinama promene potencijala. Radni elektrolit 0,1 M KCl.

To ukazuje da se modifikacijom elektrode povećava veličina aktivne površine i difuzioni sloj elektrode.

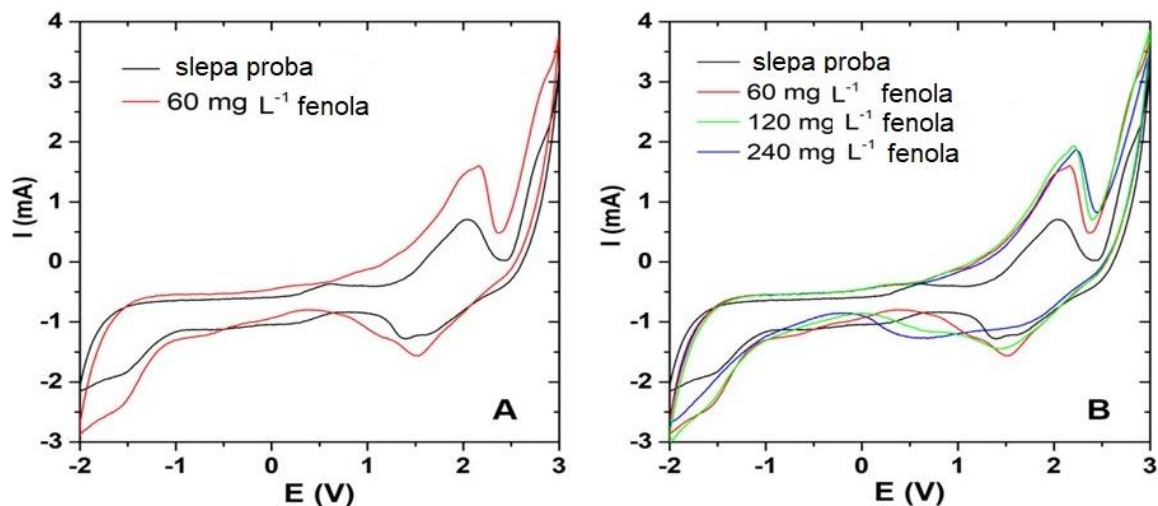
U cilju određivanja aktivne tj. efektivne površine elektroda snimani su ciklični voltamogrami 1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$ u pomoćnom elektrolitu 0,1 KCl na 25 °C pri različitim brzinama promene potencijala. Efektivna površina nemodifikovane i modifikovane PbO_2 -GNR elektrode je izračunata pomoću jednačine Randles-Ševčik (eng. Randles-Sevcik) [94,164,165]:

$$I_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} v^{1/2} c_0^* \quad (25)$$

gde je n broj elektrona koji učestvuju u elektrodnom procesu (u konkretnom slučaju $n=1$), A je aktivna površina elektrode, D_0 je koeficijent difuzije (za $K_3[Fe(CN)_6]$ is $7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), v je brzina promene potencijala i c_0^* je koncentracija $K_3[Fe(CN)_6]$ (1 mM). Nagib prave funkcije zavisnosti, $I_p = f\left(v^{\frac{1}{2}}\right)$ prikazane na slici 21, daje efektivnu površinu elektrode tj. anode. Eksperiment sa računom pokazuje da je efektivna površina elektrode od nerđajućeg čelika $2,41 \text{ cm}^2$, a modifikovane PbO_2 -GNR anode $5,54 \text{ cm}^2$ tj. više od dva puta veće vrednosti.

❖ Elektrohemijsko ponašanje PbO_2 -GNR elektrode

Ispitivanja elektrohemijskog ponašanja PbO_2 -GNR elektrode u 0,1 M Na_2SO_4 elektrolitu i određivanje potencijala oksidacije fenola je izvedeno primenom ciklične voltometrije. U tu svrhu snimljena je serija ciklovoltamograma u opsegu potencijala od -2 do 3 V pri brzini promene potencijala $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ u odsustvu i prisustvu fenola (Slika 23).

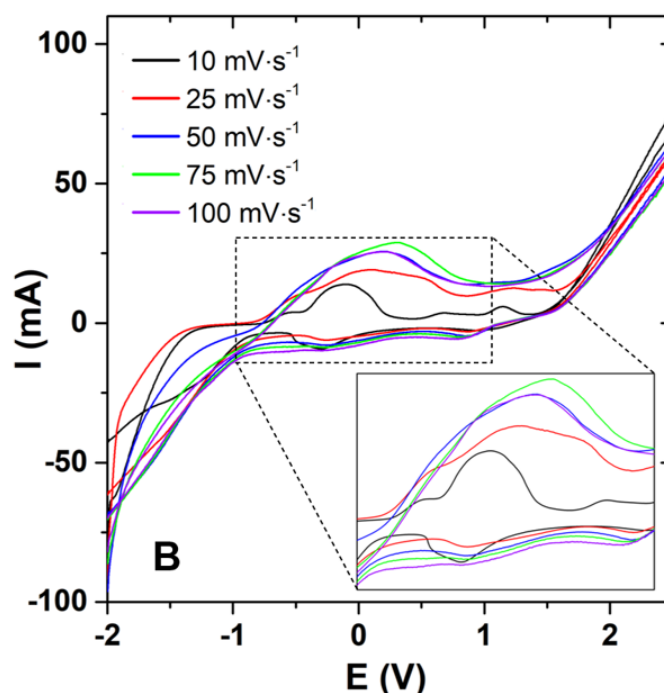


Slika 23. A) Ciklični voltamogrami PbO_2 -GNR elektrode u $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ na pH 8 pri brzini promene potencijala $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ i B) elektrolita sa fenolom u različitim koncentracijama posle 10 ciklusa [162]

Dodatkom fenola u koncentraciji 60 mg L^{-1} ne uočava se prisustvo novih anodnih i katodnih pikova posmatrano u odnosu na CV krivu pomoćnog elektrolita (Slika 23). To dokazuje da ne dolazi do anodne oksidacije fenola na površini modifikovane elektrode. Na osnovu podataka iz literature [166] i redoks potencijala para $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ ($E^\circ(\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 1,8 \text{ V}$) uočeni pik oksidacije na $1,8 \text{ V}$ može poticati od oksidacije hidroksilnog jona. Poznato je da oksidacijom fenola na PbO_2 elektrodi nastaje fenoksi radikal. U prisustvu vode reakcija se dalje nastavlja u pravcu nastanka o- ili p-benzohinona. U zavisnosti od količine fenoksi radikala mogu nastati dimeri ili fenolni polimeri poput polifenilen oksida.

S druge strane, povećanjem koncentracije fenola struja anodnog pika se povećava i potencijal anodnog pika se pomera ka pozitivnijim vrednostima (do $2,3 \text{ V}$), u odnosu na osnovni elektrolit. Uočeno ponašanje potvrđuje da dolazi do oksidacije fenola. Sa daljim povećanjem koncentracije fenola do 240 mg L^{-1} (Slika 23B) ne dolazi do povećanja struje anodnog pika što implicira da oksidacija nije difuziono kontrolisan proces.

Kinetika anodne oksidacije fenola je dodatno ispitana snimanjem cikličnih voltamograma pri različitim brzinama promene potencijala od 10 do $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ (Slika 24).

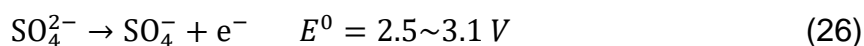


Slika 24. Ciklični voltamogrami fenola na modifikovanoj PbO₂-GNR-a elektrodi pri različitim brzinama promene potencijala 10, 25, 50, 75 and 100 mV·s⁻¹.

Uočena nelinearna korelacija struje u odnosu na kvadrat korena brzine promene potencijala, pomeranje potencijala anodnog pika ka pozitivnijim vrednostima i smanjenje struje, jasno ukazuju na to da je elektrodni proces kontrolisan adsorpcijom. Slično ponašanje su приметili i drugi autori [167–169].

U skladu sa *Comninellis i sar.* [170] fenol u vodenim rastvorima se oksiduje indirektno preko adsorbovanih hidroksilnih radikala. Adsorbovani hidroksilni radikali nastaju oksidacijom vode na površini anode. PbO₂ i PbO₂-GNR su klasifikovane kao neaktivne elektrode. Usled slabe interakcije hidroksilnih radikala sa površinom elektrode, oksidaciju fenola vrši hidroksilni radikal. Tokom tog procesa, količina adsorbovanih hidroksilnih radikala na površini PbO₂ opada, dok se prenos elektrona ka elektrodi ubrzava, što dovodi do povećanja struje anodnog pika kao što je primećeno na slici 24.

S druge strane, SO₄^{•-} reaktivne vrste mogu se generisati iz rastvora na PbO₂-GNR anodi prenosom jednog elektrona kao što je prikazano u jednačini (26):



koji reaguju sa organskim jedinjenjima i razgrađuju ih, kao što je to u slučaju 2,4-dimetilfenola u baznoj sredini [171]. To je upravo i objašnjenje za pomeranje potencijala anodnog pika ka pozitivnijim vrednostima sa povećanjem koncentracije fenola u rastvoru.

5.2. Elektrohemijaska oksidacija smeše fenolnih jedinjenja

Nakon potvrde da na novosintetisanjoj PbO₂-GNR elektrodi u vodenoj sredini dolazi do oksidacije fenola, a pod pretpostavkom da se oksiduju i njeni hlorovani i metilovani hemijski analozi, izvedena je anodna oksidacija vodenog rastvora smeše fenolnih jedinjenja u dvoelektrodnom sistemu opisanom u poglavlju 4.7.2. U literaturi nisu zabeleženi primeri istovremene elektrohemijske degradacije kompleksne smeše fenolnih jedinjenja na PbO₂-GNR elektrodi, pa je zanimljivo ispitati mogućnost njihove oksidacije i identifikovati intermedijere i proizvode koji nastaju. Vodeni rastvor smeše fenolnih jedinjenja je izabran kao model sistem sulfatnih otpadnih voda iz tekstilne industrije čija se pH vrednost kreće u opsegu od pH 7,5 do 8,7 [159]. Upravo iz tog razloga elektrohemijaska degradacija je praćena na pH 8,3. Takođe, radi poređenja efikasnosti upotrebe PbO₂-GNR elektrode za degradaciju organskih polutanata merenja su izvedena i u kiseloj sredini na pH 3. Time je iskazana i mogućnost primene modifikovane elektrode za elektrohemijski tretman otpadnih voda koje potiču iz hemijske industrije. Ukoliko je dekontaminacija anodnom oksidacijom efikasna smanjili bi se troškovi usled smanjenja utroška hemikalija koje se inače koriste za podešavanje pH vrednosti pri konvencionalnom tretiranju. Anodna oksidacija je izvedena u potenciostatskim režimu pri potencijalima 2,3 i 3 V. Na osnovu prethodnih ciklovoltametrijskih merenja odabran je potencijal od 2,3 V kao utvrđena vrednost potencijala na kojem dolazi do oksidacije fenola. Kasnije je

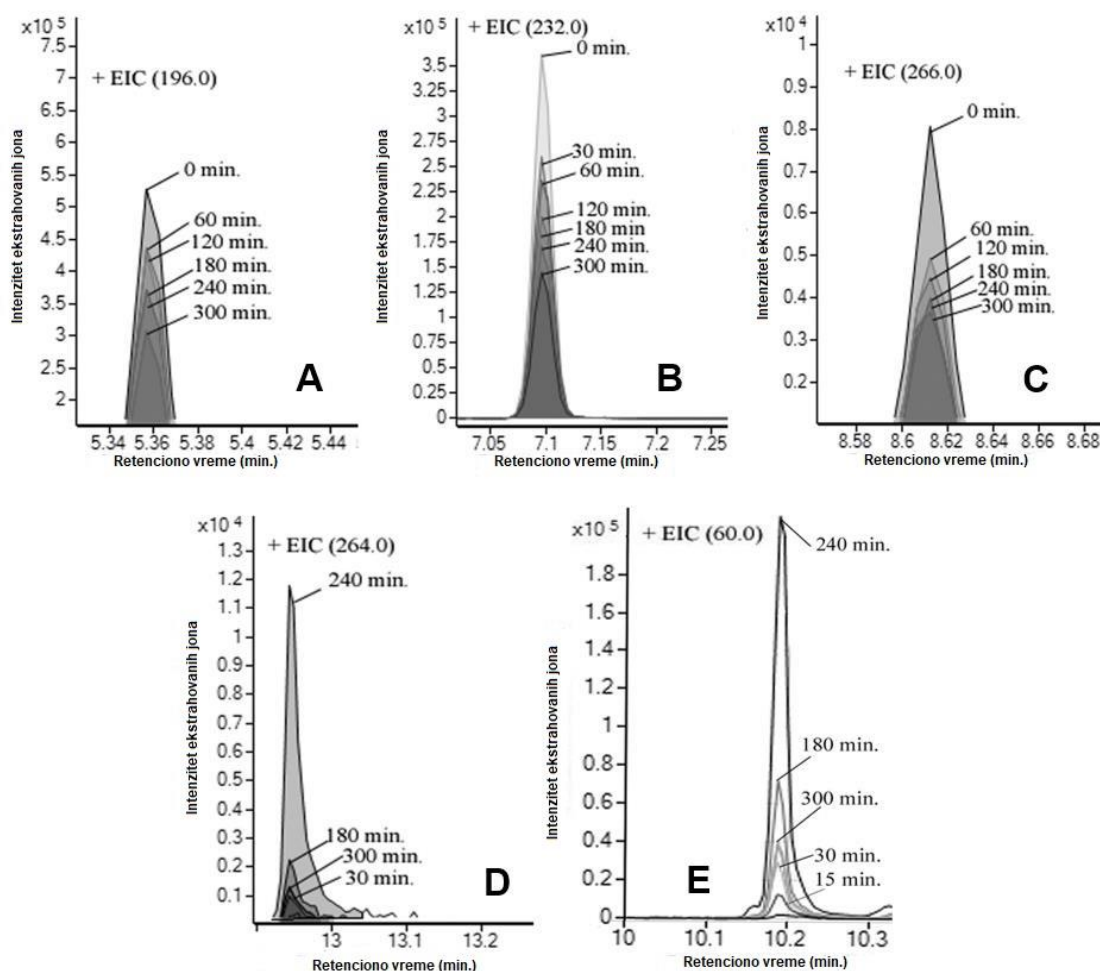
radi poređenja efikasnosti procesa odabran i potencijal 3 V. Izbor većeg potencijala rezultirao bi intenzivnim izdvajanjem kiseonika usled oksidacije H₂O. Intenzivno izdvajanje kiseonika doprinosi procesu razgradnje. Elektroliza u baznoj sredini je urađena i na elektrodama od nerđajućeg čelika, ali je promena koncentracije fenolnih jedinjenja u granici greške analitičke metode. Identifikacija i kvantitativna analiza smeše fenolnih jedinjenja na različitim vremenima trajanja elektrolize je izvedena tehnikom GC-MS. Fenolna jedinjenja i intermedijeri su identifikovani prema karakterističnim masenim spektrima i karakterističnim jonima. Određivanje koncentracije individualnih fenolnih jedinjenja je izvedeno primenom regresionih jednačina koje su prikazane u tabeli 2. Pre analize alikvota određeni su i osnovni parametri za primenu analitičke metode (Tabela 2).

Tabela 2. Regresiona jednačina, koeficijent korelacije, LOD i LOQ individualnih fenolnih jedinjenja

Naziv fenolnog jedinjenja	Retenciono vreme (min.)	Acetilovani oblik				Regresiona jednačina	R ²	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)
		1.jon	Rel. Intenzitet (%)	1.jon	Rel. Intenzitet (%)				
fenol	2,959± 0,05	94	100	66	26	y=63428.65x+8500,72	0,998	0,01	0,03
2 hlorkfenol	3,703 ± 0,05	128	100	130	34	y=49262.26x-17141.78	0,997	0,01	0,03
2,4-dimetil fenol	3,926 ± 0,05	122	100	107	85	y=58063x-143	0,990	0,03	0,10
2,4-dihlorfenol	4,647 ± 0,05	162	100	164	66	y=30344.13x-12304.06	0,995	0,03	0,10
2,6-dihlorfenol	4,510 ± 0,05	162	100	164	67	y=40447.06x-19717.05	0,995	0,01	0,03
4-hlor-3-metil fenol	4,561 ± 0,05	107	100	144	60	y=52419x-17564	0,995	0,01	0,03
2,4,6-trihlorfenol	5,402 ± 0,05	196	100	164	66	y=22106x-3871	0,995	0,01	0,03
2,3,4,6-tetrahlorkfenol	7,153 ± 0,05	230	100	232	100	y=17664.77x-6592.75	0,978	0,03	0,10
pentahlorkfenol	8,664 ± 0,05	264	78	266	100	y=10822.67x+3975.17	0,993	0,03	0,10

5.2.1. Bazna sredina - potencijal 2,3 V

Na slici 25. prikazani su jonski hromatogrami fenolnih jedinjenja tokom elektrolize.

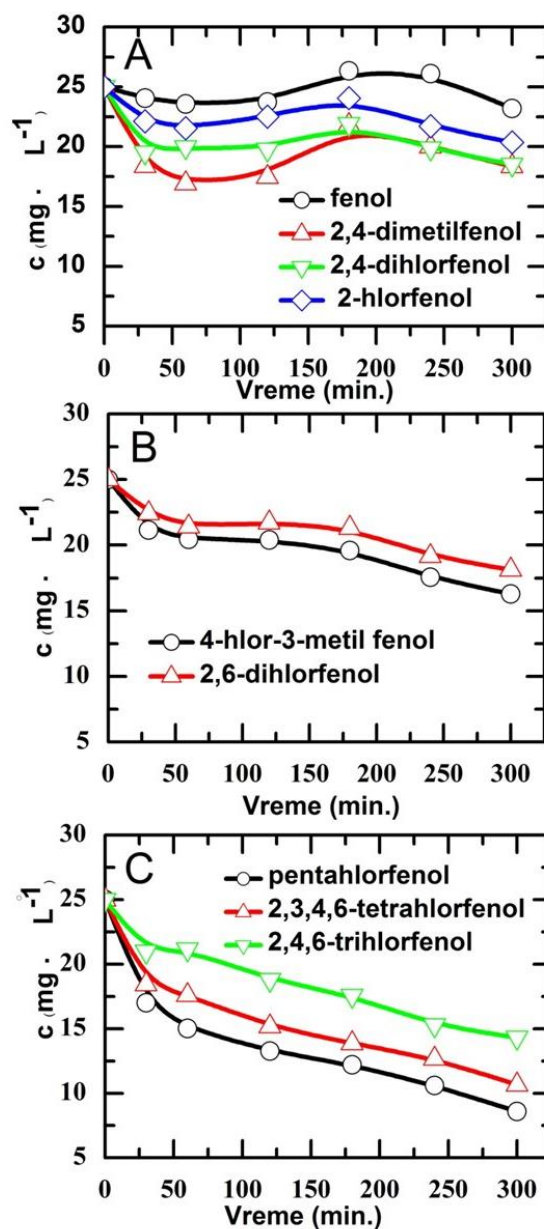


Slika 25. Ekstrahovani jonski hromatogrami A) 2,4,6-trihlorfenol; B) 2,3,4,6-tetraclorfenol; C) pentahlorfenol; D) oleinska i E) palmitinska kiselina [162]

Porastom vremena elektrolize smanjuje se visina i površina hromatografskih pikova pentahlorofenola, 2,3,4,6-tetraclorofenola i 2,4,6-trihlorofenola. Kod drugih ispitivanih fenolnih jedinjenja iz korišćene smeše, uključujući 2-hlorofenol, fenol, itd., ovaj trend nije uočen. U istraživanjima, koja slede u nastavku, razgradnja fenolnih

jedinjenja tokom elektrolize je analizirana posmatrajući koncentracione profile koji su dobijeni hromatografskom analizom alikvota elektrolita tokom procesa elektrolize.

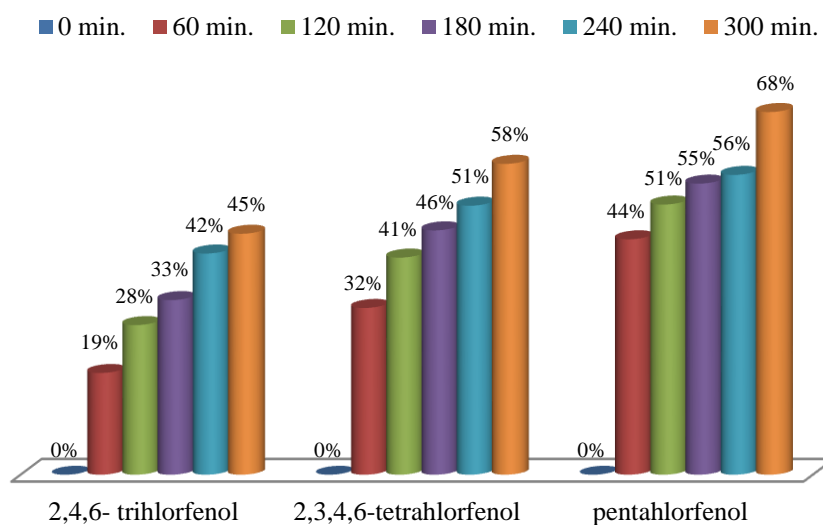
Na slici 26 su prikazani koncentracioni profili ispitivanih fenolnih jedinjenja u funkciji vremena elektrolize u 0,1 M Na₂SO₄ pri primenjenom potencijalu od 2,3 V.



Slika 26. Koncentracioni profili fenolnih jedinjenja individualne koncentracije 25 mg·L⁻¹ na potencijalu 2,3 V, pH 8,3: A) fenol, 2,4-dimetilfenol, 2,4-dihlorfenol, 2-hlorfenol; B) 2,6-dihlorfenol, 4-hlor-3-metil fenol; C) pentahlorfenol, 2,3,4,6-tetrahlorfenol, 2,4,6-trihlorfenol [162]

Tokom prvih 30 minuta elektrolize (Slika 26) uočeno je smanjenje koncentracije svih ispitivanih fenolnih jedinjenja. Nakon ovog perioda, jedinjenja koja u osnovnoj strukturi sadrže više atoma hlora (pentahlorofenol, 2,3,4,6-tetrahlorfenol, 2,4,6-trihlorofenol) pokazuju konstantan trend opadanja koncentracije sa porastom vremena elektrolize (Slika 26C).

Kod pojedinih disupstituisanih i mono supstituisanih fenola (2,4-dihlorofenol, 2,4-dimetilfenol, 2-hlorofenol), uključujući i sam fenol, može se primetiti neznatno povećanje koncentracije u periodu elektrolize od 60 do 180 min, nakon čega sledi smanjenje do kraja primenjenog procesa (300 min) (Slika 26A). Konstantno smanjenje koncentracije tokom elektrolitičkog procesa je zapaženo i kod 2,6-dihlorofenola i 4-hloro-3-metil-fenola (Slika 26B). Uočene promene u koncentracionim profilima nesupstituisanih i mono supstituisanih fenola potiču od činjenice da pored procesa indirektno anodne oksidacije, kojom bi im se koncentracija konstantno smanjivala, postoje paralelni hemijski procesi njihovog nastanka i to razlaganjem jedinjenja koji u osnovnoj hemijskoj strukturi sadrže više atoma hlora. To dovodi do povećanja koncentracije navedenih jedinjenja tokom elektrolize. Na primer, pentahlorofenol, 2,4,6-trihlorofenol i 2,3,4,6-tetrahlorfenol uzastopnim dehlorovanjem prelazi u mono i disupstituisane fenole i fenol. Ovi procesi dovode do povećanja koncentracije u prvih 180 minuta. 4-hloro-3-metil fenol i 2,6-dihlorofenol ne nastaju kao intermedijarne hemijske vrste u postupcima sukcesivnog dehlorovanja ili dimetilacije složenijih jedinjenja, zbog čega se njihove koncentracije smanjuju tokom celog perioda elektrolize. Glavni razlog dobijenih oblika koncentracionih profila je što razgradnja fenolnih jedinjenja u velikoj meri zavisi od vrste, broja i mesta supstituenata u osnovnoj strukturi molekula. Različiti koncentracioni profili 2,6-dihlorofenola i 2,4-dihlorofenola (Slika 26B) mogu se objasniti uticajem orto- i para- položaja OH i Cl grupa u molekulu na proces dehlorovanja. Evidentno je da su atomi hlora u *orto* položaju podložniji procesu dehlorovanja u odnosu na *para* položaj. Takođe, sa povećanjem broja atoma hlora u molekulskoj strukturi, sterna uticaj na kinetiku dehlorovanja postaje sve dominantniji, i odlučujući je za razlaganje pentahlorofenola, 2,3,4,6-tetrahlorofenola i 2,4,6 – trihlorofenola. Brzina uklanjanja ovih molekula elektrolizom kreće se od 44 do 68 % za pentahlorofenol, od 32 do 58 % za 2,3,4,6-tetrahlorfenol i od 19 do 45 % za 2,4,6-trihlorofenol (Slika 27).



Slika 27. Brzina uklanjanja pentahlorofenola, 2,3,4,6-tetrahlchlorofenola, 2,4,6-trihlorofenola tokom elektrolize

Vrednosti su izračunate u odnosu na početnu koncentraciju pojedinačnog jedinjenja u elektrolitu.

Detektovanje intermedijera

Istraživanje anodne oksidacije fenolnih jedinjenja je dosta kompleksan proces koji u većini slučajeva uključujući i prethodno prezentovano istraživanje ne dovodi do potpune mineralizacije. Neki autori ističu [170], da nakon sukcesivnih procesa dehlorovanja i dimetilacije fenolnih jedinjenja dolazi do razgradnje aromatičnog prstena tj. nastaju intermedijerne vrste koje se dalje razlažu na ugljen dioksid i vodu. Identifikovanje intermedijernih vrsta je izvedeno GC-MS tehnikom. Hromatografski pikovi koji se pojavljuju na retencionim vremenima 12,94 i 10,23 min., identifikovani su MS analizom kao oleinska i palmitinska kiselina, respektivno (Slika 25 D,E). Navedena jedinjenja nisu uočena na hromatogramu smeše pred sam početak elektrolize. Njihova pojava je primećena na hromatogramima koji su snimljeni posle 15 min. (hromatografski pik palmitinske kiseline) i 30 min. (pik oleinske kiseline) elektrolize. Intenzitet hromatografskih pikova oleinske i palmitinske kiseline se menja sa porastom vremena elektrolize (Slika 25). Intenzitet pika raste sa porastom

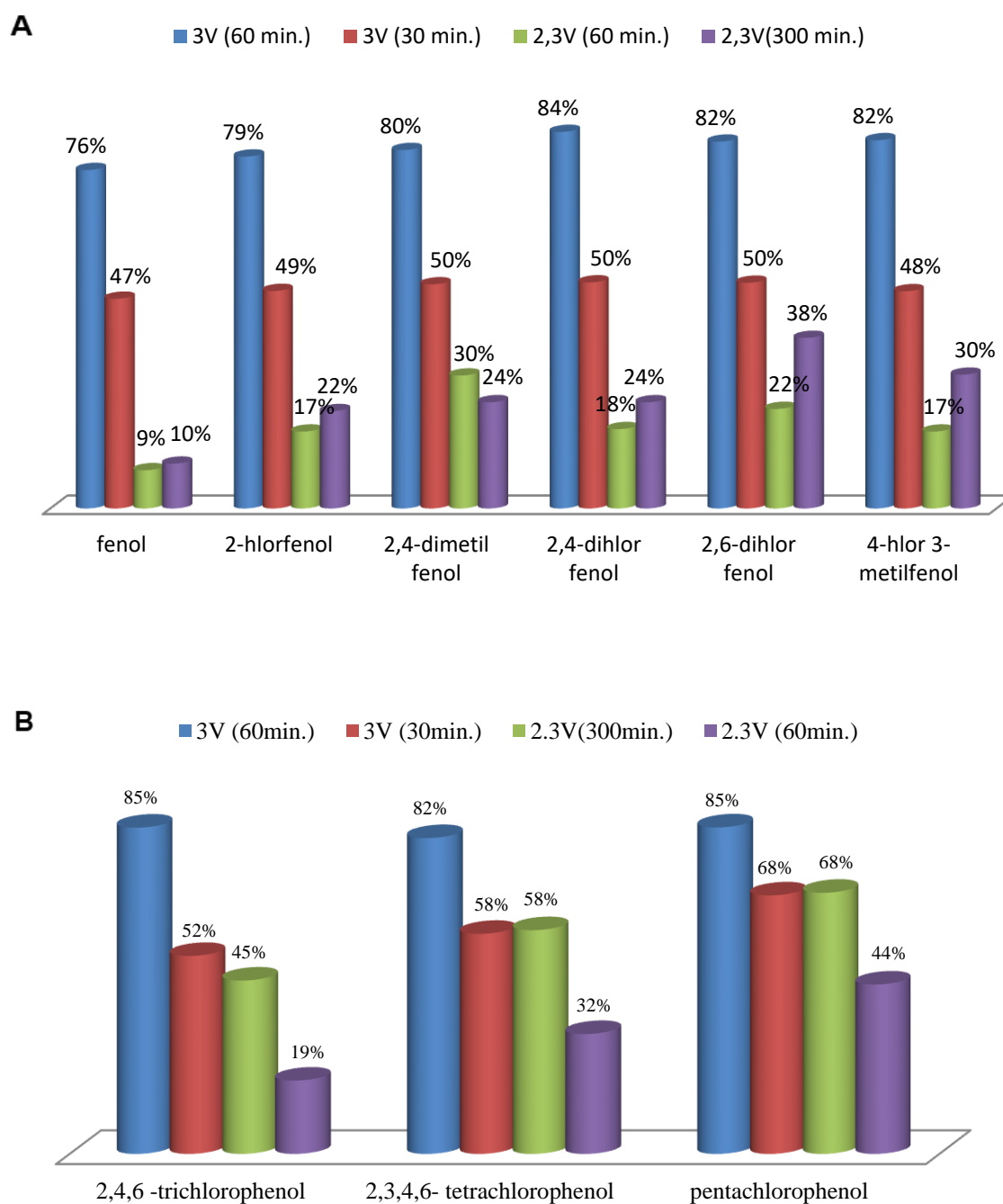
vremena elektrolize i dostiže maksimum u 240 min. Na kraju procesa elektrolize (300 min.) je primećen značajni pad intenziteta pika intermedijernih vrsta. S obzirom na to da je intenzitet hromatografskog pika direktno proporcionalan koncentraciji jedinjenja, može se zaključiti da detektovana alifatična jedinjenja, koja su produkti razgradnje fenolnih jedinjenja, takođe podležu elektrohemijskoj degradaciji do potpune demineralizacije. To dokazuje da anodna oksidacija fenolnih jedinjenja u baznoj sredini, koristeći PbO_2 -GNR kao materijal elektrode, predstavlja efikasnu metodu za tretman otpadnih voda.

Uticaj promene potencijala

Uticaj promene potencijala na efikasnost procesa elektrolitičke degradacije fenolnih jedinjenja u baznoj sredini je ispitana primenom potencijala od 3V tokom 60min. trajanja elektrolitičkog procesa.

Uparedni prikaz efikasnosti degradacije fenolnih jedinjenja na potencijalima od 2,3 V i 3 V dat je na slici 28 A i B.

Može se zapaziti (Slika 28B), da sa porastom potencijala raste efikasnost procesa elektrolitičke razgradnje pojedinačnih fenolnih jedinjenja. Izrazito visok porast je uočen kod degradacije fenola, mono i disupstituisanih fenola i iznosi oko 80% posle 60min. elektrolize što je od 4 do 7 puta veće od vrednosti koje su dobijene posle 300min. elektrolize na potencijalu 2,3 V. Vrednosti efikasnosti za polihlorovane fenole dobijene nakon 30 min. elektrolize na potencijalu 3 V poklapaju se sa vrednostima koje su dobijene izlaganjem sistema tokom deset puta dužeg vremena (300 min.) na potencijalu 2,3 V. Drastičan skok efikasnosti primenom potencijala od 3 V može se objasniti time da se sa povećanjem potencijala povećava brzina hemijske reakcije dehlorovanja kao i pokretljivost elektroaktivnih vrsta u elektrolitičkom sistemu i na taj način ubrzava elektrohemijski proces anodne oksidacije.



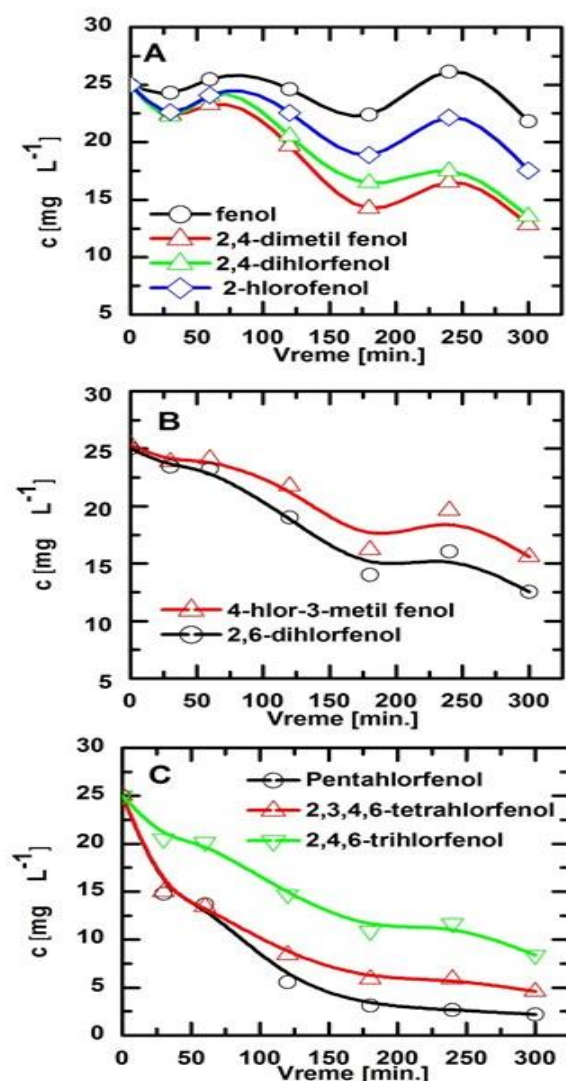
Slika 28. Usporedni prikaz efikasnosti degradacije fenolnih jedinjenja na potencijalima od 2,3 V i 3 V

5.2.2. Kisela sredina - potencijal 2,3V

Koncentracijski profili ispitivanih fenolnih jedinjenja u kiselj sredini (pH 3) u funkciji vremena trajanja elektrolize prikazani su na slici 29. Slično kao kod bazne sredine koncentracija ispitivanih fenolnih jedinjenja se smanjuje tokom prvih 30

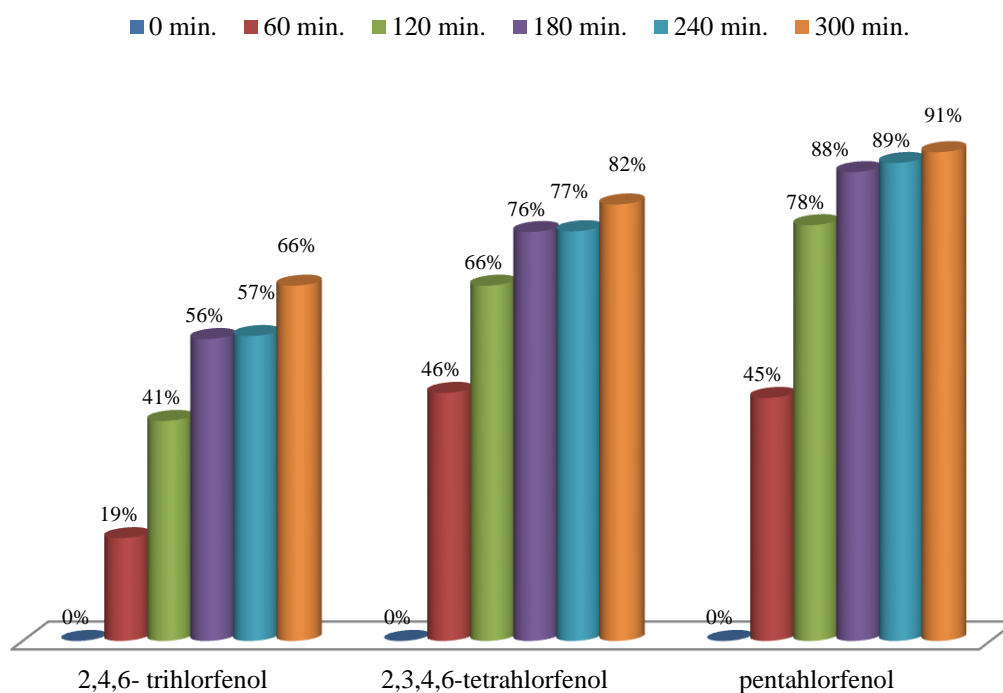
minuta elektrolize. Konstantan trend smanjenja koncentracije sa porastom vremena elektrolize je primećen kod pentahlorofenola, 2,3,4,6-tetrahlorfenola, 2,4,6-trihlorofenola (Slika 29C).

Za razliku od bazne sredine naglo smanjenje koncentracije fenola, disupstituisanih i mono supstituisanih fenola (2,4-dihlorofenol, 2,4-dimetilfenol, 2-hlorofenol) je uočeno tokom trajanja elektrolize od 60 do 180 min., sledi povećanje koncentracije do 240 min. i pad do kraja primenjenog procesa (300 min) (Slika 29A). Sličan trend postoji i kod 2,6-dihlorofenola i 4-hloro-3-metil-fenola (Slika 29).



Slika 29. Koncentracioni profili fenolnih jedinjenja individualne koncentracije $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ na potencijalu $2,3 \text{ V}$, $\text{pH } 3,0$: A) fenol, 2,4-dimetilfenol, 2,4-dihlorfenol, 2-hlorofenol; B) 2,6-dihlorfenol, 4-hloro-3-metil fenol; C) pentahlorfenol, 2,3,4,6-tetrahlorfenol, 2,4,6-trihlorfenol.

Promene u koncentracionim profilima su rezultat uporednih procesa indirektno anodne oksidacije i procesa dehlorovanja molekula fenola koji sadrže više atoma hlora u osnovnoj strukturi. Iako se ispitivana jedinjenja u kiselj sredini nalaze u svom molekulsom obliku eksperimenti su pokazali da tokom anodne oksidacije dolazi do dehlorovanja ovih molekula. U kiselj sredini gradi se hipohlorasta kiselina HOCl koja kao jako oksidaciono sredstvo ubrzava proces indirektno anodne oksidacije. Iz toga sledi da što je brži proces dehlorovanja i anodne oksidacije više se i nagradi i razgradi fenola, monosupstituisanih, disupstituisanih molekula fenola. Veća brzina procesa elektrohemijske oksidacije dovodi do pada koncentracije 2,4-dihlorofenola, 2,4-dimetilfenola, 2-hlorofenola, 2,6-dihlorofenola i 4-hloro-3-metilfenola u periodu elektrolize od 60 do 180 min. Od 180 do 240 min. proces dehlorovanja je brži od anodne oksidacije što rezultuje porastom koncentracije fenola kao i monosubstituisanih i disubstituisanih molekula fenolnih jedinjenja. Na slici 30 je prikazan histogram promene brzine razlaganja polihlorovanih fenola.



Slika 30. Brzina razlaganja polihlorovanih fenola

Brzina uklanjanja polihlorovanih fenola u rasponu je od 45 do 91 % za pentahlorofenol, od 46 do 58 % za 2,3,4,6-tetrahlorfenol i 19-66 % za 2,4,6-trihlorofenol

U tabeli 3. dat je uporedni prikaz efikasnosti degradacije pojedinačnih fenolnih jedinjenja u kiseloj i baznoj sredini posle 300 min. elektrolize na potencijalu 2,3 V.

Tabela 3. Efikasnost degradacije pojedinačnih fenolnih jedinjenja u kiseloj i baznoj sredini

Naziv jedinjenja	Efikasnost degradacije (%)	
	pH 8,3	pH 3,0
fenol	10,0	12,8
2- hlorfenol	21,7	29,9
2,4- dimetil fenol	23,7	48,8
2,4- dihlor fenol	23,7	45,8
2,6- dihlor fenol	38,0	49,8
4-hlor 3-metilfenol	29,8	37,7
2,4,6 -trihlorfenol	45,4	66,4
2,3,4,6- tetrahlorfenol	58,5	81,6
pentahlorfenol	68,2	91,4

Kao što vidi iz tabele 3. najveća vrednost efikasnosti degradacije primenom anodne oksidacije je dobijena za molekule koji u osnovnoj strukturi imaju veći broj atoma hlora tj. za pentahlorofenol, 2,3,4,6- tetrahlorfenol i 2,4,6-trihlorfenol. Smanjenjem broja atoma hlora u molekulu smanjuje se i efikasnost. To je očekivano jer molekuli veće molekulske mase hemijskim i elektrohemijskim procesom prelaze u manje što dovodi do porasta njihove koncentracije u odnosu na početnu, tako da je potrebno i duže vreme elektrolize da bi došlo do njihove potpune degradacije. Veće vrednosti efikasnosti za pojedinačne molekule u kiseloj sredini mogu se objasniti većom brzinom dehlorovanja molekula i mehanizmom indirektno anodne oksidacije u kiseloj sredini.

5.2.3. Ukupna efikasnost

Utvrđeno je da efikasnost primenjenog elektrohemijskog procesa dekontaminacije zavisi od primenjenog potencijala, trajanja elektrolize i pH vrednosti sredine. Na potencijalima 2,3 i 3 V efikasnost elektrolize slabo baznog vodenog rastvora kontaminiranog fenolnim jedinjenjima posle 60 min iznosi 19 % i 78 %, respektivno. Sa porastom vremena elektrolize raste i efikasnost, tako da nakon 300 min, elektrolize na potencijalu 2,3 V iznosi 29 %. U kiseljoj sredini izračunata vrednost efikasnosti procesa na 2,3 V je 45 % posle 300 min. elektrolize.

Ispitivana fenolna jedinjenja su slabe kiseline sa pKa vrednostima: 9,99 za fenol; 10,50 za 2,4-dimetilfenol; 7,51-8,1 za 2,4-dihlorfenol; 8,3-8,6 za 2-hlorfenol; 6,7-7,8 za 2,6-dihlorfenol; 9,55 za 4-hlor-3-metil fenol; 4,74 za pentahlorfenol; 5,3-6,6 za 2,3,4,6-tetrahlorfenol i 6,0-7,4 za 2,4,6-trihlorfenol.

U kom obliku će se naći u vodenim rastvorima zavisi od vrednosti pKa i pH. U kiseljoj sredini se nalaze u molekulskom obliku dok u baznoj mogu se naći i u molekulskom, i zbog disocijacije hlorovanih fenola u jonskom obliku. Uočeno smanjenje efikasnosti procesa sa porastom pH vrednosti može se objasniti smanjenjem broja hidroksilnih radikala u baznoj sredini. U skladu sa literaturom [170] i predhodno prezentovanim ispitivanjima, anodna oksidacija fenolnih jedinjenja se odvija po indirektnom mehanizmu preko adsorbovanih hidroksilnih radikala. Smanjenjem broja hidroksilnih radikala smanjuje se i mogućnost njihovog zahvata od strane fenolnih jedinjenja, a time i efikasnost primenjenog elektrohemijskog tretmana.

Zbog složenosti matriksa, potrebno je i duže vreme razgradnje u odnosu na rezultate drugih autora kao što je prikazano u Tabeli 4 [135,137,139,172].

Tabela 4. Poređenje efikasnosti elektrohemijskog razlaganja fenolnih jedinjenja na PbO₂-GNR-modifikovanoj elektrodi sa podacima iz literature

Elektroda	Elektrohemijski uslovi	Efikasnost uklanjanja (%)	Vreme degradacije (min)	Ref.
GNS-PbO ₂ PbO ₂	Elektrolit: 50 mg·L ⁻¹ 2-hlorofenol Zapremina: 200 mL Pomoćni elektrolit: 0.05 M Na ₂ SO ₄ Gustina struje: 50 mA·cm ⁻² Temperatura: 30 °C	95,4 86,3	120	[172]
PbO ₂ CNT-PbO ₂ CTAB-PbO ₂ LAS-PbO ₂ CTAB-CNT-PbO ₂	Elektrolit: 50 mg·L ⁻¹ 4-hlorofenol Zapremina: 200 mL Pomoćni elektrolit: 0.05 M Na ₂ SO ₄ Gustina struje: 30 mA·cm ⁻² Temperatura: 30 °C	78,5 82,9 84,9 88,9 92,8	120	[135]
PbO ₂ /SnO ₂ -1.0 PbO ₂ PbO ₂ /SnO ₂ -0.5 PbO ₂ /SnO ₂ -2.0	Elektrolit: 50 mg·L ⁻¹ 3-hlorofenol Pomoćni elektrolit: 0.5 M Na ₂ SO ₄ Gustina struje: 50 mA·cm ⁻²	84,3 57,0 66,3 38,6	180	[137]
Er-chitosan-PbO ₂	Elektrolit: 120 mg·L ⁻¹ 2,4-dihlorofenol Zapremina: 180 mL. Gustina struje: 5 mA·cm ⁻²	91,3	180	[139]
*PbO ₂ -GNR	Elektrolit: 25 mg·L ⁻¹ pojedinačnog jedinjenja: (4-hlor-3-metil fenol, 2-hlorfenol, 2,4-dihlorofenol, 2,6-dihlorofenol, 2,4-dimetil fenol, 2,4-dinitrofenol, DNOC, 2-nitrofenol, 4-nitrofenol, pentahlorofenol, fenol, 2,3,4,6-tetrahlchlorofenol i 2,4,6-trihlorofenol) Zapremina: 23 mL Pomoćni elktrolit: 0.1 M Na ₂ SO ₄ Potencijal: 2.3 and 3V Temperatura: 25 °C	*29 (2,3 V) pH 8,3 *45 (2,3 V) pH 3 *78 (3 V) pH 8,3	300	Rezultat istraživanja u okviru doktorske disertacije

5.2.4. Potrošnja električne energije

Glavni ekonomski problem predstavlja potrošnja električne energije prilikom elektrohemijske razgradnje polutanata. Na osnovu formule (27)[173] izračunata je potrošnja električne energije:

$$E = \frac{V \cdot I \cdot t_E}{V_S} \cdot 10^{-3} \quad (27)$$

gde je :

E - potrošnja električne energije (kWh)

V - napon (V)

I – jačina struje (A)

t_E – vreme elektrohemijske degradacije (h)

V_S – zapremina rastvora fenolnih jedinjenja koja je podvrgnuta anodnoj oksidaciji (m^3)

Upotrebom PbO_2 -GNR elektrode za elektrohemijsku degradaciju fenolnih jedinjenja u baznoj sredini na primenjenom potencijalu od 2,3 V tokom 300 minuta elektrolize izračunata vrednost potrošnje električne energije iznosi 0,95 kWh/ m^3 . Ukoliko se uzme u obzir da je prosečna cena kWh u Srbiji 0,1 € i da je prezentovanom tehnologijom u baznoj sredini uklonjeno 29 % fenolnih jedinjenja potrebno je izdvojiti 0,1 € po m^3 tretiranog rastvora. Za potpunu dekontaminaciju otpadnih voda zagađenih fenolnim jedinjenjima primenom elektrohemijskog tretmana, pod uslovom konstantnog pada koncentracije polutanata, potrošnja električne energije iznosila bi 3,27 kWh/ m^3 i bilo bi potrebno izdvojiti 0,327 € po m^3 tretiranog rastvora. Potrošnja električne energije tokom elektrohemijskog tretmana upotrebom anodnog materijala na bazi PbO_2 dokazano je manja u poređenju sa vrednostima koje su dobili Li i saradnici [174].

6. ZAKLJUČNA RAZMATRANJA

Na osnovu dobijenih rezultata, a u svrhu realizovanja postavljenog cilja i dokaza hipoteza istraživanja mogu se izvesti sledeći zaključci:

- Rezultati karakterizacije materijala pokazuju da je sintetisan PbO_2 i nanokompozit PbO_2 -GNR sa prosečnom veličinom čestica od 15 do 30 nm
- Prisustvo GNR-a u kompozitu ne menja morfologiju PbO_2 ,
- Modifikacijom elektrode sa PbO_2 -GNR nanokompozitom povećava se veličina aktivne površine i difuzioni sloj elektrode. Efektivna površina elektrode od nerđajućeg čelika iznosi $2,41 \text{ cm}^2$, a modifikovane PbO_2 -GNR anode je $5,54 \text{ cm}^2$ tj. više od dva puta veće vrednosti,
- Na PbO_2 -GNR anodi dolazi do oksidacije fenola. Elektroadni proces je kontrolisan adsorpcijom. PbO_2 -GNR može se klasifikovati kao neaktivna elektroda,
- Fenol se u vodenim rastvorima oksiduje indirektno preko adsorbovanih hidroksilnih radikala,
- Tok AO složene smeše fenolnih jedinjenja zavisi od vrste, broja i mesta supstituenata u osnovnoj strukturi molekula. Kod nesupstituisanih i monosupstituisanih fenola pored procesa indirektno anodne oksidacije, kojom bi im se koncentracija konstantno smanjivala, postoje paralelni hemijski procesi njihovog nastanka i to razlaganjem jedinjenja koji u osnovnoj hemijskoj strukturi sadrže više atoma hlora. Atomi hlora u *orto* položaju podložniji su procesu dehlorovanja u odnosu na *para* položaj. Takođe, sa povećanjem broja atoma hlora u molekulskoj strukturi, sterna uticaj na kinetiku dehlorovanja postaje sve dominantniji, i odlučujući je za razlaganje pentahlorfenola, 2,3,4,6-tetrahlorfenola i 2,4,6 –trihlorofenola,
- Nakon sukcesivnih procesa dehlorovanja i dimetilacije fenolnih jedinjenja dolazi do razgradnje aromatičnog prstena tj. nastaju intermedijerne vrste oleinska i palmitinska kiselina koje su produkti razgradnje fenolnih jedinjenja, koja takođe podležu elektrohemijskoj degradaciji do potpune mineralizacije. To dokazuje da anodna oksidacija fenolnih jedinjenja u baznoj sredini, koristeći PbO_2 -GNR kao materijal elektrode, predstavlja efikasnu metodu za tretman otpadnih voda.
- Porastom potencijala i kiselosti rastvora raste efikasnost procesa elektrolitičke razgradnje pojedinačnih fenolnih jedinjenja,

- Potvrđivanje efikasne upotrebe nosintetisane anode $\text{PbO}_2\text{-GNR}$ za dekontaminaciju otpadnih voda zagađenih fenolima moguće je uz razumevanje procesa anodne oksidacije,
- Sastav fenolnih jedinjenja izabran u okviru doktorske disertacije predstavlja idealnu simulaciju industrijskih i komunalnih otpadnih voda,
- Prezentovani rezultati istraživanja predstavljaju stvarnu mogućnosti primene elektrode, u realnim sistemima, naročito za otpadne vode bogate sulfatima iz tekstilne industrije. Značaj istraživanja se ogleda i u proceni sinergističkih efekata različitih vrsta supstituisanih organskih molekula u kontaminiranom medijumu.

7. LITERATURA

- [1] L. Campanella, T. Beone, M.P. Sammartino, M. Tomassetti, Determination of phenol in wastes and water using an enzyme sensor, *Analyst*. 118 (1993) 979–986. <https://doi.org/10.1039/AN9931800979>.
- [2] M. Soto-Hernández, M.P. Tenango, R. García-Mateos, *Phenolic Compounds: Natural Sources, Importance and Applications*, IntechOpen, 2017. <https://books.google.rs/books?id=ahCQDwAAQBAJ>.
- [3] Z. Rappoport, *The Chemistry of Phenols*, Wiley, 2004. <https://books.google.rs/books?id=0pVQgwt5ODoC>.
- [4] H. Fiege, H.-W. Voges, T. Hamamoto, S. Umemura, T. Iwata, H. Miki, Y. Fujita, H.-J. Buysch, D. Garbe, W. Paulus, Phenol Derivates, *Ullman's Encycl. Ind. Chem.* (2012) 503–519. <https://doi.org/10.1002/14356007.a19>.
- [5] U.U. Beogradu, UKLANJANJE FENOLA IZ OTPADNIH VODA SORTAMA ZELENE SALATE (*Lactuca sativa* L.), (2015).
- [6] R.A. Dixon, N.L. Paiva, Stress-induced phenylpropanoid metabolism, *Plant Cell*. 7 (1995) 1085–1097. <https://doi.org/10.1105/tpc.7.7.1085>.
- [7] J.P. Kulkarni, Sunil J and Kaware, Review on research for removal of phenol from wastewater, *Int. J. Sci. Res. Publ.* 3 (2013) 1–5.
- [8] J. Crawford, O. Faroon, J. Wilson, F.T. Lladós, K. Garber, S.J. Paikoff, M.H. Lumpkin, *Toxicological Profile for Phenol*, 18 (2008) 141–147. <https://doi.org/10.3109/15569529909037564>.
- [9] F.X. Contreras, G. Basanez, A. Alonso, A. Herrmann, F.M. Goñi, Asymmetric addition of ceramides but not dihydroceramides promotes transbilayer (flip-flop) lipid motion in membranes, *Biophys. J.* 88 (2005) 348–359. <https://doi.org/10.1529/biophysj.104.050690>.
- [10] G. Busca, S. Berardinelli, C. Resini, L. Arrighi, Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 265–288. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.03.045>.
- [11] L. Zhang, L. Zhang, W. Zhang, Y. Zhang, Analysis of phenols by high-performance liquid chromatography with pre-column derivatization by 2-(9-carbazole)-ethyl-chloroformate, *Anal. Chim. Acta.* 543 (2005) 52–57. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.04.025>.
- [12] M.L. Barrico, C. Nabais, M.J. Martins, H. Freitas, Sources of phenolic compounds in two catchments of southern Portugal - Effect of season, land use and soil type, *Chemosphere*. 65 (2006) 482–488.

- <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.01.061>.
- [13] N.R. Neng, J.M.F. Nogueira, Determination of phenol compounds in surface water matrices by bar adsorptive microextraction-high performance liquid chromatography-diode array detection, *Molecules*. 19 (2014) 9369–9379. <https://doi.org/10.3390/molecules19079369>.
- [14] B.G. Savić, I.J. Mihajlović, S.M. Milutinović, M.M. Seović, Ž.M. Nikolić, M.S. Tošić, T.P. Brdarić, Validation and uncertainty estimation of an analytical method for the determination of phenolic compounds in concrete, *J. Serbian Chem. Soc.* 84 (2019) 55–68. <https://doi.org/10.2298/JSC180518106S>.
- [15] S.S. Chadwick, of Industrial Chemistry, *Ulman's Encycl. Ind. Chem.* 5th ed. (1989).
- [16] MICHAEL WORBOYS, JOSEPH LISTER AND THE PERFORMANCE OF ANTISEPTIC SURGERY, *Notes Rec. R. Soc.* 67 (2013) 199–209. <https://doi.org/doi:10.1098/rsnr.2013.0028>.
- [17] M. Robert, J. Santodonato, M.W. Neal, Associated With Phenol, *Toxicol. Ind. Health*. 3 (1987) 535–568.
- [18] K. Steven, E.E. Program, W. Treatment, R.D. Tyagi, K. Vembu, B. Raton, C. Zobell, K.C. Marshall, discuss their, (1993) 9–11.
- [19] W. Duan, F. Meng, H. Cui, Y. Lin, G. Wang, J. Wu, Ecotoxicity of phenol and cresols to aquatic organisms: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 157 (2018) 441–456. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.089>.
- [20] USEPA, Phenol (CASRN 108-95-2), (2002) 1–30. <http://www.epa.gov/iris/subst/0088.htm>.
- [21] USEPA, Priority Pollutant List, *Effl. Guidel.* (2014) 2.
- [22] O. Vodama, I.O. Odredbe, O vodama, (2017).
- [23] I.U. Odredbe, O načinu i uslovima za merenje količine i ispitivanje kvaliteta otpadnih voda i sadržini izveštaja o izvršenim merenjima, (2016).
- [24] br. 24/2014 "Sl. glasnik RS," Uredba o graničnim vrednostima prioriternih i prioriternih hazardnih supstanci koje zagađuju površinske vode i rokovima za njihovo dostizanje, (2014).
- [25] Službeni glasnik RS, Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih, štetnih i opasnih materija u zemljištu, 30/2018 (2018).
- [26] br. 6/2016 "Sl. glasnik RS," UREDBA O GRANIČNIM VREDNOSTIMA EMISIJA ZAGAĐUJUĆIH MATERIJU U VAZDUH IZ POSTROJENJA ZA

- SAGOREVANJE, (2016). <https://www.paragraf.rs/propisi/uredba-granicnim-vrednostima-emisija-zagadjujucih-materija-postrojenja.html>.
- [27] C. Fan, N. Li, X. Cao, Determination of chlorophenols in honey samples using in-situ ionic liquid-dispersive liquid-liquid microextraction as a pretreatment method followed by high-performance liquid chromatography, *Food Chem.* 174 (2015) 446–451. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.11.050>.
- [28] Z.N. Garba, W. Zhou, I. Lawan, W. Xiao, M. Zhang, L. Wang, L. Chen, Z. Yuan, An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review, *J. Environ. Manage.* 241 (2019) 59–75. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.004>.
- [29] M. Czaplicka, Sources and transformations of chlorophenols in the natural environment, *Sci. Total Environ.* 322 (2004) 21–39. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.09.015>.
- [30] P.M. Armenante, D. Kafkewitz, G.A. Lewandowski, C.J. Jou, Anaerobic-aerobic treatment of halogenated phenolic compounds, *Water Res.* 33 (1999) 681–692. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00255-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00255-3).
- [31] V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, Suhas, Low-Cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment a review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 39 (2009) 783–842. <https://doi.org/10.1080/10643380801977610>.
- [32] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, *J. Hazard. Mater.* 164 (2009) 473–482. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.025>.
- [33] A. Eslami, M. Hashemi, F. Ghanbari, Degradation of 4-chlorophenol using catalyzed peroxy monosulfate with nano-MnO₂/UV irradiation: Toxicity assessment and evaluation for industrial wastewater treatment, *J. Clean. Prod.* 195 (2018) 1389–1397. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.137>.
- [34] N. Fattahi, Y. Assadi, M.R.M. Hosseini, E.Z. Jahromi, Determination of chlorophenols in water samples using simultaneous dispersive liquid-liquid microextraction and derivatization followed by gas chromatography-electron-capture detection, *J. Chromatogr. A.* 1157 (2007) 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.04.062>.
- [35] B.K. Hamad, A.M. Noor, A.R. Afida, M.N. Mohd Asri, High removal of 4-

- chloroguaiacol by high surface area of oil palm shell-activated carbon activated with NaOH from aqueous solution, *Desalination*. 257 (2010) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.03.007>.
- [36] K.P. Kringstad, K. Lindström, CRITICAL REVIEW Spent liquors from pulp bleaching, *Environ. Sci. Technol.* 18 (1984) 236A-248A.
- [37] W.S. El-Sayed, M. Ismaeil, F. El-Beih, Cloning and Nucleotide Sequence Analysis of Catalytic Domain Encoding Sequence of Multicomponent Phenol Hydroxylase from *Pseudomonas aeruginosa* AT2 and *Alcaligenes* sp. OS2, *Res. J. Cell Mol. Biol.* 3 (2009) 20–27.
- [38] R.F. Al-Thani, D.A.M. Abd-El-Haleem, M. Al-Shammri, Isolation, biochemical and molecular characterization of 2-chlorophenol-degrading *Bacillus* isolates, *African J. Biotechnol.* 6 (2007) 2675–2681. <https://doi.org/10.5897/ajb2007.000-2428>.
- [39] P.H. Taylor, B. Dellinger, Pyrolysis and molecular growth of chlorinated hydrocarbons, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 49 (1999) 9–29. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00098-9](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00098-9).
- [40] G. Asplund, A. Grimvall, Organohalogenes in nature, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1346–1350. <https://doi.org/10.1021/es00020a001>.
- [41] A. Grimvall, K. Laniewski, H. Borén, S. Jonsson, S. Kaugare, Organohalogenes of natural or unknown origin in surface water and precipitation, *Toxicol. Environ. Chem.* 46 (1994) 183–196. <https://doi.org/10.1080/02772249409358111>.
- [42] G.W. Gordon, of Natural Production Chlorinated Compounds, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994).
- [43] M. Amini, M. Arami, N.M. Mahmoodi, A. Akbari, Dye removal from colored textile wastewater using acrylic grafted nanomembrane, *Desalination*. 267 (2011) 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.09.014>.
- [44] R. Das, M.E. Ali, S.B.A. Hamid, S. Ramakrishna, Z.Z. Chowdhury, Carbon nanotube membranes for water purification: A bright future in water desalination, *Desalination*. 336 (2014) 97–109. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.12.026>.
- [45] M.A. Al-Obaidi, C. Kara-Zaïtri, I.M. Mujtaba, Simulation and optimisation of a two-stage/two-pass reverse osmosis system for improved removal of chlorophenol from wastewater, *J. Water Process Eng.* 22 (2018) 131–137.

- <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.01.012>.
- [46] O.B. Ayodele, J.K. Lim, B.H. Hameed, Pillared montmorillonite supported ferric oxalate as heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of amoxicillin, *Appl. Catal. A Gen.* 413–414 (2012) 301–309. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.023>.
- [47] M. Abbasi, N. Razzaghi-Asl, Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO₂ and H₂O₂, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 942–947. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.045>.
- [48] L. Fan, Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, F. Yang, Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model, *Dye. Pigment.* 76 (2008) 440–446. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.09.013>.
- [49] H. Bel Hadjltaief, A. Sdiri, W. Ltaief, P. Da Costa, M.E. Gálvez, M. Ben Zina, Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: Adsorption and photo-Fenton degradation processes, *Comptes Rendus Chim.* 21 (2018) 253–262. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2017.01.009>.
- [50] M.H. Hussin, N.A. Pohan, Z.N. Garba, M.J. Kassim, A.A. Rahim, N. Brosse, M. Yemloul, M.R.N. Fazita, M.K.M. Haafiz, Physicochemical of microcrystalline cellulose from oil palm fronds as potential methylene blue adsorbents, *Int. J. Biol. Macromol.* 92 (2016) 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.06.094>.
- [51] A.M. Society, Concise Chemical and Technical Dictionary by H . Bennett Review by: F . E . Eggleton Transactions of the American Microscopical Society , Vol . 66 , No . 4 (Oct . , 1947) , pp . 402-403, 66 (2014) 402–403.
- [52] H.A. Sober, Handbook of chemistry, selected data for microbiology, 2nd ed., CRC Press., Cleveland, Ohio, 1970.
- [53] I.G.T.D. Versar, E.F. Abrams, K.M. Slimak, U.S.E.P.A.O. of Toxic Substances, Identification of Organic Compounds in Effluents from Industrial Sources: Final Report: Prepared for Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances, Environmental Protection Agency, Office of Toxic Substances, 1975. <https://books.google.rs/books?id=6y0qAQAAIAAJ>.
- [54] D. Batabyal, A. Sahu, S.K. Chaudhuri, Kinetics and mechanism of removal of 2, 4-dimethyl phenol from aqueous solutions with coal fly ash, *Sep. Technol.* 5 (1995) 179–186. [https://doi.org/10.1016/0956-9618\(95\)00124-7](https://doi.org/10.1016/0956-9618(95)00124-7).

- [55] J.P. Ghosh, K.E. Taylor, J.K. Bewtra, N. Biswas, Laccase-catalyzed removal of 2,4-dimethylphenol from synthetic wastewater: Effect of polyethylene glycol and dissolved oxygen, *Chemosphere*. 71 (2008) 1709–1717. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.01.002>.
- [56] M. Trapido, Y. Veressinina, R. Munter, Advanced oxidation processes for degradation of 2,4-dichlo- and 2,4-dimethylphenol, *J. Environ. Eng.* 124 (1998) 690–694. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1998\)124:8\(690\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:8(690)).
- [57] United States Environmental protection Agency, R.E.D. Facts- Deet, (1998) 1–27.
- [58] M. Brycht, P. Lochyński, J. Barek, S. Skrzypek, K. Kuczewski, K. Schwarzova-Peckova, Electrochemical study of 4-chloro-3-methylphenol on anodically pretreated boron-doped diamond electrode in the absence and presence of a cationic surfactant, *J. Electroanal. Chem.* 771 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.03.031>.
- [59] M. Ahmaruzzaman, Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 143 (2008) 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.07.002>.
- [60] S. Ahmed, M.G. Rasul, W.N. Martens, R. Brown, M.A. Hashib, Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments, *Desalination*. 261 (2010) 3–18. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.04.062>.
- [61] E. Ferrer-Polonio, J.A. Mendoza-Roca, A. Iborra-Clar, J.L. Alonso-Molina, L. Pastor-Alcañiz, Biological treatment performance of hypersaline wastewaters with high phenols concentration from table olive packaging industry using sequencing batch reactors, *J. Ind. Eng. Chem.* 43 (2016) 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.07.046>.
- [62] H. Li, F. Meng, W. Duan, Y. Lin, Y. Zheng, Biodegradation of phenol in saline or hypersaline environments by bacteria: A review, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 184 (2019) 109658. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109658>.
- [63] W. Raza, J. Lee, N. Raza, Y. Luo, K.H. Kim, J. Yang, Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies, *J. Ind. Eng. Chem.* 71 (2019) 1–18. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.024>.
- [64] D.T. Moussa, M.H. El-Naas, M. Nasser, M.J. Al-Marri, A comprehensive

- review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges, *J. Environ. Manage.* 186 (2017) 24–41. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.10.032>.
- [65] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>.
- [66] Z.N. Garba, W. Zhou, I. Lawan, W. Xiao, M. Zhang, L. Wang, L. Chen, Z. Yuan, An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review, *J. Environ. Manage.* 241 (2019) 59–75. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.04.004>.
- [67] C. Quintelas, E. Sousa, F. Silva, S. Neto, T. Tavares, Competitive biosorption of ortho-cresol, phenol, chlorophenol and chromium(VI) from aqueous solution by a bacterial biofilm supported on granular activated carbon, *Process Biochem.* 41 (2006) 2087–2091. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.04.014>.
- [68] G. Yang, L. Tang, G. Zeng, Y. Cai, J. Tang, Y. Pang, Y. Zhou, Y. Liu, J. Wang, S. Zhang, W. Xiong, Simultaneous removal of lead and phenol contamination from water by nitrogen-functionalized magnetic ordered mesoporous carbon, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 854–864. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.081>.
- [69] X. Li, G.M. Zeng, J.H. Huang, D.M. Zhang, L.J. Shi, S.B. He, M. Ruan, Simultaneous removal of cadmium ions and phenol with MEUF using SDS and mixed surfactants, *Desalination.* 276 (2011) 136–141. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.03.041>.
- [70] B. Ohtani, Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures, *Adv. Inorg. Chem.* 63 (2011) 395–430. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385904-4.00001-9>.
- [71] J.J. Rueda-Marquez, I. Levchuk, P. Fernández Ibañez, M. Sillanpää, A critical review on application of photocatalysis for toxicity reduction of real wastewaters, *J. Clean. Prod.* 258 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120694>.
- [72] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, J. Lei, *Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications*, Springer Singapore, 2018. <https://books.google.rs/books?id=R3FyDwAAQBAJ>.
- [73] H. Wang, J. Chu, H. Ou, R. Zhao, J. Han, Analysis of TiO₂ photocatalysis in a

- pulsed discharge system for phenol degradation, *J. Electrostat.* 67 (2009) 886–889. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2009.07.008>.
- [74] M. Samer, *Biological and Chemical Wastewater Treatment Processes*, *Wastewater Treat. Eng.* (2015) 1–50. <https://doi.org/10.5772/61250>.
- [75] J. V. Bevilaqua, M.C. Cammarota, D.M.G. Freire, G.L. Sant'Anna, Phenol removal through combined biological and enzymatic treatments, *Brazilian J. Chem. Eng.* 19 (2002) 151–158. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322002000200010>.
- [76] H. Jalayeri, F. Doulati Ardejani, R. Marandi, S. Rafiee pur, Biodegradation of phenol from a synthetic aqueous system using acclimatized activated sludge, *Arab. J. Geosci.* 6 (2013) 3847–3852. <https://doi.org/10.1007/s12517-012-0643-1>.
- [77] L. Jiang, Y. Tu, X. Li, H. Li, Application of reverse osmosis in purifying drinking water, *E3S Web Conf.* 38 (2018). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183801037>.
- [78] U. Ipek, Phenol removal capacity of RO with and without pre-treatment, *Filtr. Sep.* 41 (2004) 39–40. [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(04\)00321-0](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(04)00321-0).
- [79] D. Pletcher, F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Springer Netherlands, 2012. <https://books.google.rs/books?id=AnL7CAAQBAJ>.
- [80] A. Shahedi, A.K. Darban, F. Taghipour, A. Jamshidi-Zanjani, A review on industrial wastewater treatment via electrocoagulation processes, *Curr. Opin. Electrochem.* 22 (2020) 154–169. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.05.009>.
- [81] M. Seneviratne, *A Practical Approach to Water Conservation for Commercial and Industrial Facilities*, Elsevier Science, 2007. https://books.google.rs/books?id=6k_PFbfGAUIC.
- [82] A.A. Cerqueira, P.S.A. Souza, M.R.C. Marques, EFFECTS OF DIRECT AND ALTERNATING CURRENT ON THE TREATMENT OF OILY WATER IN AN ELECTROFLOCCULATION PROCESS, 31 (2014) 693–701.
- [83] G.Z. Kyzas, K.A. Matis, Electroflotation process: A review, *J. Mol. Liq.* 220 (2016) 657–664. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.04.128>.
- [84] N.K. Khosla, S. Venkatachalam, P. Somasundaran, Pulsed electrogeneration of bubbles for electroflotation, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 986–990. <https://doi.org/10.1007/BF01077584>.
- [85] S.R. Mohtashami, *Electroflotation for Treatment of Paint Wastewater:*

- Experiments , Kinetics and Hydrodynamics, (2018).
- [86] M. Moradi, Y. Vasseghian, A. Khataee, M. Kobya, H. Arabzade, E.N. Dragoi, Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: A comprehensive review, *J. Ind. Eng. Chem.* 87 (2020) 18–39. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.038>.
- [87] M.A. Tarr, *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants: Environmental and Industrial Applications*, CRC Press, 2003. <https://books.google.rs/books?id=7B8KwVVZRPEC>.
- [88] S. Garcia-Segura, J.D. Ocon, M.N. Chong, Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review, *Process Saf. Environ. Prot.* 113 (2018) 48–67. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>.
- [89] E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review, *Appl. Catal. B Environ.* 166–167 (2015) 603–643. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.016>.
- [90] M.A. Rodrigo, P.A. Michaud, I. Duo, M. Panizza, G. Cerisola, C. Comninellis, Oxidation of 4-Chlorophenol at Boron-Doped Diamond Electrode for Wastewater Treatment, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) D60. <https://doi.org/10.1149/1.1362545>.
- [91] F.C. Moreira, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 217–261. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>.
- [92] C.V. Reddy, K.R. Reddy, V.V.N. Harish, J. Shim, M. V. Shankar, N.P. Shetti, T.M. Aminabhavi, Metal-organic frameworks (MOFs)-based efficient heterogeneous photocatalysts: Synthesis, properties and its applications in photocatalytic hydrogen generation, CO₂ reduction and photodegradation of organic dyes, *Int. J. Hydrogen Energy.* 45 (2020) 7656–7679. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.144>.
- [93] C.V. Reddy, I.N. Reddy, K. Ravindranadh, K.R. Reddy, N.P. Shetti, D. Kim, J. Shim, T.M. Aminabhavi, Copper-doped ZrO₂ nanoparticles as high-performance catalysts for efficient removal of toxic organic pollutants and stable solar water oxidation, *J. Environ. Manage.* 260 (2020) 110088. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110088>.

- [94] N.P. Shetti, D.S. Nayak, S.J. Malode, K.R. Reddy, S.S. Shukla, T.M. Aminabhavi, Electrochemical behavior of flufenamic acid at amberlite XAD-4 resin and silver-doped titanium dioxide/ amberlite XAD-4 resin modified carbon electrodes, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 177 (2019) 407–415. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.02.022>.
- [95] V.N. Rao, N.L. Reddy, M.M. Kumari, K.K. Cheralathan, P. Ravi, M. Sathish, B. Neppolian, K.R. Reddy, N.P. Shetti, P. Prathap, T.M. Aminabhavi, M. V. Shankar, Sustainable hydrogen production for the greener environment by quantum dots-based efficient photocatalysts: A review, *J. Environ. Manage.* 248 (2019) 109246. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.07.017>.
- [96] V. Navakoteswara Rao, N. Lakshmana Reddy, M. Mamatha Kumari, P. Ravi, M. Sathish, K.M. Kuruvilla, V. Preethi, K.R. Reddy, N.P. Shetti, T.M. Aminabhavi, M. V. Shankar, Photocatalytic recovery of H₂ from H₂S containing wastewater: Surface and interface control of photo-excitons in Cu₂S@TiO₂ core-shell nanostructures, *Appl. Catal. B Environ.* 254 (2019) 174–185. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.04.090>.
- [97] A. Mehta, A. Mishra, S. Basu, N.P. Shetti, K.R. Reddy, T.A. Saleh, T.M. Aminabhavi, Band gap tuning and surface modification of carbon dots for sustainable environmental remediation and photocatalytic hydrogen production – A review, *J. Environ. Manage.* 250 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109486>.
- [98] C.V. Reddy, I.N. Reddy, V.V.N. Harish, K.R. Reddy, N.P. Shetti, J. Shim, T.M. Aminabhavi, Efficient removal of toxic organic dyes and photoelectrochemical properties of iron-doped zirconia nanoparticles, *Chemosphere*. 239 (2020) 124766. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124766>.
- [99] K. V. Karthik, C.V. Reddy, K.R. Reddy, R. Ravishankar, G. Sanjeev, R. V. Kulkarni, N.P. Shetti, A. V. Raghu, Barium titanate nanostructures for photocatalytic hydrogen generation and photodegradation of chemical pollutants, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 20646–20653. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02430-6>.
- [100] S. Andreescu, D. Andreescu, O.A. Sadik, A new electrocatalytic mechanism for the oxidation of phenols at platinum electrodes, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 681–688. [https://doi.org/10.1016/S1388-2481\(03\)00166-8](https://doi.org/10.1016/S1388-2481(03)00166-8).
- [101] X.M. Wang, J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Characterization of surface fouling

- of Ti/IrO₂ electrodes in 4-chlorophenol aqueous solutions by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 3386–3394. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.070>.
- [102] X.Y. Li, Y.H. Cui, Y.J. Feng, Z.M. Xie, J.D. Gu, Reaction pathways and mechanisms of the electrochemical degradation of phenol on different electrodes, *Water Res.* 39 (2005) 1972–1981. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.021>.
- [103] Y. Jiang, X. Zhu, H. Li, J. Ni, Effect of nitro substituent on electrochemical oxidation of phenols at boron-doped diamond anodes, *Chemosphere.* 78 (2010) 1093–1099. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.036>.
- [104] L.S. Andrade, R.C. Rocha-Filho, N. Bocchi, S.R. Biaggio, J. Iniesta, V. García-García, V. Montiel, Degradation of phenol using Co- and Co,F-doped PbO₂ anodes in electrochemical filter-press cells, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 252–260. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.046>.
- [105] E. Weiss, K. Groenen-Serrano, A. Savall, A comparison of electrochemical degradation of phenol on boron doped diamond and lead dioxide anodes, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 329–337. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9442-x>.
- [106] X. Zhu, S. Shi, J. Wei, F. Lv, H. Zhao, J. Kong, Q. He, J. Ni, Electrochemical oxidation characteristics of p-substituted phenols using a boron-doped diamond electrode, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 6541–6546. <https://doi.org/10.1021/es070955i>.
- [107] P. Cañizares, C. Sáez, J. Lobato, M.A. Rodrigo, Electrochemical Treatment of 4-Nitrophenol-Containing Aqueous Wastes Using Boron-Doped Diamond Anodes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1944–1951. <https://doi.org/10.1021/ie034025t>.
- [108] P.L. Hagans, P.M. Natishan, B.R. Stoner, W.E. O'Grady, Electrochemical Oxidation of Phenol Using Boron-Doped Diamond Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) E298. <https://doi.org/10.1149/1.1376638>.
- [109] D. Shao, X. Zhang, W. Lyu, Y. Zhang, G. Tan, H. Xu, W. Yan, Magnetic Assembled Anode Combining PbO₂ and Sb-SnO₂ Organically as An Effective and Sustainable Electrocatalyst for Wastewater Treatment with Adjustable Attribution and Construction, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 44385–44395. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b14592>.

- [110] A.D. Savariraj, R. V. Mangalaraja, K. Prabakar, C. Viswanathan, *Electrochemical Aspects for Wastewater Treatment*, (2020) 121–149. https://doi.org/10.1007/978-3-030-16427-0_6.
- [111] C. Comninellis, K. Jüttner; U Galla; H Schmieder, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1857–1862. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85175-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1).
- [112] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M.A. Rodrigo, C. Comninellis, *Electrogeneration of Hydroxyl Radicals on Boron-Doped Diamond Electrodes*, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) D79. <https://doi.org/10.1149/1.1553790>.
- [113] E.B. Cavalcanti, S. Garcia-Segura, F. Centellas, E. Brillas, *Electrochemical incineration of omeprazole in neutral aqueous medium using a platinum or boron-doped diamond anode: Degradation kinetics and oxidation products*, *Water Res.* 47 (2013) 1803–1815. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.002>.
- [114] S. Hammami, A. Ouejhani, N. Bellakhal, M. Dachraoui, *Application of Doehler matrix to determine the optimal conditions of electrochemical treatment of tannery effluents*, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 251–258. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.124>.
- [115] M. Sala, M.C. Gutiérrez-Bouzán, *Electrochemical treatment of industrial wastewater and effluent reuse at laboratory and semi-industrial scale*, *J. Clean. Prod.* 65 (2014) 458–464. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.08.006>.
- [116] K. Chanworrawoot, M. Hunsom, *Treatment of wastewater from pulp and paper mill industry by electrochemical methods in membrane reactor*, *J. Environ. Manage.* 113 (2012) 399–406. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.09.021>.
- [117] I.D. Santos, M. Dezotti, A.J.B. Dutra, *Electrochemical treatment of effluents from petroleum industry using a Ti/RuO₂ anode*, *Chem. Eng. J.* 226 (2013) 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.080>.
- [118] G. Fóti, D. Gandini, C. Comninellis, A. Perret, W. Haenni, *Oxidation of organics by intermediates of water discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes*, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 228–230. <https://doi.org/10.1149/1.1390792>.
- [119] D. Rajkumar, K. Palanivelu, *Electrochemical treatment of industrial wastewater*, *J. Hazard. Mater.* 113 (2004) 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.05.039>.
- [120] O. Scialdone, A. Galia, S. Randazzo, *Oxidation of carboxylic acids in water at*

- IrO₂-Ta₂O₅ and boron doped diamond anodes, *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.016>.
- [121] L. Szpyrkowicz, S.N. Kaul, R.N. Neti, S. Satyanarayan, Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater, *Water Res.* 39 (2005) 1601–1613. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.01.016>.
- [122] A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninellis, Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.* 38 (2008) 7–16. <https://doi.org/10.1007/s10800-007-9365-6>.
- [123] C.A. Martínez-Huitle, A. De Battisti, S. Ferro, S. Reyna, M. Cerro-López, M.A. Quiro, Removal of the pesticide methamidophos from aqueous solutions by electrooxidation using Pb/PbO₂, Ti/SnO₂, and Si/BDD electrodes, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 6929–6935. <https://doi.org/10.1021/es8008419>.
- [124] J.M. Aquino, R.C. Rocha-Filho, L.A.M. Ruotolo, N. Bocchi, S.R. Biaggio, Electrochemical degradation of a real textile wastewater using β-PbO₂ and DSA® anodes, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.032>.
- [125] B. Gargouri, O.D. Gargouri, B. Gargouri, S.K. Trabelsi, R. Abdelhedi, M. Bouaziz, Application of electrochemical technology for removing petroleum hydrocarbons from produced water using lead dioxide and boron-doped diamond electrodes, *Chemosphere.* 117 (2014) 309–315. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.07.067>.
- [126] C. Comninellis, C. Pulgarin, Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 108–112. <https://doi.org/10.1007/BF00246946>.
- [127] C. Trellu, C. Coetsier, J.C. Rouch, R. Esmilaire, M. Rivallin, M. Cretin, C. Causserand, Mineralization of organic pollutants by anodic oxidation using reactive electrochemical membrane synthesized from carbothermal reduction of TiO₂, *Water Res.* 131 (2018) 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.070>.
- [128] Y. He, H. Lin, Z. Guo, W. Zhang, H. Li, W. Huang, Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants, *Sep. Purif. Technol.* 212 (2019) 802–821. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.11.056>.

- [129] A.Y. Bagastyo, D.J. Batstone, I. Kristiana, W. Gernjak, C. Joll, J. Radjenovic, Electrochemical oxidation of reverse osmosis concentrate on boron-doped diamond anodes at circumneutral and acidic pH, *Water Res.* 46 (2012) 6104–6112. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.038>.
- [130] W. Chen, J. Dong, S. Zhou, C. Zhang, D. Fu, Electrochemical mineralization of 1-naphthol and 2-naphthol using boron-doped diamond anodes: Factor analysis and mechanisms study, *J. Electroanal. Chem.* 850 (2019) 113399. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113399>.
- [131] A.R. Khataee, M. Zarei, A.R. Khataee, Electrochemical treatment of dye solution by oxalate catalyzed photoelectro-fenton process using a carbon nanotube-ptfe cathode: Optimization by central composite design, *Clean - Soil, Air, Water.* 39 (2011) 482–490. <https://doi.org/10.1002/clen.201000120>.
- [132] X. Hao, S. Dan, Z. Qian, Y. Honghui, W. Yan, Preparation and characterization of PbO₂ electrodes from electro-deposition solutions with different copper concentration, *RSC Adv.* 4 (2014) 25011–25017. <https://doi.org/10.1039/c4ra03235g>.
- [133] A.B. Velichenko, R. Amadelli, A. Benedetti, D. V. Girenko, S. V. Kovalyov, F.I. Danilov, Electrosynthesis and Physicochemical Properties of PbO₂ Films, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) C445. <https://doi.org/10.1149/1.1495498>.
- [134] S. Ghasemi, M.F. Mousavi, M. Shamsipur, H. Karami, Sonochemical-assisted synthesis of nano-structured lead dioxide, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 448–455. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2007.05.006>.
- [135] X. Duan, F. Ma, Z. Yuan, L. Chang, X. Jin, Comparative studies on the electro-catalytic oxidation performance of surfactant-carbon nanotube-modified PbO₂ electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 677–680 (2012) 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.05.012>.
- [136] H. Li, Y. Chen, Y. Zhang, W. Han, X. Sun, J. Li, L. Wang, Preparation of Ti/PbO₂-Sn anodes for electrochemical degradation of phenol, *J. Electroanal. Chem.* 689 (2013) 193–200. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.11.035>.
- [137] X. Duan, X. Sui, W. Wang, W. Bai, L. Chang, Fabrication of PbO₂/SnO₂ composite anode for electrochemical degradation of 3-chlorophenol in aqueous solution, *Appl. Surf. Sci.* 494 (2019) 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.07.161>.

- [138] J. Li, M. Li, D. Li, Q. Wen, Z. Chen, Electrochemical pretreatment of coal gasification wastewater with Bi-doped PbO₂ electrode: Preparation of anode, efficiency and mechanism, *Chemosphere*. 248 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126021>.
- [139] Y. Wang, Z. Shen, X. Chen, Effects of experimental parameters on 2,4-dichlorophenol degradation over Er-chitosan-PbO₂ electrode, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 867–874. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.018>.
- [140] H. Han, J. Lyu, L. Zhu, G. Wang, C. Ma, H. Ma, Fabrication of BN modified Ti/PbO₂ electrodes with tunable hydrophobic characteristics and their electrocatalytic performance, *J. Alloys Compd.* 828 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154049>.
- [141] W. Yang, W. Yang, X. Lin, Research on PEG modified Bi-doping lead dioxide electrode and mechanism, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 5716–5722. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.02.073>.
- [142] S.P. Tong, C.A. Ma, H. Feng, A novel PbO₂ electrode preparation and its application in organic degradation, *Electrochim. Acta.* 53 (2008) 3002–3006. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.11.011>.
- [143] H. Li, B. Zheng, Z. Pan, B. Zong, M. Qiao, Advances in the slurry reactor technology of the anthraquinone process for H₂O₂ production, *Front. Chem. Sci. Eng.* 12 (2018) 124–131. <https://doi.org/10.1007/s11705-017-1676-5>.
- [144] C. Borrás, P. Rodríguez, T. Laredo, J. Mostany, B.R. Scharifker, Electrooxidation of aqueous p-methoxyphenol on lead oxide electrodes, *J. Appl. Electrochem.* 34 (2004) 583–589. <https://doi.org/10.1023/B:JACH.0000021922.73582.85>.
- [145] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6570–6631. <https://doi.org/10.1021/cr900136g>.
- [146] C. Comninellis, Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment, *Stud. Environ. Sci.* 59 (1994) 77–102. [https://doi.org/10.1016/S0166-1116\(08\)70548-X](https://doi.org/10.1016/S0166-1116(08)70548-X).
- [147] R.C. Burgos-Castillo, I. Sirés, M. Sillanpää, E. Brillas, Application of electrochemical advanced oxidation to bisphenol A degradation in water. Effect of sulfate and chloride ions, *Chemosphere*. 194 (2018) 812–820. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.014>.

- [148] J. Moreno-Andrés, N. Ambauen, O. Vadstein, C. Hallé, A. Acevedo-Merino, E. Nebot, T. Meyn, Inactivation of marine heterotrophic bacteria in ballast water by an Electrochemical Advanced Oxidation Process, *Water Res.* 140 (2018) 377–386. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.04.061>.
- [149] A.R. Khataee, M. Zarei, S.K. Asl, Photocatalytic treatment of a dye solution using immobilized TiO₂ nanoparticles combined with photoelectro-Fenton process: Optimization of operational parameters, *J. Electroanal. Chem.* 648 (2010) 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.07.017>.
- [150] M. Zarei, A.R. Khataee, R. Ordikhani-Seyedlar, M. Fathinia, Photoelectro-Fenton combined with photocatalytic process for degradation of an azo dye using supported TiO₂ nanoparticles and carbon nanotube cathode: Neural network modeling, *Electrochim. Acta.* 55 (2010) 7259–7265. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.07.050>.
- [151] A. Thiam, I. Sirés, E. Brillas, Treatment of a mixture of food color additives (E122, E124 and E129) in different water matrices by UVA and solar photoelectro-Fenton, *Water Res.* 81 (2015) 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.05.057>.
- [152] L.C. Almeida, S. Garcia-Segura, C. Arias, N. Bocchi, E. Brillas, Electrochemical mineralization of the azo dye Acid Red 29 (Chromotrope 2R) by photoelectro-Fenton process, *Chemosphere.* 89 (2012) 751–758. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.07.007>.
- [153] S. Garcia-Segura, E.B. Cavalcanti, E. Brillas, Mineralization of the antibiotic chloramphenicol by solar photoelectro-Fenton. From stirred tank reactor to solar pre-pilot plant., *Appl. Catal. B Environ.* 144 (2014) 588–598. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.07.071>.
- [154] H. Tamura, 済無No Title No Title, *J. Chem. Inf. Model.* 53 (2008) 287. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [155] B.J. Inkson, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization, *Mater. Charact. Using Nondestruct. Eval. Methods.* (2016) 17–43. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>.
- [156] D.M. Stanković, M. Ognjanović, A. Espinosa, M. del Puerto Morales, L. Bessais, K. Zehani, B. Antić, B. Dojcinović, Iron Oxide Nanoflower-Based

- Screen Print Electrode for Enhancement Removal of Organic Dye Using Electrochemical Approach, *Electrocatalysis*. 10 (2019) 663–671. <https://doi.org/10.1007/s12678-019-00554-1>.
- [157] J.E.B. Randles, A cathode ray polarograph. part 11.-the current-voltage curves., (1947).
- [158] R.G. Compton, C.E. Banks, *Understanding Voltammetry (Third Edition)*, World Scientific Publishing Company, 2018. <https://books.google.rs/books?id=y7SKDwAAQBAJ>.
- [159] C. Balcik-Canbolat, T. Olmez-Hanci, C. Sengezer, H. Sakar, A. Karagunduz, B. Keskinler, A combined treatment approach for dye and sulfate rich textile nanofiltration membrane concentrate, *J. Water Process Eng.* 32 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100919>.
- [160] EN 12673 : 1998, (2020) 787171.
- [161] S. Wu, G. Lv, R. Lou, Applications of Chromatography Hyphenated Techniques in the Field of Lignin Pyrolysis, *Appl. Gas Chromatogr.* (2012). <https://doi.org/10.5772/32446>.
- [162] B.G. Savić, D.M. Stanković, S.M. Živković, M.R. Ognjanović, G.S. Tasić, I.J. Mihajlović, T.P. Brdarić, Electrochemical oxidation of a complex mixture of phenolic compounds in the base media using PbO₂-GNRs anodes, *Appl. Surf. Sci.* 529 (2020) 147120. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147120>.
- [163] D.P. Singh, O.N. Srivastava, Synthesis of Micron-sized Hexagonal and Flower-like Nanostructures of Lead Oxide (PbO₂) by Anodic Oxidation of Lead, *Nano-Micro Lett.* 3 (2011) 223–227. <https://doi.org/10.1007/bf03353676>.
- [164] D.B. Shikandar, N.P. Shetti, R.M. Kulkarni, S.D. Kulkarni, Silver-Doped Titania Modified Carbon Electrode for Electrochemical Studies of Furantril, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 7 (2018) Q3215–Q3220. <https://doi.org/10.1149/2.0321807jss>.
- [165] S.D. Bukkitgar, N.P. Shetti, Fabrication of a TiO₂ and clay nanoparticle composite electrode as a sensor, *Anal. Methods*. 9 (2017) 4387–4393. <https://doi.org/10.1039/c7ay01068k>.
- [166] L. Chen, C. Lei, Z. Li, B. Yang, X. Zhang, L. Lei, Electrochemical activation of sulfate by BDD anode in basic medium for efficient removal of organic pollutants, *Chemosphere*. 210 (2018) 516–523. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.043>.

- [167] N.P. Shetti, D.S. Nayak, G.T. Kuchinad, R.R. Naik, Electrochemical behavior of thiosalicylic acid at γ -Fe₂O₃ nanoparticles and clay composite carbon electrode, *Electrochim. Acta.* 269 (2018) 204–211. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.170>.
- [168] N.P. Shetti, S.J. Malode, D. Ilager, K. Raghava Reddy, S.S. Shukla, T.M. Aminabhavi, A Novel Electrochemical Sensor for Detection of Molinate Using ZnO Nanoparticles Loaded Carbon Electrode, *Electroanalysis.* 31 (2019) 1040–1049. <https://doi.org/10.1002/elan.201800775>.
- [169] S.D. Bukkitgar, N.P. Shetti, R.M. Kulkarni, K.R. Reddy, S.S. Shukla, V.S. Saji, T.M. Aminabhavi, Electro-Catalytic Behavior of Mg-Doped ZnO Nano-Flakes for Oxidation of Anti-Inflammatory Drug, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) B3072–B3078. <https://doi.org/10.1149/2.0131909jes>.
- [170] C. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochim. Acta.* 39 (1994) 1857–1862. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)85175-1](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)85175-1).
- [171] L. Chen, C. Lei, Z. Li, B. Yang, X. Zhang, L. Lei, Electrochemical activation of sulfate by BDD anode in basic medium for efficient removal of organic pollutants, *Chemosphere.* 210 (2018) 516–523. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.043>.
- [172] X. Duan, C. Zhao, W. Liu, X. Zhao, L. Chang, Fabrication of a novel PbO₂ electrode with a graphene nanosheet interlayer for electrochemical oxidation of 2-chlorophenol, *Electrochim. Acta.* 240 (2017) 424–436. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.114>.
- [173] P. Kariyajjanavar, N. Jogttappa, Y.A. Nayaka, Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 952–961. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.032>.
- [174] J. Li, M. Li, D. Li, Q. Wen, Z. Chen, Electrochemical pretreatment of coal gasification wastewater with Bi-doped PbO₂ electrode: Preparation of anode, efficiency and mechanism, *Chemosphere.* 248 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126021>.

8. PRILOZI

Prilog 1. JCPDS - Kartica pod rednim brojem 96-900-9092

Entry # 96-900-9092

Phase classification

Name	Scrutinyite
Mineral Name	
Formula	O ₂ Pb
I/Ic	21.400000
Sample Name	9009091
Quality	C (calculated)

References

Publication

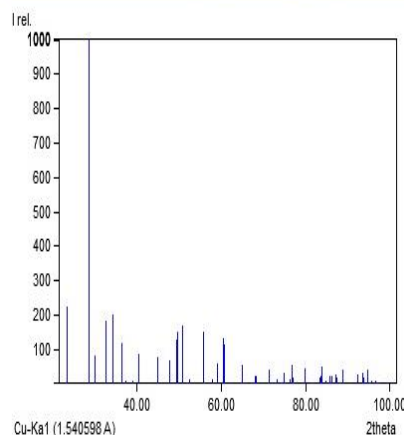
Bibliography Wyckoff R. W. G., "Second edition. Interscience Publishers, New York, New York: known as alpha-PbO₂", *Crystal Structures* **1**, 239-444 (1963).

Origin of data

Source of entry COD (Crystallography Open Database).

Link to orig. entry [9009091](https://www.csd.cornell.edu/reports/cod/9009091)

Diffraction pattern graphics



Crystal structure

Crystallographic data

Space group	P b c n (60)
Crystal system	orthorhombic
Cell parameters	a= 4.94700 Å b= 5.95100 Å c= 5.49700 Å

Atom coordinates	Element	Oxid.	x	y	z	Bi	Focc
	Pb		0.000	0.178	0.250	1.000000	1.000000
	O		0.276	0.410	0.425	1.000000	1.000000

Diffraction data

d	h	k	l	h ² +k ² +l ²	1/d ²	hkl
1.2749	1	0	2	4	0.4	102
1.2681	31	7	3	107	0.0093	3173
1.2649	0	2	1	4	0.25	021
1.2476	12	7	0	173	0.0058	1270
1.2419	54	5	2	297	0.0034	5452
1.2368	18	1	4	197	0.0051	1814
1.2356	2	2	3	13	0.077	223
1.2097	0	1	2	4	0.25	012
1.2013	29	4	2	313	0.0032	2942
1.2005	42	0	3	177	0.0056	4203
1.1825	0	0	4	16	0.0625	004
1.1823	0	2	3	13	0.077	023
1.1775	0	0	2	4	0.25	002
1.1572	13	8	1	185	0.0054	1381
1.1565	3	6	2	41	0.0244	362
1.1550	19	2	0	36	0.0278	1920
1.1514	46	0	3	195	0.0051	4603
1.1420	7	9	4	100	0.01	794
1.1333	0	0	3	9	0.111	003
1.1324	18	5	1	194	0.0052	1851
1.1278	20	3	4	101	0.0099	2034
1.1247	0	0	1	1	1	001
1.1182	24	7	4	113	0.0088	2474
1.1139	15	8	2	181	0.0055	1582
1.1081	0	1	4	17	0.0588	014
1.1013	39	7	1	157	0.0064	3971
1.0830	0	1	3	10	0.1	013
1.0665	23	1	5	29	0.0345	2315
1.0562	29	6	1	316	0.0032	2961
1.0557	0	1	3	10	0.1	013
1.0546	15	0	4	25	0.04	1504
1.0527	0	0	2	4	0.25	002
1.0465	39	3	2	154	0.0065	3932
1.0427	2	4	3	25	0.04	243
1.0395	7	2	3	38	0.0263	723
1.0313	9	2	0	81	0.0123	920
1.0309	0	1	4	17	0.0588	014
1.0276	0	0	2	4	0.25	002
1.0249	0	1	3	10	0.1	013
1.0102	0	0	4	16	0.0625	004
1.0096	0	1	2	5	0.04	012
1.0095	0	8	0	64	0.0156	008

d	h	k	l	h ² +k ² +l ²	1/d ²	hkl
1.0095	0	8	0	64	0.0156	008
1.2749	1	0	2	4	0.4	102
1.2681	31	7	3	107	0.0093	3173
1.2649	0	2	1	4	0.25	021
1.2476	12	7	0	173	0.0058	1270
1.2419	54	5	2	297	0.0034	5452
1.2368	18	1	4	197	0.0051	1814
1.2356	2	2	3	13	0.077	223
1.2097	0	1	2	4	0.25	012
1.2013	29	4	2	313	0.0032	2942
1.2005	42	0	3	177	0.0056	4203
1.1825	0	0	4	16	0.0625	004
1.1823	0	2	3	13	0.077	023
1.1775	0	0	2	4	0.25	002
1.1572	13	8	1	185	0.0054	1381
1.1565	3	6	2	41	0.0244	362
1.1550	19	2	0	36	0.0278	1920
1.1514	46	0	3	195	0.0051	4603
1.1420	7	9	4	100	0.01	794
1.1333	0	0	3	9	0.111	003
1.1324	18	5	1	194	0.0052	1851
1.1278	20	3	4	101	0.0099	2034
1.1247	0	0	1	1	1	001
1.1182	24	7	4	113	0.0088	2474
1.1139	15	8	2	181	0.0055	1582
1.1081	0	1	4	17	0.0588	014
1.1013	39	7	1	157	0.0064	3971
1.0830	0	1	3	10	0.1	013
1.0665	23	1	5	29	0.0345	2315
1.0562	29	6	1	316	0.0032	2961
1.0557	0	1	3	10	0.1	013
1.0546	15	0	4	25	0.04	1504
1.0527	0	0	2	4	0.25	002
1.0465	39	3	2	154	0.0065	3932
1.0427	2	4	3	25	0.04	243
1.0395	7	2	3	38	0.0263	723
1.0313	9	2	0	81	0.0123	920
1.0309	0	1	4	17	0.0588	014
1.0276	0	0	2	4	0.25	002
1.0249	0	1	3	10	0.1	013
1.0102	0	0	4	16	0.0625	004
1.0096	0	1	2	5	0.04	012
1.0095	0	8	0	64	0.0156	008

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

План третмана података

Назив пројекта/истраживања
Примена електрохемијског третмана за деконтаминацију отпадних вода загађених фенолним једињењима
Назив институције/институција у оквиру којих се спроводи истраживање
Институт за нуклеарне науке "Винча", Лабораторија за физичку хемију
Назив програма у оквиру ког се реализује истраживање
Докторске академске студије: Доктор наука – Инжењерство заштите животне средине Пројекат у оквиру кога је извршена већина истраживања: Испитивање и верификација метода за мултидисциплинарне форензичке анализе у функцији непролиферације оружја за масовно уништење (ТР37021)
1. Опис података
1.1 Врста студије <i>Укратко описати тип студије у оквиру које се подаци прикупљају</i> Докторска дисертација
1.2 Врсте података а) квантитативни б) квалитативни
1.3. Начин прикупљања података а) анкете, упитници, тестови б) клиничке процене, медицински записи, електронски здравствени записи в) генотипови: навести врсту _____ г) административни подаци: навести врсту _____ д) узорци ткива: навести врсту _____

ђ) снимци, фотографије: навести врсту _____

е) текст, навести врсту **Анализа доступне литературе**

ж) мапа, навести врсту _____

з) остало: описати **Лабораторијске анализе**

1.3 Формат података, употребљене скале, количина података

1.3.1 Употребљени софтвер и формат датотеке:

а) Excel фајл, датотека _____

б) SPSS фајл, датотека _____

ц) PDF фајл, датотека **.pdf**

д) Текст фајл, датотека **.docx**

е) JPG фајл, датотека _____

ф) Остало, датотека _____

1.3.2. Број записа (код квантитативних података)

а) број варијабли **око 100**

б) број мерења (испитаника, процена, снимака и сл.) **10-20**

1.3.3. Поновљена мерења

а) да

б) не

Уколико је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) временски размак између поновљених мера је _____

б) варијабле које се више пута мере односе се на _____

в) нове верзије фајлова који садрже поновљена мерења су именоване као _____

Напомене: _____

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

а) Да

б) Не

Ако је одговор не, образложити _____

2. Прикупљање података

2.1 Методологија за прикупљање/генерисање података

2.1.1. У оквиру ког истраживачког нацрта су подаци прикупљени?

а) експеримент, навести тип електрохемија, аналитичке методе, синтеза

б) корелационо истраживање, навести тип _____

ц) анализа текста, навести тип Прикупљање података анализом доступне литературе

д) остало, навести шта _____

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

Рендгенска дифрактометрија праха (XRPD), скенирајућа и трансмисиона електронска микроскопија и енергетски дисперзивна рендгенска спектроскопија (FESEM-EDS и TEM-EDS), потенциостат-галваностат, гасно-масена хроматографија (GC-MS).

2.2 Квалитет података и стандарди

2.2.1. Третман недостајућих података

а) Да ли матрица садржи недостајуће податке? Да Не

Ако је одговор да, одговорити на следећа питања:

а) Колики је број недостајућих података? _____

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

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

2.2.2. На који начин је контролисан квалитет података? Описати

Квалитет података је контролисан поређењем експерименталних и теоријских података.

2.2.3. На који начин је извршена контрола уноса података у матрицу?

Контрола уноса података у матрицу извршена је унакрсним поређењем појединачних и сумарних вредности у матрици са вредностима из иницијалне базе података.

3. Третман података и пратећа документација

3.1. Третман и чување података

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

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

3.1.3. DOI _____

3.1.4. Да ли ће подаци бити у отвореном приступу?

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

Ако је одговор не, навести разлог _____

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

Образложење

3.2 Метаподаци и документација података

3.2.1. Који стандард за метаподатке ће бити примењен? _____

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

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

3.3 Стратегија и стандарди за чување података

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

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

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

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

Да **Не**

Образложити

4. Безбедност података и заштита поверљивих информација

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

4.1 Формални стандарди за сигурност информација/података

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

4.1.2. Да ли је истраживање одобрено од стране етичке комисије? Да **Не**

Ако је одговор Да, навести датум и назив етичке комисије која је одобрила истраживање

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

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

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

5. Доступност података

5.1. Подаци ће бити

a) јавно доступни

б) доступни само уском кругу истраживача у одређеној научној области

ц) затворени

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

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

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

Ауторство – некомерцијално – без прераде

6. Улоге и одговорност

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

Бранислава Савић, мејл адреса: savicbrislava87@gmail.com

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

Бранислава Савић, мејл адреса: savicbrislava87@gmail.com

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

Бранислава Савић, мејл адреса: savicbrislava87@gmail.com