

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Stevan Lj. Stupar

Uklanjanje antrahinonskih boja iz vodenih
rastvora adsorpcijom, elektrohemijom
oksidacijom i višim oksidacionim procesima

Doktorska disertacija

Beograd, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Stevan Lj. Stupar

Removal of anthraquinone dyes from aqueous
solutions by adsorption, electrochemical
oxidation and advanced oxidation processes

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021.

Mentori:

Dr Dušan Mijin, redovni profesor Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Branimir Grgur, redovni profesor Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije:

Dr Radmila Jančić-Heinemann, redovni profesor Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Antonije Onjia, vanredni profesor Univerziteta u Beogradu,
Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Anđelka Tomašević, viši naučni saradnik,
Institut za pesticide i zaštitu životne sredine, Beograd-Zemun

Datum odbrane:

Izražavam neizmernu zahvalnost ljudima koji su mi pomogli da ispunim svoj cilj:

Svojim mentorima profesoru dr Dušanu Mijinu i profesoru dr Branimiru Grguru na prilici da radim doktorsku disertaciju pod njihovim vođstvom, uloženom trudu da kroz rad prenesu deo njihovog velikog znanja i iskustva. Hvala Vam što ste imali dosta razumevanja za mene.

Profesorki dr Radmili Jančić-Heinemann i dr Mariji Vuksanović, višem naučnom saradniku, na pomoći u procesu sinteze i karakterizacije adsorbenata upotrebljenih za uklanjanje antrahinonskih boja iz rastvora adsorpcijom.

Profesoru dr Antoniju Onjiji na pomoći u karakterizaciji proizvoda razgradnje ispitivanih antrahinonskih boja HPLC-MS i GC-MS analizama i pisanju rada.

Dr. Anđelki Tomašević, naučnom saradniku, se zahvaljujem na korisnim savetima tokom pisanja rada i obrade rezultata.

Istraživaču saradniku Luki Matoviću na pomoći kada je to bilo najpotrebnije.

Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici koja je u svakom trenutku života bila najjači oslonac! Posebno HVALA Mihajlu i Niki koji me motivišu da svakog dana budem bolji.

Hvala Vam!

Uklanjanje antrahinonskih boja iz vodenih rastvora adsorpcijom, elektrohemijском oksidacijom i višim oksidacionim procesima

Izvod

U radu je ispitivana mogućnost uklanjanja ili razgradnje antrahinonskih boja C.I. kiselo plavo 111 (AB111) i C.I. kiselo ljubičasto 109 (AV109) adsorpcijom, elektrohemijском oksidacijom i višim oksidacionim procesima.

Tokom ispitivanja uklanjanja ispitivanih antrahinonskih boja iz vodenih rastvora, korišćene su čestice na bazi aluminijum-oksida dopovane različitim masenim udelom gvožđe(III)-oksida (4 i 13 mas. %) termički obrađene na temperaturama 700, 800 i 900 °C. Karakterizacija termički obrađenih čestica korišćenih tokom ispitivanja vršena je SEM-EDS i XRD analizama. Ispitan je uticaj početne koncentracije adsorbenta i boje, početne vrednosti pH, vrste adsorbenta i temperature na efikasnost uklanjanja boja i kinetiku adsorpcije. Takođe, određeni su i termodinamički modeli i parametri adsorpcije antrahinonske boje AB111.

Ispitivanje obezbojavanja rastvora i razgradnje ispitivanih antrahinonskih boja elektrohemijском oksidacijom u zavisnosti od mehanizma procesa podeljeno je na dve celine: direktnu i indirektnu elektrohemijскую oksidaciju. Tokom ispitivanja korišćena je IrO_x anoda, određena je zavisnost efikasnosti obezbojavanja rastvora od jačine struje, koncentracije elektrolita i početne vrednosti pH rastvora. U radu je određen specifični utrošak električne energije u zavisnosti od primenjene jačine struje.

Ispitivanje obezbojavanja rastvora i razgradnje molekula boja višim oksidacionim procesima obuhvata primenu Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton (elektroasistirani-Fenton) procesa. Tokom svih ispitivanja utvrđen je uticaj početne koncentracije vodonik-peroksida, Fe²⁺ jona i vrednosti pH rastvora na efikasnost svih procesa, a tokom elektro-Fenton procesa ispitivan je i uticaj anode (IrO_x i Pt) i jačine struje na efikasnost i kinetiku obezbojavanja rastvora. Ispitan je i uticaj 2-propanola, hlorida i sulfata na efikasnost obezbojavanja rastvora Fenton i elektro-Fenton procesima. U cilju sagledavanja isplativosti procesa, izračunati su mogući troškovi obezbojavanja rastvora ovim procesima.

Metoda UV-Vis spektrofotometrije je korišćena da bi se pratila promena koncentracije boje tokom obezbojavanja rastvora. Efikasnost razgradnje boje AB111 elektrohemijском oksidacijom i višim oksidacionim procesima ispitivana je promenom vrednosti ukupnog organskog ugljenika (TOC analiza). Joni koji su nastali razgradnjom boja detektovani su metodom jonske hromatografije. Karakterizacija proizvoda razgradnje izvršena je FT-IR, HPLC-MS i GC-MS analizama. Ispitivanjem klijanja Mung pasulja, određena su fitotoksikološka svojstva početnog rastvora boje AB111 i rastvora dobijenih posle tretmana Fenton i elektro-Fenton procesima.

Ključne reči: C.I. kiselo plavo 111, C.I. kiselo ljubičasto 109, otpadne vode, adsorpcija, aluminijum-oxid, elektrohemijская oksidacija, viši oksidacioni procesi.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Hemijско inženjerstvo

Removal of anthraquinone dyes from aqueous solutions by adsorption, electrochemical oxidation and advanced oxidation processes

Abstract

The removal or degradation of anthraquinone dyes C.I. Acid Blue 111 (AB111) and C.I. Acid Violet 109 (AV109) was studied by adsorption, electrochemical oxidation, and advanced oxidation processes.

During the investigation of the anthraquinone dyes' removal from aqueous solutions, alumina-based particles doped with different mass fractions of iron (III)-oxide (4 and 13 wt %) thermally treated at temperatures of 700, 800, and 900 °C were used. The characterization of the heat-treated particles used during the examination was performed by SEM-EDS and XRD analyses. The influence of the initial concentration of adsorbent and dye, initial value of pH, type of adsorbent and temperature on the efficiency of dye removal and adsorption kinetics was investigated. Also, thermodynamic models and adsorption parameters of anthraquinone dye AB111 were determined.

The study of the decolorization and degradation of the anthraquinone dyes by electrochemical oxidation depending on the process mechanism was divided into two parts: direct and indirect electrochemical oxidation. During the study, the IrO_x anode was used, and the dependence of the solution's decolorization efficiency on the applied current, electrolyte concentration, and initial pH value of the solution was determined. The specific consumption of electricity depending on the applied current was determined.

The study of decolorization and degradation of the dyes by advanced oxidation processes included the application of Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton (electro-assisted-Fenton) processes. During the study, the influence of the solution's initial concentration of hydrogen peroxide, Fe²⁺ ions and pH values on the efficiency of all processes was determined, and during the electro-Fenton process the influence of the anode (IrO_x and Pt) and current on the efficiency and kinetics of the solution's decolorization were examined. The influence of 2-propanol, chloride and sulfate ions on the decolorization efficiency of the Fenton and electro-Fenton process was also determined. In order to assess the cost-effectiveness of the process, the possible costs of decolorization of the solution by these processes were calculated.

The UV-Vis spectrophotometry method was used to follow the change in the dyes' concentration during the decolorization of the solution. The efficiency of AB111 degradation by electrochemical oxidation and advanced oxidation processes was established by total organic carbon analysis. Ions formed by dye degradation were detected by ion chromatography. The characterization of the degradation products was performed by FT-IR, HPLC-MS and GC-MS analyzes. The phytotoxicological properties of the AB111 dye solution as well as of the solutions after the treatment by Fenton and electro-Fenton processes were determined using the Mung beans.

Key words: C.I. Acid Blue 111, C.I. Acid Violet 109, wastewater, adsorption, alumina, electrochemical oxidation, advanced oxidation processes.

Scientific area: Technological Engineering

Scientific sub-area: Chemical Engineering

Sadržaj

1.	Uvod.....	1
2.	Teorijski deo	3
2.1.	Uticaj organskih molekula na životnu sredinu	3
2.2.	Boje, definicija i podela.....	4
2.3.	Antrahinonske boje.....	4
2.4.	Štetnost tekstilnih boja.....	6
2.5.	Tretman otpadnih voda.....	7
2.6.	Karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije i njihov tretman.....	7
2.7.	Uklanjanje boja metodom adsorpcije	9
2.7.1.	Parametri koji utiču na efikasnost uklanjanja boja metodom adsorpcije	9
2.7.2.	Termodinamičke izoterme	12
2.8.	Razgradnja organskih zagađujućih materija metodom elektrohemijske oksidacije.....	13
2.8.1.	Direktna elektrohemijska oksidacija	13
2.8.2.	Indirektna elektrohemijska oksidacija	15
2.8.3.	Materijali koji mogu biti upotrebljeni kao anode u elektrohemijskim procesima.....	16
2.8.4.	Parametri koji utiču na efikasnost razgradnje elektrohemijskom oksidacijom	17
2.9.	Razgradnja organskih zagađujućih materija primenom viših oksidacionih procesa	18
2.10.	Razgradnja organskih zagađujućih materija primenom Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa	20
2.10.1.	Fenton proces-osnovni pojmovi i mehanizam	20
2.10.2.	Foto-Fenton proces – osnovni pojmovi i mehanizam	22
2.10.3.	Elektro-Fenton proces – osnovni pojmovi i mehanizam.....	24
2.10.4.	Parametri koji utiču na efikasnost razgradnje organskih zagađujućih materija primenom Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa.....	28
2.10.5.	Fenton procesi u kojima su joni gvožđa zamenjeni jonima drugih metala	30
2.11.	Materijali koji se mogu koristiti kao adsorbenti i/ili katalizatori u heterogenim višim oksidacionim procesima (AOPs)	32
2.11.1.	Čestice na bazi aluminijum-oksida koje se mogu koristiti kao adsorbenti i/ili katalizatori u heterogenim višim oksidacionim procesima.....	32
3.	Eksperimentalni deo.....	35
3.1.	Materijali	35
3.2.	Aparati i uređaji.....	35
3.3.	Postupci	36
3.3.1.	Sinteza materijala i ispitivanje efikasnosti adsorpcije sintetisanim materijalom	36
3.3.2.	Elektrohemijska oksidacija.....	37
3.3.3.	Fenton proces.....	38
3.3.4.	Foto-Fenton proces	38
3.3.5.	Elektro-Fenton proces.....	39
3.4.	Analitičke metode.....	40
4.	Rezultati i diskusija.....	42
4.1.	Ispitivanje efikasnosti adsorpcije antrahinonskih boja AB111 i AV109 sintetisanim česticama aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom.....	42
4.1.1.	Karakterizacija sintetisanih čestica adsorbenata na bazi aluminijum-oksida.....	42
4.1.2.	Ispitivanje kinetike adsorpcije AB111	46
4.1.3.	Uticaj početne koncentracije adsorbenta na efikasnost adsorpcije AB111	49

4.1.4. Uticaj početne koncentracije AB111 na efikasnost adsorpcije	50
4.1.5. Uticaj početne vrednosti pH rastvora na efikasnost adsorpcije AB111	52
4.1.6. Ispitivanje efikasnosti adsorpcije AB111 različitim adsorbentima	54
4.1.7. Adsorpcione izoterme	55
4.1.8. Određivanje termodinamičkih parametara	58
4.1.9. FT-IR spektroskopija	59
4.1.10. Ispitivanje efikasnosti adsorpcije antrahinonske boje AV109 sintetisanim česticama aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (4 mas. % Fe ₂ O ₃) sinterovanih na 800 °C	60
4.2. Razgradnja antrahinonskih boja AB111 i AV109 elektrohemijском oksidacijom	66
4.2.1. Ispitivanje efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 i AV109 direktnom elektrohemijском oksidacijom	67
4.2.2. Ispitivanje efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 i AV109 indirektnom elektrohemijском oksidacijom	73
4.2.3. UV-Vis, FT-IR i analiza ukupnog sadržaja organskog ugljenika	79
4.3. Razgradnja antrahinonskih boja višim oksidacionim procesima (Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesi)	82
4.3.1. Ispitivanje kinetike obezbojavanja rastvora antrahinonskih boja AB111 i AV109 višim oksidacionim procesima	82
4.3.2. Uticaj početnih uslova reakcije na efikasnost obezbojavanja rastvora boje AB111 primenom Fenton procesa	86
4.3.3. Uticaj početnih uslova reakcije na efikasnost obezbojavanja rastvora boje AB111 primenom foto-Fenton procesa	93
4.3.4. Uticaj početnih uslova reakcije na efikasnost obezbojavanja rastvora boja AB111 i AV109 elektro-Fenton procesom	97
4.3.5. Određivanje specifičnog utroška električne energije tokom obezbojavanja rastvora AB111 elektro-Fenton procesom	106
4.3.6. UV-Vis i FT-IR analize	109
4.3.7. HPLC-MS i GC-MS analize proizvoda nastalih razgradnjom AB111 Fenton i elektro-Fenton procesima	111
4.3.8. Jonska hromatografija i određivanje ukupnog organskog ugljenika	113
4.3.9. Ispitivanje fitotoksičnosti nastalih proizvoda razgradnje antrahinonske boje AB111	115
5. Zaključak	117
Literatura:	119
Prilog	143

Pregled skraćenica:

1. AB111 – C.I. kiselo plavo 111 (eng. C.I. *Acid Blue 111*);
2. ACS – alizarin crveno S (eng. *Alizarin Red S*, C.I. Mordant Red 3);
3. AOPs – viši oksidacioni procesi (eng. *advanced oxidation processes*, AOPs);
4. AV109 – C.I. kiselo ljubičasto 109 (eng. C.I. *Acid Violet 109*);
5. BDD – dijamant dopiran borom (eng. *Boron-Doped Diamond*, BDD);
6. BOD – biološka potrošnja kiseonika (eng. *Biological Oxygen Demand*, BOD);
7. BTX – benzen, toluen i ksilen (eng. Benzene, toluene and xylene);
8. C.I. – eng. *Colour Index*;
9. CMX-5 – crvena MX-5 (eng. *Red MX-5*, C.I. Reactive Red 2);
10. COD – hemijska potrošnja kiseonika (eng. *Chemical Oxygen Demand*, COD);
11. DEO – direktna elektrohemijska oksidacija (eng. *Direct Electrochemical Oxidation*, DEO);
12. DNK – dezoksiribonukleinska kiselina (eng. *Deoxyribonucleic acid*, DNA);
13. DP3 – C.I. disperzno plavo 3 (eng. C.I. *Disperse Blue 3*, 61505);
14. FBB – crveno FBB (eng. *Idanthrene red FBB*, C.I. Vat Red 10);
15. FESEM – elektronska mikroskopija sa emisijom polja elektrona (eng. *Field Emission Scanning Electron Microscopy*, FESEM);
16. FT-IR – Furijeova transformisana infracrvena spektroskopija (eng. *Fourier transformed infrared spectroscopy*, FT-IR);
17. GC-MS – gasna hromatografija-masena spektroskopija (eng. *Gas chromatography-Mass spectroscopy*, GC-MS);
18. HPLC-MS – tečna hromatografija visokih performansi-masena spektroskopija (eng. *High-performance liquid chromatography-Mass spectrometry*, HPLC-MS);
19. IEO – indirektna elektrohemijska oksidacija (eng. *Indirect Electrochemical Oxidation*, IEO);
20. IK – indigo karmin (eng. *Indigo Carmine*, C.I. Acid Blue 74);
21. Kar – karmoisin (eng. *Carmoisine*, C.I. Acid Red 14);
22. KR – kongo crveno (eng. *Congo Red*, C.I. Direct Red 28);
23. MDK – maksimalna dozvoljena koncentracija;
24. MZ – metilensko zeleno (eng. *Methylene Green*, C.I. Basic Green 5);
25. MP – metilensko plavo (eng. *Methylene Blue*, C.I. Basic Blue 9);
26. MO – metil oranž (eng. *Methyl Orange*, C.I. Acid Orange 52);
27. OII – oranž II (eng. *Orange II*, C.I. Acid Orange 7);
28. PAM – površinski aktivne materije;
29. RC5 – C.I. reaktivno crno 5 (eng. C.I. *Reactive Black 5*);
30. RCB – reaktivno crno B (eng. *Reactive Black B*, RBB, C.I. Reactive Black 5);
31. RP4 – C.I. reaktivno plavo 4 (eng. C.I. *Reactive Blue 4*);
32. RP19 – C.I. reaktivno plavo 19 (eng. C.I. *Reactive Blue 19*);
33. RBP181 – C.I. reaktivno plavo 181 (eng. C.I. *Reactive Blue 181*);
34. RBPR – Remazol brilijantno plavo R (eng. *Remazol Brilliant Blue R*, RBBR, C.I. Reactive Blue 19);
35. RZ3 – C.I. redukciono zeleno 3 (eng. C.I. Vat Green 3);
36. RT – retenciono vreme;
37. SEM-EDS – skenirajuća elektronska mikroskopija – energodisperziona spektroskopija (eng. *Scanning electron microscopy-energy-dispersive X-ray spectroscopy*, SEM-EDS);
38. SRŽ – sibakron reaktivno žuta (eng. *Cibacron Reactive Yellow*, C.I. Reactive Yellow 205);
39. TOC – ukupni organski ugljenik (eng. *Total Organic Carbon*, TOC);
40. UV-Vis – ultraljubičasta-vidljiva (eng. *Ultraviolet-visible*, UV-Vis).

1. Uvod

Prema statističkim podacima za 2019. godinu, promet na svetskom tržištu tekstilne industrije je iznosio preko 900 milijardi dolara, a sa razvojem industrije u državama Dalekog istoka ovaj iznos u budućnosti će biti veći. U tekstilnoj industriji se pored azo boja najviše koriste antrahinonske boje zbog svetlih tonova (plava, ljubičasta i zelena), fotolitičke stabilnosti i visokog stepena iskorišćenja na različitim tipovima tekstilnih materijala. Antrahinonske boje zauzimaju oko 30% od ukupne proizvodnje tekstilnih boja. Tokom procesa u tekstilnoj industriji iskorišćenje vode je jako malo zbog čega nastaju velike količine otpadnih voda bogatih česticama zagađujućih materija koje su otporne na konvencionalne metode za tretman otpadnih voda kao što je biološki. Ove otpadne vode zbog velikog obojenja ometaju prodiranje svetlosti usled čega je onemogućena fotosinteza i opstanak živog sveta u vodi. Mnogobrojna ispitivanja su pokazala visoku toksičnost, kancerogene i mutagene efekte boja. S obzirom da se povećava svetska populacija i da postojeći prirodni resursi postaju nedovoljni za opstanak, potrebno je pronaći efikasne metode za tretman otpadnih voda tekstilne industrije radi očuvanja postojećih vodnih resursa na Zemlji.

U okviru ovog istraživanja, ispitivana je efikasnost uklanjanja antrahinonskih boja AB111 i AV 111 primenom adsorpcije, elektrohemijske oksidacije i viših oksidacionih procesa (Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton (elektroasistirani-Fenton)) u vodenoj sredini.

Prema ranijim ispitivanjima adsorpcija ima široku primenu u tretmanu otpadnih voda kao efikasna metoda za uklanjanje zagađujućih materija organskog i neorganskog porekla. Adsorpcija u tretmanu otpadnih voda predstavlja pojavu u kojoj se međumolekulskim (fizisorpcija) ili hemijskim (hemisorpcija) vezama čestice zagađujuće materije vezuju za površinu adsorbenta na granici faza. Radi potpunog modelovanja adsorpcije potrebno je opisati adsorpciju zagađujuće materije kinetičkim i izotermnim modelima i izvršiti određivanje kinetičkih parametara adsorpcije. Najčešće upotrebljavani kinetički modeli za modelovanje adsorpcije su kinetički modeli pseudo-prvog i pseudo-drugog reda i unutarčestične difuzije, a distribucija molekula boje između tečne i čvrste faze u stanju ravnoteže najčešće se opisuje Lengmirovom i Frojndlihovom izotermom. U ispitivanjima uklanjanja molekula antrahinonskih boja adsorpcijom korišćene su čestice na bazi aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (4 i 13 mas. %) dobijenih sol-gel metodom i kalciniranih na različitim temperaturama (700, 800 i 900 °C). Karakterizacija sintetisanih adsorbenata vršena je skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energodisperzionom spektrometrijom, Furijeovom transformisanom infracrvenom spektroskopijom i rendgenskom difrakcijom zraka. U cilju ispitivanja efikasnosti uklanjanja molekula antrahinonskih boja metodom adsorpcije ispitan je uticaj početne koncentracije adsorbenta i boje, početne pH vrednosti, temperature i vrste adsorbenta.

Zbog sposobnosti boja da inhibiraju biološki tretman koji je zastupljen u komercionalnim postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda potrebno je zagađujuću materiju razgraditi u potpunosti ili prevesti u biorazgradivi proizvod. Elektrohemijska oksidacija je do sada pokazala visoku efikasnost u razgradnji organskih zagađujućih materija i stoga predstavlja obećavajuću metodu za tretman otpadnih voda bogatih antrahinonskim bojama. Prema mehanizmu razmene elektrona između organske zagađujuće materije i oksidacionog sredstva, ova metoda se može podeliti na direktnu i indirektnu elektrohemijsku oksidaciju. Radi potpunog sagledavanja efikasnosti obezbojavanja rastvora i razgradnje antrahinonskih boja elektrohemijskom oksidacijom, ispitivanja obuhvataju određivanje zavisnosti efikasnosti direktne i indirektno elektrohemijske oksidacije od početne koncentracije elektrolita, pH vrednosti rastvora i utroška električne energije. Tokom ispitivanja korišćena je IrO_x elektroda koja spada u grupu „aktivnih” anoda.

Druga grupa efikasnih metoda za razgradnju teško razgradivih organskih jedinjenja jesu viši oksidacioni procesi (AOPs) koji obuhvataju širok spektar metoda razgradnje organskih zagađujućih materija. U ovom radu ispitana je efikasnost obezbojavanja rastvora i razgradnje boja Fenton, foto-Fenton i elektroasistiranim-Fenton procesima koji u svojim redoks reakcijama generišu jaka oksidaciona sredstva (hidroksil-radikali) koja neselektivno razgrađuju organske zagađujuće materije. Tokom ispitivanja efikasnosti navedenih procesa, ispitan je uticaj početne koncentracije vodonik-peroksida i jona gvožđa, vrednosti pH, prisustva hlorida, sulfata i 2-propanola, a tokom ispitivanja efikasnosti elektroasistirano-Fenton procesa ispitan je i uticaj jačine struje. U ispitivanjima efikasnosti elektroasistirano-Fenton procesa, pored ranije pomenute IrO_x anode, korišćena je i anoda od platine koja takođe spada u grupu „aktivnih” anoda. U cilju ispitivanja toksičnosti proizvoda razgradnje Fenton i elektroasistirano-Fenton procesa izvršena su fitotoksikološka ispitivanja rastvora boje i produkata korišćenjem semena Mung pasulja.

Efikasnost obezbojavanja rastvora koja se ogleda u promeni koncentracije antrahinonskih boja u svim ispitivanim procesima je praćena metodom UV-Vis spektrofotometrije. Stepenn efikasnosti razgradnje boja tokom elektrohemijske oksidacije, Fenton i elektroasistirano-Fenton procesa praćen je promenom vrednosti ukupnog organskog ugljenika. Metoda jonske hromatografije, FT-IR, HPLC-MS i GC-MS analize su korišćene da bi se okarakterisali proizvodi razgradnje boja koji su nastali primenom elektrohemijske oksidacije i viših oksidacionih procesa.

U okviru ove disertacije, izvršena je, u prvom delu, sinteza i detaljna karakterizacija novih adsorbenata na bazi aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom kao i ispitivanje efikasnosti uklanjanja antrahinonskih boja adsorpcijom sintetisanim adsorbentima. U okviru ispitivanja ove metode odrediće se termodinamički parametri radi utvrđivanja tipa veze adsorbat-adsorbent. U drugom delu disertacije, izvršeno je ispitivanje efikasnosti razgradnje antrahinonskih boja u vodenoj sredini direktnom i indirektnom elektrohemijom upotrebom „aktivne“ IrO_x anode i izračunavanje specifičnog utroška električne energije u zavisnosti od primenjene jačine struje. U okviru trećeg dela disertacije, izvršeno je proučavanje razgradnje antrahinonskih boja primenom viših oksidacionih procesa (Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa) koje obuhvata i određivanje produkata i puta razgradnje boje AB111. Takođe, cilj ove disertacije jeste i određivanje kinetike uklanjanja ili razgradnje i optimalnih uslova za efikasno obezbojavanje rastvora navedenim metodama.

2. Teorijski deo

2.1. Uticaj organskih molekula na životnu sredinu

Prosperitet društva i rast društvenog standarda značajno je potpomognut tehnološkim razvojem. Tehnološki razvoj čovečanstva doveo je do povećanja udela hemijskih supstanci u privrednim procesima svakog društva, stoga, organska jedinjenja nalaze sve veću primenu u poljoprivredi, lakoj i teškoj industriji. S druge strane, dolazi do povećanja količine otpadnih organskih supstanci, posebno sintetičkih, u svakodnevnom životu pojedinca. Organska jedinjenja daju veliki doprinos razvoju čovečanstva, ali određen broj ovih supstanci kao i njihovi ostaci imaju štetne efekte na ekosistem. Organske zagađujuće materije i njihovi ostaci nastali nakon raznih procesa se mogu naći svuda oko nas (u zemljištu, vodotokovima i vazduhu), a u organizam mogu dospeti inhalacijom, ingestijom i apsorbovanjem preko kože i sluzokože. Glavni izvori zagađenja vodotokova organskim zagađujućim materijama su poljoprivreda, farmaceutska, prehrambena, hemijska i tekstilna industrija.

U primarnom sektoru privrede svakog društva pored šumarstva, lova i ribolova, jeste i poljoprivreda u kojoj su danas jako zastupljene hemijske supstance čija upotreba različitim mehanizmima zaštite omogućava povećanje prinosa. Prema definiciji Svetske zdravstvene organizacije (SZO), pesticidi su: „hemijski ili biološki preparati namenjeni za zaštitu useva od štetočina, korova i biljnih bolesti“ [1]. Prema biološkoj aktivnosti, pesticidi se mogu podeliti na insekticide, herbicide, rodenticide, fungicide, baktericide, regulatore rasta i miticide [2]. Prema zakonima zemalja zapadne Evrope, pesticid je takođe svaka formulacija namenjena za uklanjanje drugih sredstava, kao biljni regulator ili sredstvo za sušenje [3]. Postoji veliki broj ispitivanja koja dokazuju štetne efekte pesticida po žive organizme [4]. *Šabarwal (Sabarwal) i saradnici* [5] su u svom preglednom radu prikazali nekoliko mehanizama kancerogenog delovanja pesticida uključujući oštećenje DNK lanca, oksidativni stres, genetske mutacije i poremećaje sinteze proteina u ćelijama organizma. Takođe, pesticidi uneti u organizam mogu biti izazivači Parkinsonove (Parkinson) [6] i Alchajmerove (Alzheimer) [7,8] bolesti.

Proizvodi farmaceutske industrije su od vitalnog značaja za poboljšanje zdravstvenog stanja i kvaliteta života konzumenta (čoveka ili životinje). Ipak, otpuštanje otpadnih voda iz postrojenja farmaceutske industrije i zdravstvenih ustanova značajno narušava ravnotežu ekosistema. Sedamdesetih godina dvadesetog veka su prvi put uočeni negativni efekti medikamenata i njihovih metabolita na ekosistem [9], što je pokrenulo niz ispitivanja koja traju sve do danas. Otpadne vode bogate ovim materijama imaju visoku vrednost hemijske potrošnje kiseonika (*Chemical Oxygen Demand, COD*) i nisku vrednost biološke potrošnje kiseonika (*Biological Oxygen Demand, BOD*) [10]. Supstance koje se mogu naći u ovoj vrsti otpadnih voda, svojim kancerogenim, mutagenim i teratogenim delovanjem, pored riba mogu ugroziti i vodozemce, reptile, zglavkare, ali i složene organizme kao što su sisari [11-16]. *Šore (Shore) i saradnici* [17] su dokazali da vodeni rastvori steroida utiču i na rast biljaka.

Tokom proizvodnje različitih prehrambenih proizvoda iz postrojenja za prečišćavanje oslobađa se velika količina otpadnih voda sa povišenim koncentracijama soli, ugljenih hidrata, masti, proteina, metabolita farmaceutskih preparata i pesticida, nutrijenata, drugih organskih i neorganskih molekula, čvrstih dispergovanih čestica i drugih zagađujućih materija [18-21]. Takođe, u većem broju pogona za proizvodnju hrane otpuštaju se otpadne vode koje imaju povišenu temperaturu u odnosu na recipijent što takođe narušava ravnotežu ekosistema. Zbog širokog spektra zagađujućih materija višestruka je štetnost po ekosistem u kome se mogu naći netretirane otpadne vode.

Ostali predstavnici hemijske industrije su takođe veliki izvori zagađenja životne sredine. Industrije polimernih masa i sintetskih smola, veštačkih vlakana, sintetskog kaučuka, boja i lakova i drugih hemijskih proizvoda otpuštaju otpadne vode bogate različitim organskim materijama koje imaju različite štetne efekte po živi svet. Takođe, jedan od većih izvora zagađenja životne sredine jeste i tekstilna industrija.

2.2. Boje, definicija i podela

Boje u tehničkom smislu predstavljaju, u nekom medijumu, rastvorljive supstance koje poseduju sposobnost apsorpcije elektromagnetnog zračenja u vidljivom delu spektra i mogu trajno obojiti tekstilna vlakna ili druge materijale, gradeći sa njima hemijsku vezu ili vezujući se za njih stalnim međumolekulskim silama [22]. Prilikom apsorpcije svetlosne energije, dešava se prelaz elektrona na nivo više energije (pobuđeno stanje) [23].

Postoji više različitih parametara po kojima su obojene supstance podeljene. Osnovna podela boja je na organske i neorganske, a prema sirovini i načinu dobijanja se mogu grupisati u prirodne i sintetske. Prema stepenu rastvorljivosti čvrste materije mogu se podeliti na boje i pigmente. Organske boje, za razliku od pigmenta moraju biti dobro rastvorne i imati poseban afinitet prema predmetu na koji se nanose [24].

Društvo bojara i kolorista (*Society of Dyers and Colourists*) definisalo je seriju knjiga (*Colour Index, C.I.*) kojom je obuhvaćeno preko 40000 supstanci za bojenje. U trećem izdanju CI boje su podeljenje po hemijskoj strukturi i po načinu upotrebe (tabela 2.1.) [22].

Tabela 2.1. Tabelarni prikaz podele boja prema trećem izdanju C.I. [22].

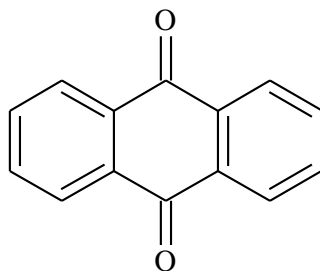
Podela prema hemijskoj strukturi boja	Podela prema načinu upotrebe
Azo boje	Kisele boje
Antrahinonske boje	Azoične boje
Heterociklične boje*	Osnovne boje
Indigoidne boje	Direktne boje
Nitro i nitrozo boje	Disperzne boje
Ftalocijanidne boje	Moćilske boje
Polimetinske boje	Pigmenti
Stilbenske boje	Reaktivne boje
Sumporne boje	Sumporne boje
Trifenilmetanske boje	Redukcione boje

* Grupa sa više različitih podgrupa koje se razlikuju po hemijskoj strukturi svojih predstavnika

2.3. Antrahinonske boje

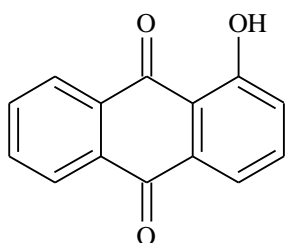
Sa aspekta komercijalne upotrebe, antrahinonske boje su odmah iza azo boja. Predstavnici ove grupe boja imaju široku upotrebu u tekstilnoj industriji, grafičkom inženjerstvu i dizajnu, prehrambenoj industriji, proizvodnji kozmetičkih preparata i drugim oblastima industrije [25]. Boje

iz ove grupe predstavljaju derivate 9,10-antrahinona (slika 2.1.) koje imaju najmanje jednu karbonilnu grupu kao hromoforu. Ukoliko se supstitucijom uvede druga funkcionalna grupa (amino-, alkil-, arilamino-, hidroksi- ili alkoksi-grupa) u strukturu 9,10-antrahinona dolazi do promene u obojenosti molekula. Za razliku od azo boja kod kojih su dominantne nijanse žute, narandžaste i crvene boje, antrahinonske boje obuhvataju širi spektar obojenosti, ali komercijalnu primenu najčešće imaju nijanse plave i tirkizne boje [24].

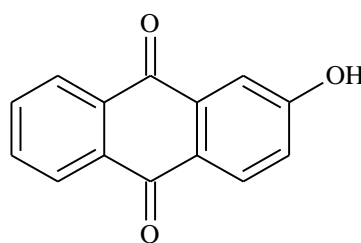


Slika 2.1. Strukturna formula 9,10-antrahinona.

Uvođenjem hidroksilne grupe kao hromofore u strukturu svetlo-žutog 9,10-antrahinona dolazi do pojave pomeranja apsorpcionog maksimuma ka crvenoj boji. Ova pojava se naziva batohromno pomeranje. Takođe, od položaja supstituenta zavisi u kojoj će meri doći do batohromnog pomeranja. Ukoliko se supstituisana hidroksilna grupa nalazi u α -položaju u odnosu na karbonilne grupe dolazi do pomeranja apsorpcionog maksimuma, boja prelazi u narandžastu, dok uvođenjem istog supstituenta u β -položaj, boja ima jako žutu nijansu [24]. Uticaj položaja hidroksilne grupe na obojenost, prikazan je na slici 2.2.



α -hidroksiantrahinon (narandžast)



β -hidroksiantrahinon (žut)

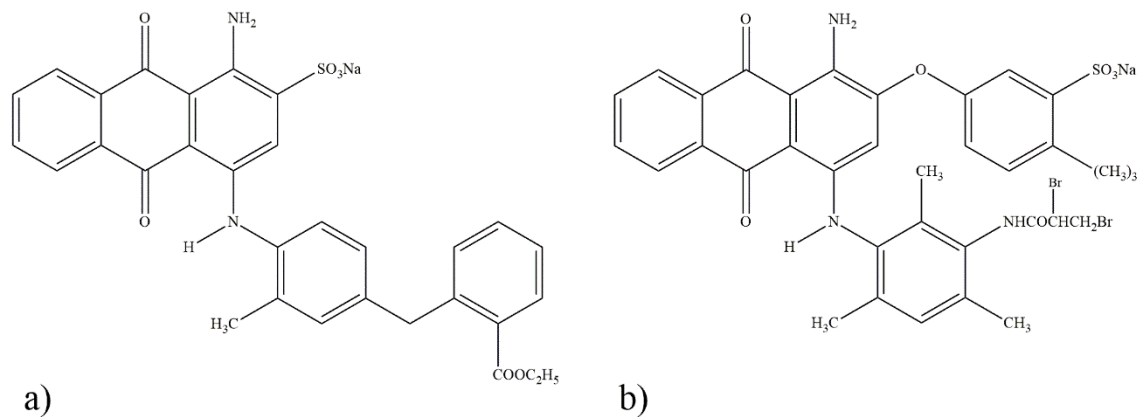
Slika 2.2. Prikaz zavisnosti obojenosti od supstitucije antrahinona.

Antrahinonske boje se mogu podeliti u četiri grupe [26]:

- moćilske antrahinonske boje,
- kisele antrahinonske boje,
- disperzne antrahinonske boje,
- redukcione antrahinonske boje.

Kisele antrahinonske boje najčešće nalaze primenu u tehnološkim procesima bojenja vune, pamuka, svile i najlonskih vlakana. Nijanse boja koje pripadaju podgrupi antrahinonskih boja kreću se u spektru crveno-plavih do zeleno-plavih nijansi [26]. Najznačajniji predstavnici kiselih boja jesu antrapurin i njegovi derivati kao i boje koje imaju alizarinsku osnovu (alizarin plavo, alizarin oranž i kiseli cijanin alizarin).

Ispitivanjem efikasnosti razgradnje ili uklanjanja kiselih antrahinonskih boja iz vodenih rastvora obuhvaćene su boje C.I. kiselo plavo 25 [27], tektilon plavo 4R (C.I. kiselo plavo 277) [28], C.I. direktno plavo 86 [29], C.I. kiselo plavo 74 [30] i druge boje. Prvi put se u ovoj disertaciji ispituje uklanjanje boja C.I. kiselo plavo 111 (AB111) ($C_{31}H_{25}N_2NaO_7S$, CAS 6420-90-4, C.I. 62155) i C.I. kiselo ljubičasto 109 (AV109) ($C_{35}H_{34}Br_2N_3NaO_7S$, CAS 12220-63-2). Strukture navedenih boja prikazane su na slici 2.3.



Slika 2.3. Strukturna formula kiselih antrahinonskih boja:
(a) AB111 i (b) AV109.

2.4. Štetnost tekstilnih boja

Jedan od najvećih problema tekstilne industrije je velika količina štetnih otpadnih voda koje se ulivaju u ekosistem čime se ugrožava biocenoza i biotop. Naime, godišnje se, širom sveta, iz tekstilne industrije otpusti oko 50000 tona otpadnih voda [31]. Prema klasifikaciji opasnih supstanci koju je predložila Evropska unija toksičnost boja u upotrebi je prilično niska [32]. Iako imaju niži stepen akutne toksičnosti, dugotrajno izlaganje bojama može izazvati negativne hronične efekte [32,33]. Štetnost boja ispitivana je na živim organizmima koji nastanjuju recipijent i okolinu (alge, ribe, rakovi i drugi organizmi) [34]. Pored direktnog štetnog dejstva na organizme, čak i u niskim koncentracijama, čestice boja u recipijentu, smanjiće domet svetlosti čime se inhibira fotosinteza, što indirektno nepovoljno utiče na ekosistem recipijenta i ugrožava opstanak živih organizama [22,35].

Otpadne vode poreklom iz tekstilne industrije su štetne i po čoveka jer u sebi sadrže velike količine aromatičnih amina koji se mogu apsorbovati preko kože [36]. Direktnim kontaktom sa kožom, jedinjenja korišćena u tekstilnoj industriji mogu izazvati alergijske reakcije i dermatitis [37]. Aromatični amini se koriste tokom sinteze tekstilnih boja i predstavljaju veliku pretnju ljudskom zdravlju zbog mutagenog i/ili kancerogenog delovanja. Mutageno dejstvo zavisi od toga da li amino-grupa može generisati reaktivni intermedijer hidroksilamin, koji oštećuje lanac DNK čime se sprečava sinteza proteina u ćelijama [38]. Negativan uticaj po čoveka, ispitivan je kroz uticaj antrahinonske boje komercijalnog naziva Alizarine complexone (alizarin-3-metiliminodiacetatna kiselina) na stabilnost albumina izdvojenog iz ljudske krvi. Ispitivana boja reaguje sa albuminom što dovodi do njegove destabilizacije i otežanog transporta materije putem krvne plazme [39]. *Zelmaker (Zeilmaker) i saradnici* [40] su utvrdili da izlaganje kože tekstilnim bojama koje u svom sastavu sadrže aromatične amine povećava rizik od kancera. Zbog ovih navoda je početkom 21. veka u većini zemalja zakonom zabranjena, ili u velikoj meri ograničena upotreba boja koje u svom sastavu imaju ove grupe organskih jedinjenja [41]. Boje koje se danas koriste u tekstilnoj industriji nisu štetne prilikom kratkotrajnog kontakta sa kožom. U slučaju dugotrajnog izlaganja, količina apsorbovanih arilamina na koži može biti neznatno veća od zakonom dozvoljene količine, čak i pri kontaktu kože i vlažnog materijala [42].

Epidemiološka ispitivanja su otkrila mutageno delovanje nekih antrahinonskih boja. Na primer, prisustvo boje C.I. disperzno plave 1 u vodenom rastvoru povećava verovatnoću obolevanja pacova od tumora bešike. Ova boja takođe izaziva mutacije u bakterijama zbog čega se ne može isključiti mogućnost genotoksičnog mehanizma indukcije kancera [43]. Takođe, dokazano je da otpadne vode iz postrojenja tekstilne industrije mogu izazvati sterilitet kod albino pacova i miševa [44]. *Jeger (Jäger) i saradnici* [45] su analizirali mutageni uticaj pedeset tri boje na

mikroorganizme pri čemu je čak trinaest boja izazivalo mutacije bakterije *Salmonella typhimurium*. Takođe su pokazali da boje mogu izazvati oboljenja mišijih limfnih ćelija. Eksperimentalne analize *Ahtara (Akhtara) i saradnika* [46] prikazuju uticaj različitih koncentracija boja na opstanak generacije laboratorijskih pacova nakon izlaganja u trajanju od 60 dana. Ovim eksperimentima je pokazano da boje direktno utiču na funkcije bubrega i jetre. Takođe, utiču na promene krvne plazme. Ispitivanjem je dokazano da antrahinonska boja C.I. disperzno plavo 3 uništava 50% mikroorganizama pri koncentraciji $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ [47].

2.5. Tretman otpadnih voda

U zavisnosti od porekla, u otpadnim vodama se mogu nalaziti neorganske čestice, joni metala, masti, ulja, kiseline, baze, soli, neiskorišćene čestice nakon različitih industrijskih procesa, površinski aktivne materije, fosilna goriva i druga organska jedinjenja. Vode ispuštene iz gradskih kanalizacionih sistema i industrijskih postrojenja uglavnom sadrže visoke koncentracije zagađujućih materija. Ove vode su često povišene temperature, a sadrže i krupnije mehaničke nečistoće. Takve vode se pre ispuštanja u recipijent moraju podvrgnuti fizičko-hemijskim postupcima kojim će se ukloniti mehaničke nečistoće, temperatura svesti na temperaturu recipijenta, a koncentracije zagađujućih materija svesti na vrednosti niže od zakonom definisanih maksimalnih dozvoljenih koncentracija (MDK).

Zbog različitosti jedinjenja prisutnih u otpadnim vodama, može se definisati nekoliko osnovnih parametara kvaliteta otpadne vode kao što su zapremina, hemijska i biološka potrošnja kiseonika, ukupni organski ugljenik (*Total Organic Carbon, TOC*), plutajuće nerastvorne supstance, suspendovane čvrste materije, boja, pH vrednost i prisustvo drugih toksičnih hemikalija [22].

2.6. Karakteristike otpadnih voda tekstilne industrije i njihov tretman

Tokom procesa bojenja materijala u postrojenjima tekstilne industrije, gubici u zapremini vode nisu veliki i zapremina otpadnih voda je neznatno manja od zapremine vode koja se uvodi u postrojenje tokom tehnoloških procesa. Količina i karakteristike otpadne vode iz nekog postrojenja tekstilne industrije zavise od sledećih parametara: industrijskog procesa, upotrebljene opreme, vrste vlakana od kojih je sačinjena tkanina i tipa i načina upotrebe hemikalija. Najveće količine otpadnih voda nastaju u fazi dorade tkanina. Nakon predtretmana (pranje, izbeljivanje, uklanjanje mehaničkih nečistoća), bojenja, štampanja i procesa apretiranja tkanine, nastaju najveće količine otpadnih voda koje u sebi imaju zagađujuće materije različitog hemijskog porekla. Na kraju procesa u tekstilnoj industriji, u otpadnim vodama se mogu pronaći skrob, dekstrin, pektin, organski rastvarači, organske kiseline, površinski aktivne materije, natrijum-hidroksid, joni soli korišćenih u procesima apretiranja tkanina (uglavnom joni neorganskih soli), ostaci upotrebljenih boja i pigmenata, silikona, celuloze i dr. [48], što je potvrđeno primenom različitih analitičkih metoda.

Prilikom dorade pamučnih tkanina, nakon predtretmana tkanine u otpadnim vodama je prosečna vrednost hemijske potrošnje kiseonika oko 3000 mg dm^{-3} . Tokom predtretmana oslobađa se velika količina mehaničkih nečistoća, hemiceluloze, masnoće i pamučnih voskova. U nastavku tretmana, tokom bojenja i štampanja, u otpadnu vodu se otpušta višak boje, omekšivači i ostala pomoćna sredstva potrebna za visok kvalitet bojenja i štampanja. Vrednost COD nakon ovog dela tretmana pamučnih tkanina u proseku iznosi 1000 mg dm^{-3} . Upoređivanjem prikazanih vrednosti, nakon svih procesa dorade tkanina, vrednost COD u otpadnoj vodi iznosi oko 2000 mg dm^{-3} [49]. U tabeli 2.2. prikazana je prosečna količina otpadne vode koja može nastati tokom procesa dorade 14000 metara tkanine (oko 4200 kg) u periodu od 24 h prema iskustvima inženjera iz pogona dorade HK PK YUMCO, a.d. Vranje.

Tabela 2.2. Tabela prikaz količine otpadne vode tokom procesa dorade tkanina prema iskustvima inženjera iz pogona dorade tkanine u HK PK YUMCO, a.d. u periodu od 24 h.

Proces dorade tkanine	Zapremina otpadne vode nakon 24 h (m ³ /24 h)
Kuvanje i izbeljivanje	260
Merceriziranje	80
Smuđenje	100
Špan ram	20
Obrada u autoklavu	25
Štampanje	15

U tabeli 2.3. prikazane su karakteristike otpadnih voda iz različitih procesa tekstilne industrije.

Tabela 2.3. Tabela prikaz karakteristika otpadnih voda iz konvencionalnih tekstilnih procesa [48,50].

Proces	Sastav otpadne vode	Parametri
Uklanjanje vlakana spaljivanjem	Skrob, voskovi, karboksilmetil celuloza, polivinil alkohol	Visoke vrednosti COD i BOD
Uklanjanje preostalih prirodnih nečistoća	Skrob, masti, voskovi, karboksilmetil celuloza, polivinil alkohol, pektin	Visoke vrednosti suspendovanih i rastvorenih čestica
Izbeljivanje	NaClO, Cl ₂ , NaOH, H ₂ O ₂ , kiseline, PAM, Na ₃ PO ₄ , tekstilna vlakna	Alkalna sredina, visoka koncentracija suspendovanih čvrstih čestica
Merceriziranje	NaOH, Pamučni vosak	Alkalna sredina, visoka koncentracija rastvorenih čestica
Bojenje	Redukcioni agensi, boje, pigmenti, oksidacioni agensi, acetati, deterdženti	Jako obojenje
Štampanje	Paste, urea, skrob, ulja, lepkovi, kiseline, umreživaci, redukciona sredstva, alkalije	Visoko obojenje, visoka koncentracija čvrstih suspendovanih čestica, alkalna sredina
Nanošenje smole	Ostaci smole, formaldehid i lubrikanti	Slabo alkalna sredina, visoka vrednost BOD, visoka koncentracija suspendovanih čvrstih čestica.

Navedene karakteristike otpadne vode iz postrojenja tekstilne industrije ukazuju na potrebu prilagođavanja procesa da bi se vrednosti njihovih parametara uskladile sa vrednostima koje su zakonski propisane. Metode za tretman otpadnih voda tekstilne industrije mogu se podeliti na fizičke, hemijske i biološke, i one su slične konvencionalnim metodama za tretman otpadnih voda.

Primarni tretman otpadnih voda iz postrojenja za doradu tekstila obuhvata uklanjanje mehaničkih nečistoća kao što su ostaci vlakana, površinski aktivnih materija i masnoće koje se izdvajaju na površini otpadne vode u obliku pene i krupnijih čestica a koje se mogu izdvojiti metodama flotacije, taloženja i prolaska kroz sistem rešetki. U ovom stupnju tretmana, podešavanjem pH vrednosti i dodavanjem aluminijum-sulfata u rezervoare za flokulaciju, na površini otpadne vode se izdvajaju suspendovane čestice koje se mehanički uklanjaju ili se talože na dnu rezervoara nakon koagulacije. Tokom primarnog tretmana otpadnih voda ove vrste, ukloni se 98–99% istaloženih čestica i plutajućih nerastvorenih čestica, 60–80% čvrstih suspendovanih čestica, a vrednosti COD i BOD se smanjuju za 30–50% [48].

Otpadna voda se, nakon primarnog tretmana upumpava kroz filter u sledeći bazen u kome se tretira pogodnim biološkim procesom radi uklanjanja preostalih biorazgradivih čestica. Pogodno je da sistem filtera kroz koji otpadna voda protiče do rezervoara za biološki tretman poseduje jonoizmenjivačka svojstva. Upotrebom takvih filtera, u rešetki jonoizmenjivača se zadržavaju štetni joni koji mogu izazvati usporavanje rasta biomase i smanjiti efikasnost biološkog tretmana otpadne vode. Nakon uklanjanja biorazgradivih čestica, otpadna voda se tretira alkalijama (uglavnom krečom ili natrijum-hidroksidom) radi taloženja preostalih jona u obliku hidroksida. Nakon taloženja, potrebno je tretirati nastali talog hemijskim tretmanom koji uključuje redukciju i taloženje jona metala i razgradnju cijanida zbog njihovog štetnog efekta po životnu sredinu. Mulj se najčešće tretira jonskom izmenom, osmotskim procesima, spaljivanjem i elektrolizom [51-54].

Jedna od karakteristika otpadnih voda tekstilne industrije jeste postojanje bionerazgradivih čestica koje se ne mogu ukloniti konvencionalnim procesima jer inhibiraju biološke procese [55]. Ove čestice se mogu ukloniti primenom adsorpcije, elektrohemijske oksidacije i viših oksidacionih procesa. Navedene metode se mogu koristiti pre biološkog tretmana zbog efikasnog uklanjanja bionerazgradivih zagađujućih materija ili u kombinaciji sa biološkim procesima (bio-Fenton i bio-elektro-Fenton) [56-58]. Upotrebom ovih metoda se takođe postiže i smanjenje količine proizvedene biomase čime se smanjuju tekući troškovi celokupnog procesa.

2.7. Uklanjanje boja metodom adsorpcije

Adsorpcija je pojava u kojoj se koncentracija čestica (adsorbat) koje su prisutne u tečnoj ili gasovitoj fazi spontano smanjuje dok se na površini čvrstog materijala (adsorbenta) u granici faza povećava. Ova metoda je pogodna za uklanjanje boja iz otpadnih voda jer se nakon adsorpcije čvrsta i tečna faza razdvajaju jednostavnim fizičkim metodama (dekantovanje ili filtracija). Adsorbat se za adsorbent najčešće vezuje međumolekulskim silama pa je u većini slučajeva moguće regenerisati utrošeni adsorbent [59,60].

Adsorpcija u zavisnosti od tipa veza može biti fizička (fizisorpcija) ili hemijska (hemisorpcija). Fizičku adsorpciju karakterišu Van der Waalove (Van der Waals) sile i vodonične veze [59]. Zbog niske vrednosti entalpije fizičke adsorpcije, kontaktom adsorbenta sa rastvorom boje omogućeno je da čestice adsorbata u početku procesa bivaju usmerene ka površini adsorbenta. Nakon usmeravanja, deo čestica boje se odmah adsorbuje, neke dođu u kontakt sa aktivnim mestima na površini adsorbenta nakon čega difunduju nazad u rastvor, ali je izvesno da vremenom koncentracija rastvorenih čestica na površini adsorbenta raste [60]. Istovremeno sa procesom fizičke adsorpcije, odvija se i proces desorpcije koji podrazumeva raskidanje dela nastalih fizičkih veza u sistemu adsorbent-adsorbat nakon čega se primarno adsorbovane čestice vraćaju nazad u rastvor. U određenom trenutku se tokom fizisorpcije izjednačavaju brzine adsorpcije i desorpcije usled uspostavljanja termodinamičke ravnoteže [61].

Za razliku od fizisorpcije, za hemisorpciju su karakteristične kovalentne, jonske i koordinacione veze, a vrednosti promene entalpije su veće i kreću se i do nekoliko stotina kJ mol^{-1} zbog čega je ovaj oblik adsorpcije dosta sporiji i najčešće nepovratan proces [60].

2.7.1. Parametri koji utiču na efikasnost uklanjanja boja metodom adsorpcije

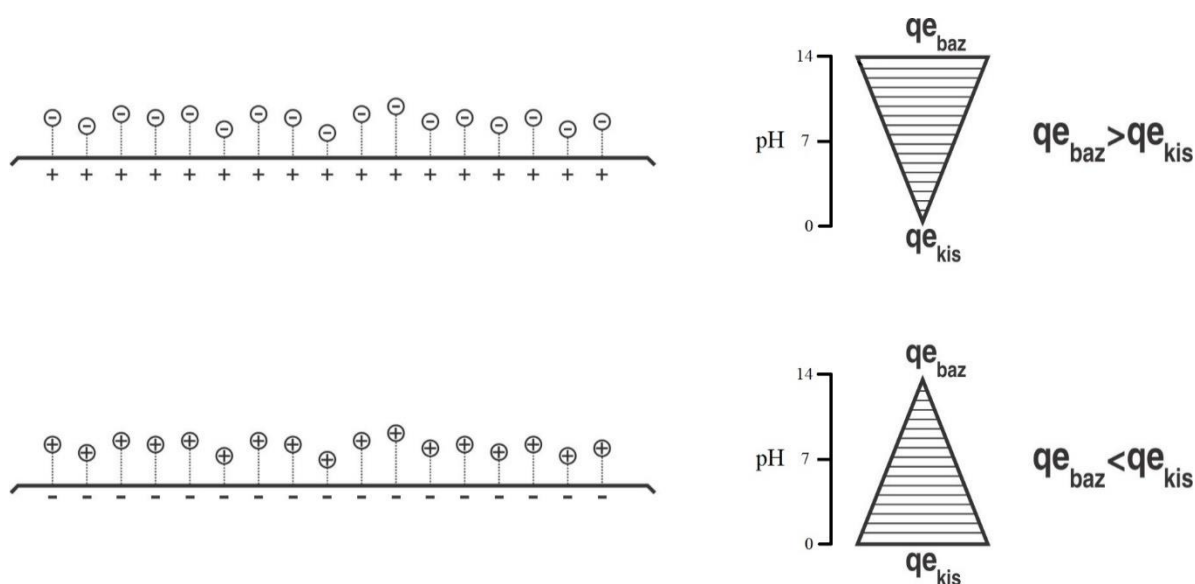
2.7.1.1. Uticaj pH vrednosti rastvora

Najvažniji parametar koji utiče na proces adsorpcije je pH vrednost vodenog rastvora [62]. Vrednost pH sredine direktno utiče na strukturu čestica boje i funkcionalnih grupa prisutnih u

rastvoru koje stupaju u adsorpcione procese sa površinom adsorbenta, kao i na karakteristike površine adsorbenta i ponašanje čestica zagađujuće materije [63].

U zavisnosti od površinskog naelektrisanja adsorbenta, adsorpcioni kapacitet zavisi od vrednosti pH, pa se pri niskim vrednostima (kisela sredina), uklanjaju veće količine boje koja se nalazi u obliku anjona. Ova pojava nastaje zbog elektrostatičkog privlačenja između anjona organske zagađujuće materije (boja) i pozitivno naelektrisane površine adsorbenta. U alkalnoj sredini, elektrostatičko odbijanje između negativno naelektrisanog adsorbenta i anjona boje smanjuje efikasnost uklanjanja boja [63-65]. Ukoliko su čestice boje pozitivno naelektrisane, pri povećanju vrednosti pH rastvora, adsorpcioni kapacitet raste zbog favorizovanja negativno naelektrisane površine adsorbenta koja može lako adsorbovati čestice zagađujuće materije već pri $\text{pH} = 9$ [66-69]. Pored direktnog uticaja vrednosti pH na adsorpciju, značajan je i uticaj na desorpciju organske zagađujuće materije. Promenom vrednosti pH, u zavisnosti od karakteristika površine adsorbenta i polarnosti zagađujuće materije, može se izvršiti desorpcija čime se omogućava ponovna upotreba adsorbenta u tretmanu otpadnih voda [70].

Na slici 2.4. je grafički objašnjen uticaj vrednosti pH na proces adsorpcije u zavisnosti od naelektrisanja čestica i površine adsorbenta.



Slika 2.4. Grafički prikaz uticaja pH vrednosti na ravnotežnu koncentraciju adsorbovanih čestica (q_e) na površini adsorbenta u zavisnosti od naelektrisanja čestica i površine adsorbenta.

Prethodna ispitivanja pokazuju da optimalna pH vrednost rastvora u kome se odvija adsorpcija zavisi od više parametara kao što su priroda boje, tip i modifikacije adsorbenta [71,72]. Ispitivanjem uticaja pH vrednosti na efikasnost uklanjanja metil oranža (C.I. kiseli oranž 52) i bromotimol plave boje postupkom adsorpcije česticama na bazi aluminijum-oksida, *Jidiš (Yahyaei) i Azizian (Azizian)* [71] su potvrdili prethodno objašnjenje uticaja promene pH vrednosti vodenog rastvora na efikasnost adsorpcije. Najveći procenat uklanjanja boje metil oranž zabeležen je pri $\text{pH} = 6$ (82%) dok je boja bromotimol plavo u najvećoj meri adsorbovana pri $\text{pH} = 3$ (88%). *Šarma (Sharma) i saradnici* [72] su ispitivali simultano uklanjanje katjona boje metilensko zeleno (C.I. bazno zeleno 5) i anjona boje metilensko plavo (C.I. bazno plavo 9) iz vodenih rastvora primenom montmorilonita i dokazali su prethodne tvrdnje o uticaju pH vrednosti na adsorpcioni kapacitet adsorbenta. Zaključeno je da se u kiseloj sredini adsorpcioni kapacitet montmorilonita prema katjonima boje metilensko zeleno povećao dok se adsorpcioni kapacitet prema anjonima boje metil plavo smanjio. U baznoj sredini rezultat je bio suprotan.

2.7.1.2. Uticaj početne koncentracije adsorbenta

Parametar *početna koncentracija adsorbenta* je od značaja za obezbeđivanje ekonomske održivosti tretmana otpadnih voda. Određivanje minimalne količine adsorbenta koja će za svoju površinu vezati dovoljnu količinu zagađujuće materije nakon procesa adsorpcije i svesti koncentraciju zagađujuće materije na vrednost koncentracije u zakonom prihvatljivim granicama, doprinosi povećanju ekonomske isplativosti tretmana otpadnih voda. U cilju pronalaska optimalne koncentracije adsorbenta za uklanjanje različitih anjona i katjona zagađujuće materije urađen je veliki broj ispitivanja u vodenim rastvorima [66,73]. Procenat uklanjanja boje iz vodenog rastvora proporcionalan je koncentraciji adsorbenta (sa porastom koncentracije adsorbenta raste i procenat uklonjene boje). Moguće objašnjenje ove zavisnosti jeste da sa porastom koncentracije adsorbenta raste i broj adsorpcionih mesta na koje bi se vezala čestica zagađujuće materije [35]. U slučaju niskih koncentracija adsorbentata, proces adsorpcije se brzo odigrava zbog brzog popunjavanja lako raspoloživih dostupnih adsorpcionih mesta. Sa povećanjem koncentracije adsorbenta i broj dostupnih mesta za koja se mogu adsorbovati čestice zagađujuće materije raste, usled čega se teže uspostavlja adsorpciona ravnoteža [74].

2.7.1.3. Uticaj početne koncentracije supstance

Ranija ispitivanja uticaja koncentracije organskih zagađujućih materija na efikasnost uklanjanja metodom adsorpcije pokazala su da veće koncentracije od optimalne inhibiraju adsorpcione procese [66,75]. Različiti autori su pokazali kroz svoja ispitivanja da prilikom prekomerne koncentracije zagađujuće materije dolazi do lakšeg zasićenja površine adsorbenta zbog čega se smanjuje efikasnost postupka. Povećanje koncentracije zagađujuće materije vodi do povećanja masenog gradijenta između adsorbenta i rastvora [35,76,77]. Stoga, potrebno je pri većim koncentracijama zagađujuće materije obezbediti dovoljan broj dostupnih aktivnih mesta.

2.7.1.4. Uticaj vremena kontakta

Prema ranijim istraživanjima, u početnom delu adsorpcije, adsorbovana količina zagađujuće materije raste sve do postizanja ravnoteže sistema adsorbent-adsorbat. Upoređivanjem rezultata ispitivanja kinetike adsorpcije boje iz vodenih rastvora primećuje se da se velika količina boje brzo adsorbuje. Već posle nekoliko minuta čestice organske zagađujuće materije zauzimaju većinu dostupnih mesta na aktivnoj površini, a proces se nastavlja sve do uspostavljanja ravnoteže u sistemu [73,78,79]. Parametar *vreme kontakta* nakon koga se dostiže ravnoteža bitan je zbog projektovanja postrojenja i prelaza na sledeći stupanj tretmana otpadne vode. Kao kod prethodno objašnjenih parametara, i u slučaju vremena kontakta adsorbenta i adsorbata, pri većim koncentracijama potrebno je više vremena za uspostavljanje ravnotežnog stanja [80].

2.7.1.5. Uticaj temperature

U cilju projektovanja adsorpcionog procesa bitno je odrediti termodinamičke parametre procesa koji se izračunavaju analizom rezultata dobijenih ispitivanjem uticaja temperature na adsorpcione procese [81]. Određivanje termodinamičkih parametara uključuje izračunavanje promene Gibsove (Gibbs) energije (ΔG), promene entalpije (ΔH) i promene entropije (ΔS) [82].

Temperatura obično ima značajan efekat na konstantu brzine reakcije. Ako se temperatura poveća, vrednost konstante brzine će se takođe povećati ukoliko je proces adsorpcije endoterman, dok obrnuto ponašanje sistema ukazuje da je reakcioni sistem egzoterman [76,81,83].

2.7.2. Termodinamičke izoterme

Za dati sistem adsorbent-adsorbat, ravnotežna koncentracija adsorbata na adsorbentu zavisi od pritiska i temperature. U sistemima gde je adsorbent čvrsta faza, a adsorbat se nalazi u rastvoru, ravnotežne koncentracije se ispituju za različite početne koncentracije adsorbata u rastvoru, na različitim temperaturama i proces adsorpcije se opisuje adsorpcionim izotermama. Zbog složenosti procesa, adsorpciju nije moguće opisati jednim modelom koji bi bio univerzalan već se za opisivanje procesa adsorpcije na granici faza koriste različite adsorpcione izoterme.

U slučaju adsorpcije boja iz otpadnih voda tekstilne industrije adsorpcione izoterme za adsorbente se najčešće prikazuju Lengmirovom (Langmuir) i Frojndlihovom (Freundlich) izotermom [78]. Adsorpciona izoterma je bitna za davanje direktnog načina distribucije molekula boje između tečne i čvrste faze kada adsorpcioni proces dostiže ravnotežno stanje i od vitalnog je značaja za opisivanje sistema adsorbent–adsorbat [84].

Lengmirova adsorpciona izoterma najbolje prikazuje formaciju jednoslojno raspoređenih čestica na čvrstoj površini adsorbenta, bez obzira da li je adsorbat u tečnom ili čvrstom agregatnom stanju [85]. Pored uslova postojanja monomolekulskog sloja, Lengmirov model se zasniva na pretpostavkama da na površini adsorbenta postoji određen broj aktivnih mesta koja su identična a za koja se može vezati po jedna čestica adsorbata, da ne postoje interakcije (privlačenje i odbijanje) među česticama adsorbata i da se uspostavlja dinamička ravnoteža na površini adsorbenta [60]. Prema najnovijim ispitivanjima, utvrđeno je da se korišćenjem nelinearnog oblika jednačine Lengmirovog i Frojndlihovog modela postiže veća tačnost u izračunavanju parametara. Nelinearni oblik Lengmirove izoterme opisan je u sledećoj jednačini (2.1) [85-87]:

$$q_t = \frac{q_m K_L C_t}{1 + K_L C_t} \quad (2.1)$$

gde su:

- C_t (mg dm⁻³) – koncentracija boje u ravnoteži,
- q_t (mg g⁻¹) – masa adsorbovane boje po gramu adsorbenta,
- q_m (mg g⁻¹) – konstanta koja opisuje jednoslojni adsorpcioni kapacitet adsorbenta,
- K_L (dm³ mg⁻¹) – Lengmirova konstanta.

Vrednosti konstanti q_m i K_L dobijaju se iz grafika zavisnosti C_t/q_t i C_t iz vrednosti nagiba i odsečka. Separacioni faktor, R_L , je značajna bezdimenziona veličina koja opisuje prihvatljivost Lengmirovog modela i izračunava se jednačinom 2.2 [85,88,89]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.2)$$

U jednačini se pored ostalih ranije definisanih veličina pojavljuje C_0 (mg dm⁻³) koja predstavlja početnu koncentraciju boje u rastvoru. Model je prihvatljiv ukoliko je vrednost separacionog faktora u intervalu $0 < R_L < 1$ [90].

Ukoliko eksperimentalni rezultati ispitivanja ne pokazuju dobro poklapanje sa modelom Lengmirove adsorpcione izoterme (najčešće zbog razlike u stepenu pokrivenosti površine adsorbenta adsorbatom) potrebno je primeniti drugi model adsorpcionih izoterma. Frojndlihova izoterma razmatra adsorbente koji imaju heterogene višeslojne aktivne površine koje mogu adsorbovati molekule zagađujuće materije; takođe opisuje empirijsku relaciju višeslojne interakcije adsorbent-adsorbat [91].

Opisivanje adsorpcionih karakteristika adsorbenata koji imaju višeslojne interakcije može se matematički opisati jednačinom 2.3 [92]:

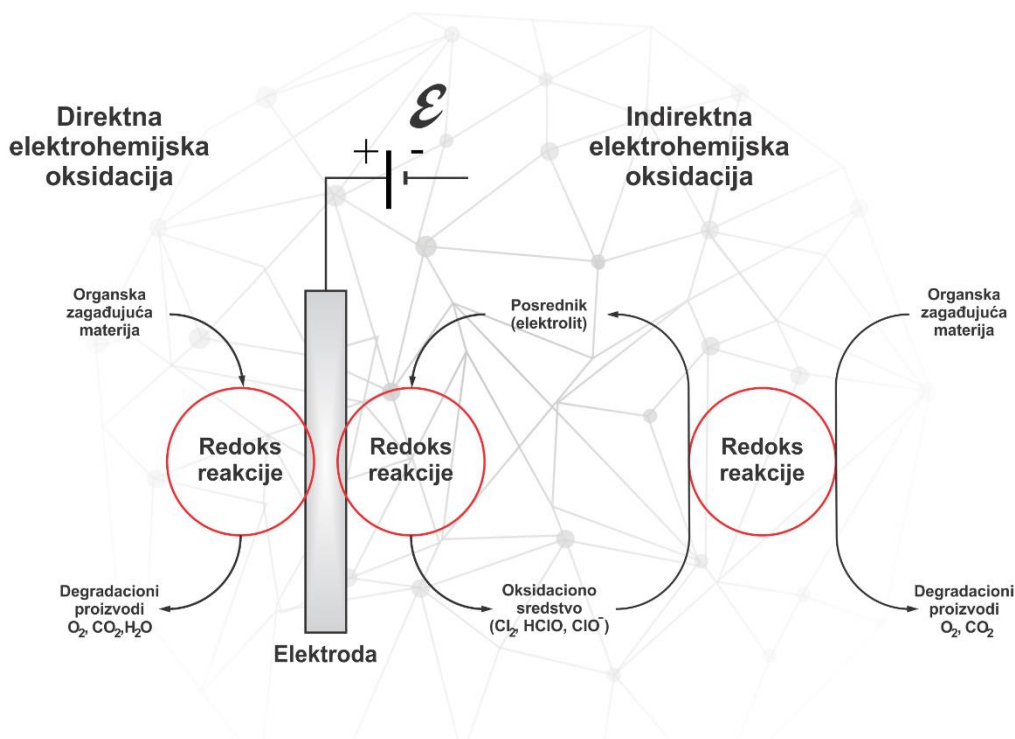
$$q_t = K_F C_t^{1/n} \quad (2.3)$$

Parametri q_t i C_t su objašnjeni ranije, K_F je konstanta koja predstavlja Frojndliховu konstantu, a $1/n$ predstavlja konstantu faktora heterogenosti. Model Frojndliховe adsorpciоne izoterme je prihvatljiv ukoliko je vrednost eksponenta $1/n < 1$ [93].

2.8. Razgradnja organskih zagađujućih materija metodom elektrohemijske oksidacije

U cilju otklanjanja nedostataka konvencionalnih metoda, elektrohemijska oksidacija predstavlja obećavajući postupak za uklanjanje organskih zagađujućih materija otpornih na biološki tretman. Ključni razlozi za razmatranje ove metode jesu visoka efikasnost u otklanjanju bionerazgradivih jedinjenja, neškodljivost po životnu sredinu i velika energetska efikasnost [94-96]. Elektrohemijska oksidacija ima široku primenu u tretmanu otpadnih industrijskih voda, naročito u tekstilnoj industriji [97,98], farmaceutskoj industriji [99] i proizvodnji boja [100,101]. Ova metoda predstavlja transformaciju organskih zagađujućih materija u biorazgradivi proizvod ili potpunu razgradnju do ugljen(IV)-oksida [96]. Efikasnost elektrohemijske oksidacije u velikoj meri zavisi od elektrode koja se koristi, vrednosti pH, primenjene jačine struje i temperature [97,100,102].

Prema načinu razmene elektrona između čestica zagađujuće materije i površine elektrode, elektrohemijska oksidacija se može podeliti na direktnu i indirektnu. Na slici 2.5. prikazana je blok šema koja objašnjava mehanizme direktne i indirektnе elektrohemijske oksidacije.



Slika 2.5. Blok šema direktne i indirektnе elektrohemijske oksidacije.

2.8.1. Direktna elektrohemijska oksidacija

Direktna elektrohemijska oksidacija predstavlja direktnu razmenu elektrona između organskog jedinjenja i aktivne površine anode, nakon čega se proizvode intermedijari za oksidaciju organskih zagađujućih materija prisutnih u vodi. Narednim reakcijama opisan je mehanizam nastajanja oksidacionih sredstava pri direktnoj elektrohemijskoj oksidaciji. U prvom stupnju

procesa (2.4) odigrava se oksidacija molekula vode na površini elektrode pri čemu se stvaraju hidroksil-radikali [103-107]:



Jedna od karakteristika aktivne anode jeste jaka interakcija između elektrode (M) i hidroksil-radikala ($\bullet OH$), što znači da se na anodi mogu formirati i viši oksidi (MO) (2.5):



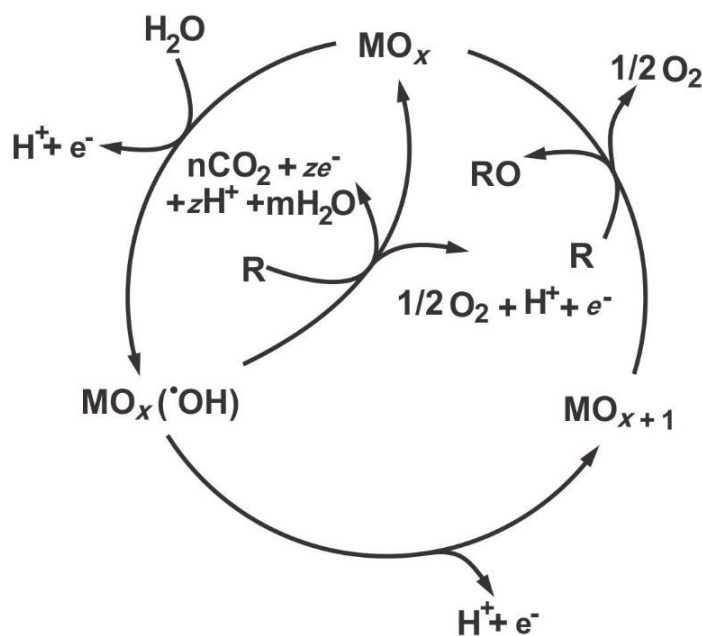
Redoks par MO/M učestvuje u oksidaciji organskih zagađujućih materija (R) (2.6):



Kao rezultat hemijske razgradnje viših oksida nastaje molekulski kiseonik (2.7):



Efikasnost ovog procesa u velikoj meri zavisi od difuzije molekula organske zagađujuće materije kroz rastvor do površine anode. Tretman otpadne vode direktnom elektrohemijom zasniva se na eliminaciji organskih jedinjenja direktno u blizini površine anode i/ili proizvodnjom $\bullet OH$. Tokom ovog postupka razgradnje organske zagađujuće materije, na površini elektrode se stvara sloj čestica koje blokiraju prilaz i razmenu elektrona na relaciji elektroda-organsko jedinjenje čime se anoda deaktivira za dalju razgradnju što uzrokuje smanjenje efikasnosti [104,108]. Šematski prikaz toka direktne oksidacije prikazan je na slici 2.6.

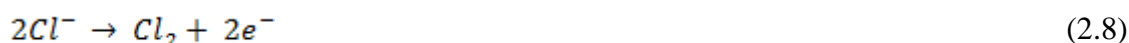


Slika 2.6. Mehanizam direktne elektrohemijske oksidacije [105].

2.8.2. Indirektna elektrohemijska oksidacija

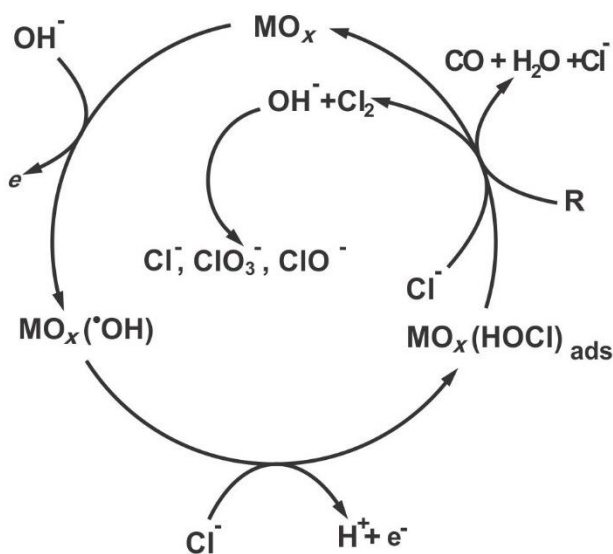
Indirektna elektrohemijska oksidacija se za razliku od direktne zasniva na postojanju čestica koje će posredovati u interakciji anode i organskih zagađujućih materija. „Aktivni“ hlor (smeša Cl_2 , HClO , ClO^-) jeste osnovni činilac indirektno elektrohemijske oksidacije kao metode koja se može upotrebiti za uklanjanje zagađujućih materija [99,104,109]. Upoređivanjem direktnog i indirektnog elektrohemijskog oksidacionog procesa, „aktivni“ hlor se može duže upotrebiti i raširiti po celokupnoj zapremini rastvora, čime ovaj proces čini efikasnijim sa kinetičke tačke gledišta, dok se tokom direktnog elektrohemijskog procesa, u rastvoru natrijum-sulfata, hidroksil-radikali grupišu u blizini površine anode i blokiraju kontakt anoda-elektrolit [110].

Dok se „aktivni“ hlor, persulfati i perkarbonati stvaraju tokom anodne oksidacije, H_2 nastaje tokom reakcije na katodi. Mehanizam formiranja „aktivnog“ hlora u indirektnoj elektrohemijskoj oksidaciji može se opisati sledećim reakcijama 2.8–2.10 [103,111-113]:



Kao proizvod u prvoj reakciji (2.8) iz jona hloriga nastaje elementarni hlor koji sa vodom učestvuje u reakciji (2.9) čiji je proizvod hipohlorasta kiselina (HClO) čiji anjoni učestvuju u reakcijama razgradnje molekula organske zagađujuće materije.

Podošavanjem vrednosti pH, pri pH = 3, dominantno je nastajanje Cl_2 , u opsegu vrednosti pH 3–8 dominira prisustvo HClO i pri vrednosti pH višim od 8 preovladava ClO^- [114]. Reakcija indirektno oksidacije je brža u kiseljoj sredini zbog većeg redoks potencijala HClO ($E^0 = 1,49 \text{ V/SHE}$) i Cl_2 ($E^0 = 1,36 \text{ V/SHE}$) od ClO^- ($E^0 = 0,89 \text{ V/SHE}$) [108]. Šematski prikaz mehanizma indirektno elektrohemijske oksidacije prikazan je na slici 2.7.



Slika 2.7. Šema mehanizma indirektno elektrohemijske oksidacije u prisustvu „aktivnog“ hlora [102].

2.8.3. Materijali koji mogu biti upotrebljeni kao anode u elektrohemijskim procesima

Put razgradnje organskih zagađujućih materija u velikoj meri zavisi od materijala koji se koristi kao anoda. Elektrokatalitički aktivni materijali (platina, paladijum, iridijum-oksidi, rutenijum-titanijum(IV)-oksid) doprinose bržoj razgradnji pri nižem naponu. Anode, pored dovođenja struje potrebne za odigravanje elektrohemijskih reakcija, omogućavaju formiranje hidroksil-radikala na aktivnoj površini anode.

Posredovanje $\bullet\text{OH}$ može unaprediti parcijalnu i selektivnu oksidaciju organskih zagađujućih materija i takođe kompletnu mineralizaciju u zavisnosti od upotrebljene anode. *Komninellis (Comninellis)* [105] je predložio model oksidacije organskih jedinjenja hidroksil-radikalima razmatrajući postojanje dva tipa anoda, aktivnih i neaktivnih anoda u zavisnosti od interakcije $\text{M}(\bullet\text{OH})$ sa površinom anode. Prvi tip su aktivne anode sa niskom O_2 prenapetošću u kome se $\text{M}(\bullet\text{OH})$ transformiše u više stanje oksida ili u super-oksid reakcijom 2.11. Ta kombinacija površine anode i redoks para MO/O ponaša se kao selektivni medijator u procesu oksidacije.



Neaktivne anode, sa visokom O_2 prenapetošću, u kome $\text{M}(\bullet\text{OH})$ je slabo aktivan na površini anode čime reaguje sa organskom zagađujućom materijom i izaziva njenu mineralizaciju. Kao generalno pravilo, materijal sa višom prenapetošću za izazivanje nastanka reaktivnijih čestica nastalih iz O_2 , slabiji je u interakciji sa $\text{M}(\bullet\text{OH})$ i veća je hemijska reaktivnost tokom oksidacije [115].

Ova dva tipa elektroda se razlikuju po tome što neaktivne elektrode ne obezbeđuju sposobnost adsorpcije reaktanata niti proizvoda razgradnje iz vodenog rastvora. Neke od aktivnih anoda su napravljene od materijala kao što su Pt, IrO_x i RuO_2 dok su neaktivne anode napravljene od PbO_2 , SnO_2 i dijamanta dopiranog borom (*Boron-Doped Diamond, BDD*). U ne tako davnoj prošlosti, kao materijali za tretman otpadnih voda elektrohemijskom oksidacijom široku primenu su našli oksidi metala kao što su Ir, Sn, Ti, Sb [116-118].

U eksperimentalnom delu korišćene su IrO_x anoda i anoda od platine (Pt anoda) koje spadaju u grupu aktivnih anoda. Osnovna svojstva korišćenih anoda su velika elektro-katalitička aktivnost prema jedinjenjima koja mogu nastati interakcijom O_2 i Cl_2 sa drugim česticama (O_3 , $\bullet\text{OH}$, HClO , ClO^-) u toku postupka, relativno niska cena materijala, unapređena katalitička aktivnost u procesima razgradnje i visoka stabilnost prema koroziji u poređenju sa RuO_2 anodom koja lakše korodira [117]. IrO_2 elektroda je našla primenu u elektrohemijskoj oksidaciji različitih boja: indigo karmin (C.I. kiselo plavo 74) [119], reaktivno brilijantno crveno X-3B (C.I. reaktivno crveno 2) [120], oranž II (C.I. kiseli oranž 7) [118,121], kristal ljubičasto (C.I. bazno ljubičasti 3) [122], C.I. reaktivno crveno 120 [123], kao i uzorka otpadne vode iz tekstilne industrije [124]. U tabeli 2.4. prikazani su početni uslovi i efikasnost elektrohemijske oksidacije u uklanjanju boja IrO_2 elektrodom.

Tabela 2.4. Prikaz početnih uslova i efikasnosti elektrohemijske oksidacije IrO₂ elektrodom u uklanjanju boja iz vodenih rastvora.

Komerrijalni naziv	Direktna elektrohemijska oksidacija		Indirektna elektrohemijska oksidacija		Literatura
	Početni uslovi	Efikasnost %	Početni uslovi	Efikasnost %	
kristal ljubičasto	$C_0 = 230 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 49,71 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 15 \text{ min.}$	~10	$C_0 = 230 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{NaCl}] = 13,37 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 10 \text{ min.}$	~100	[122]
indigo karmin	/	/	$C_0 = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 90 \text{ min}$	~96	[119]
kiseli oranž 2	$C_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 60 \text{ min.}$	~25	$C_0 = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 60 \text{ min.}$	~90	[55]
C.I. reaktivna crvena 120	/	/	$C_0 = 150 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4] = 100,46 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 420 \text{ min.}$	~90	[123]
brilijantno crvena X-3B	$C_0 = 80 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 90 \text{ min}$	~40	$C_0 = 80 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{NaCl}] = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $t = 90 \text{ min}$	~86	[120]
otpadna voda iz tekstilne industrije	/	/	(COD) = 3500 mg dm ⁻³ [NaCl] = 4 g dm ⁻³	88,4	[124]

2.8.4. Parametri koji utiču na efikasnost razgradnje elektrohemijskom oksidacijom

2.8.4.1. Uticaj jačine struje

Jačina struje po jedinici površine elektrode, odnosno gustina struje, predstavlja najvažniji eksperimentalni parametar svih elektrohemijskih procesa, uključujući i elektrohemijsku oksidaciju. Prema *Silveiri (Silveira) i saradnicima* [125], ovaj parametar je bitan za smanjenje vrednosti hemijske potrošnje kiseonika tokom procesa. Eksperimentima je dokazano da je potrebno najmanje 5 mA cm⁻² za efikasnu razgradnju organske zagađujuće materije [126]. Razgradnja organskih zagađujućih materija počinje kada anodni potencijal dostigne vrednost potrebnu za odigravanje reakcija nastanka hidroksil-radikala iz vode ili drugog oksidacionog sredstva. Pri nižoj vrednosti gustine struje stvara se sloj polimera koji prekriva površinu anode [126], dok sa povećanjem vrednosti gustine struje tokom elektrolize doprinosi povećanju efikasnosti procesa zbog povećanja proizvodnje hidroksil-radikala ili ubrzavanjem stvaranja aktivnog hlora/hipohlorita [127-130]. Povećanjem gustine struje, pored smanjenja koncentracije organske zagađujuće materije, smanjuje se i vrednost COD do optimalne vrednosti gustine struje [131-133].

Radi projektovanja efikasnog i ekonomski isplativog reaktora za tretman otpadne vode, potrebno je eksperimentalno utvrditi dovoljnu gustinu struje za nastanak oksidacionog sredstva potrebnog za razgradnju zagađujuće materije.

2.8.4.2. Uticaj elektrolita

Uticaj različitih elektrolita na efikasnost elektrohemijskih procesa je široko ispitivan različitim elektrohemijskim metodama. Pored ispitivanja efikasnosti različitih elektrolita, potrebno je da elektrolit pozitivno utiče na provodljivost struje kroz otpadnu vodu koja se tretira čime se smanjuje specifični utrošak električne energije u sistemu.

Dodavanjem natrijum-hlorida u rastvor, tokom elektrolize nastaje hlor koji u kontaktu sa vodom generiše HOCl i OCl⁻ koji učestvuju u razgradnji organskih zagađujućih materija [128].

Koncentracija nastalih oksidacionih sredstava na anodi zavisi od materijala anode, jačine struje, koncentracije jona hlorida i hidrodinamičkih uslova [134].

Pored natrijum-hlorida, u najvećoj meri su ispitivani perhlorna kiselina i natrijum-sulfat u cilju povećanja efikasnosti elektrohemijske oksidacije [125,135,136]. U poređenju sa natrijum-hloridom, upotrebom natrijum-sulfata postupak je manje efikasan, ali njegovim dodavanjem se postiže bolji efekat u odnosu na sisteme u čije elektrolite nije dodat natrijum-sulfat [125]. Upotrebom natrijum-sulfata nastaje $S_2O_8^{2-}$ koje je slabije oksidaciono sredstvo od aktivnog hlora. Prisustvo $S_2O_8^{2-}$ u samom postupku direktne elektrohemijske oksidacije može dovesti do usporavanja procesa zbog povećane mogućnosti stvaranja sloja navedenih jona na površini anode čime se dalje formiranje čestica koje mogu stupiti u reakcije blokira [137].

2.8.4.3. Uticaj pH rastvora

Uticaj vrednosti pH rastvora ogleda se kroz ponašanje oksidacionog sredstva i neorganskih jona koji se mogu ponašati kao „hvatači“ oksidacionih sredstava u kiseloj, neutralnoj ili baznoj sredini. U kiseloj sredini je smanjeno prisustvo karbonata (CO_3^{2-}) i bikarbonata (HCO_3^-) koji su efikasni hvatači hidroksil-radikala zbog čega se povećava efikasnost oksidacije [126,131]. U alkalnoj sredini, niži je potencijal za izdvajanje kiseonika (0,401 V) nego u kiseloj sredini (1,229 V) [138]. U slučaju upotrebe „aktivnog“ hlora u elektrohemijskoj oksidaciji, u kiseloj sredini ($pH \leq 3,3$) dominantno je prisustvo hlora ($E^0 = 1,36V$). Pri višim vrednostima, hlor hidrolizuje u hipohlorastu kiselinu ($HOCl$, $E^0 = 1,63V$) i hipohloritni jon (OCl^- , $E^0 = 0,90V$) [131,138]. Takođe, smanjenje vrednosti pH, u zavisnosti od elektrolita, biva praćeno i smanjenjem vrednosti COD nakon tretmana otpadne vode [126,136,138]. Teorijski, kisela sredina bi trebala biti pogodna za uklanjanje organske materije, ali pH vrednost ne bi trebala biti niža od 3,3 jer može doći do izdvajanja gasovitog hlora [138].

2.8.4.4. Uticaj temperature

Uticaj temperature na efikasnost elektrohemijskog procesa ispitivan je u više studija. *Anglada (Anglada) i saradnici* [139] su eksperimentalno dokazali da je pri višim temperaturama (40 °C) omogućen bolji prenos mase pri istom protoku. Takođe, eksperimentalno je dokazano da povećanje temperature ima veoma mali uticaj na smanjenje COD i ukupnog organskog ugljenika i povećanje stope razgradnje organskih zagađujućih materija [140].

2.9. Razgradnja organskih zagađujućih materija primenom viših oksidacionih procesa

Otpadne vode iz različitih tipova industrijskih postrojenja bogate su bionerazgradivim organskim zagađujućim materijama koje, nakon ispuštanja u vodotokove, toksično deluju na mikroorganizme biomase čime inhibiraju biološke procese [141,142]. Biološki procesi upotrebljeni u konvencionalnim postrojenjima za uklanjanje organskih zagađujućih materija nisu uvek u potpunosti pogodni u prisustvu bionerazgradivih jedinjenja. Prečišćavanje otpadnih voda biološkim tretmanom zbog dugog procesa i stvaranja velikih količina aktivnog mulja koji je potrebno obraditi naknadno nije uvek u potpunosti pogodan za uklanjanje organskih zagađujućih materija [143,144].

Zbog sve većeg značaja zaštite životne sredine, poslednjih godina se razvijaju metode koje efikasno, brzo i bez nastanka štetnih proizvoda mogu smanjiti koncentraciju zagađujućih materija. Značajni primeri ovih metoda jesu viši oksidacioni procesi (*advanced oxidation processes, AOPs*) čija je efikasnost naročito ispitivana pri uklanjanju zagađujućih materija iz otpadnih voda koje nastaju u tekstilnoj industriji [27], industriji pesticida [145,146] i u farmaceutskoj industriji [99,147]. Viši oksidacioni procesi predstavljaju metode prečišćavanja otpadnih voda reakcijama

oksidacije u kojima oksidaciono sredstvo razara bionerazgradivu organsku zagađujuću materiju i stvara intermedijere (organske radikale) koji dalje nastavljaju lanac razgradnje početne supstance sve do ugljen(IV)-oksida [148,149]. Viši oksidacioni procesi su efikasni pri niskim temperaturama i atmosferskom pritisku, takođe ne zahtevaju dodatnu energiju prilikom razgradnje organskih zagađujućih materija [148,150].

Viši oksidacioni procesi obuhvataju katalitičke i fotohemijske metode u kojima se koristi oksidaciono sredstvo (najčešće vodonik-peroksid). Svi viši oksidacioni procesi podrazumevaju generisanje hidroksil-radikala koji je glavni intermedijar u mehanizmima reakcija navedenih procesa. Generisani hidroksil-radikali zbog svoje reaktivnosti i neselektivnosti mogu reagovati sa većinom organskih zagađujućih materija u različitim stupnjevima viših oksidacionih procesa [148,151-153]. Ranijim istraživanjima određena je vrednost oksidacionog potencijala hidroksil-radikala ($E^0 = 2,80V$) [148,149]. Jedino reaktivnije oksidaciono sredstvo od hidroksil-radikala je molekulski fluor koji reaguje ~100–1000 puta brže u zavisnosti od supstrata koji se razgrađuje [152]. Nakon inicijalnih reakcija hidroksil-radikala sa molekulom zagađujuće materije, nastali intermedijeri mogu stupiti u reakciju sa rastvorenim molekulskim kiseonikom što doprinosi povećanju efikasnosti razgradnje organskih zagađujućih materija višim oksidacionim procesima [151]. Cilj tretmana otpadnih voda višim oksidacionim procesima jeste smanjenje koncentracije organske zagađujuće materije kao i da u što većoj meri kao krajnji proizvodi reakcija razgradnje u otpadnoj vodi preostanu CO_2 , H_2O i eventualno neorganski joni, čime bi se u recipijent otpustila potpuno mineralizovana i prečišćena voda [154,155].

Ranijim ispitivanjima je dokazano da hidroksil-radikal može lako stupiti u reakcije mineralizacije organskih jedinjenja preko raskidanja C–H veze, elektrofilnom adicijom na dvostruku vezu ili elektron-transfer reakcijom [154]. U najvećem broju slučajeva, mehanizam mineralizacije se vrši preko homolitičkog raskidanja veze između ugljenika i vodonika čime se pokreće niz reakcija [156]. Kao posledica homolitičkog raskidanja nastalog dejstvom hidroksil-radikala, nastaju organski radikali (R^\bullet). Nastali organski radikali predstavljaju intermedijer koji se dalje oksidiše vodonik-peroksidom ili molekulskim kiseonikom. Kao proizvodi naknadne oksidacije mogu nastati hidroksil-radikali $\bullet OH$ ili peroksil-radikali RO_2 [151]. U reakcijama se pored navedenih, mogu pronaći i slobodni hidropersil-radikal HO_2^\bullet i njegov konjugovani oblik $O_2^{\bullet-}$ koji su mnogo manje reaktivni od hidroksil-radikala [157].

Efikasnost i brzina reakcije viših oksidacionih procesa bazirani su na generisanju i reaktivnosti radikala-intermedijara. Njihovo generisanje direktno zavisi od energije koja je potrebna da bi se razorila hemijska veza u nekom jedinjenju i od koncentracije rastvorenog molekulskog kiseonika [151].

Viši oksidacioni procesi se mogu podeliti na više načina [152,158]. Prema načinu generisanja oksidacionih agenasa viši oksidacioni procesi se mogu podeliti na [27,31,152,158-163]:

- Hemijske
 - Fenton reakcije
 - Fenton-slične reakcije
 - Ozonizacija
- Elektrohemijske
 - Elektro-Fenton
- Fotohemijske
 - Foto-Fenton
 - Ozonizacija + UV

Prema reaktivnoj fazi, viši oksidacioni procesi se mogu podeliti na homogene [27,159,164] i heterogene [165-168]. U homogenim višim oksidacionim procesima su organska zagađujuća materija i katalizator u istoj reaktivnoj fazi, dok je u heterogenim katalizator u čvrstoj fazi.

U cilju povećanja broja puteva nastanka hidroksil-radikala poslednjih godina se pokušava povećati efikasnost viših oksidacionih procesa kombinacijom konvencionalnih i nekonvencionalnih metoda. Primeri ovih procesa su foto-elektro-Fenton, sono-elektro-Fenton, bio-Fenton i bio-elektro-Fenton procesi [56-58,97,169].

Mane ovih procesa predstavljaju skladištenje i tretman taloga nakon procesa i skladištenje i čuvanje vodonik-peroksida koji se često koristi za dobijanje reaktivnog hidroksil-radikala [99]. Takođe na efikasnost samih procesa utiče i prisustvo drugih supstanci prisutnih u vodama. Ranijim istraživanjima obuhvaćen je i uticaj anjona (Cl^- , SO_4^- , NO_3^- , F^- , HCO_3^- , CO_3^{2-}), katjona (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}), acetona, 2-propanola i veće količine vodonik-peroksida, koji iniciraju smanjenje efikasnosti viših oksidacionih procesa, jer navedeni joni i jedinjenja reaguju sa reaktivnim hidroksil-radikalima čime pokazuju „hvatačka“ svojstva, smanjuju koncentraciju hidroksil-radikala i inhibiraju sam proces razgradnje [165,170-172]. Prema literaturi, veća hemijska potrošnja kiseonika ($\text{COD} \leq 5,0 \text{ g dm}^{-3}$) može zahtevati upotrebu veće količine reaktanata što izaziva poskupljenje tretmana [173].

2.10. Razgradnja organskih zagađujućih materija primenom Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa

2.10.1. Fenton proces-osnovni pojmovi i mehanizam

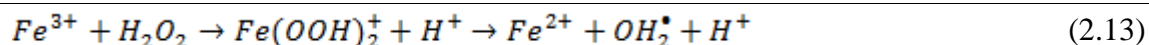
Proces promene oksidacionog stanja nekog metala (najčešće gvožđa) u prisustvu vodonik-peroksida kao katalizatora, nakon čega kao proizvod reakcije nastaje visokoreaktivan hidroksil-radikal u odsustvu svetlosti opisao je naučnik Fenton (Fenton) 1894. godine [174]. Ova pojava generisanja hidroksil-radikala u potpunom mraku, omogućila je razvijanje metode iz grupe viših oksidacionih procesa za razgradnju neke bionerazgradive organske zagađujuće materije koja se naziva Fenton proces.

U prvom delu reakcije iz molekula vodonik-peroksida nastaju visoko reaktivni hidroksil-radikali koji mogu oksidisati organsko jedinjenje, nakon čega nastaju radikali organskih jedinjenja koji se mogu dalje oksidovati. S druge strane, tek formirani Fe^{3+} može učestvovati u reakciji generisanja hidroksil-radikala homolitičkim razlaganjem molekula vodonik-peroksida, i ta reakcija je poznata kao Fenton-slična reakcija. Odvojeno od regeneracije Fe^{2+} , hidroksiperoksil-radikali proizvedeni u Fenton-sličnoj reakciji je manje reaktivan od hidroksil-radikala, ali oni takođe mogu reagovati sa organskim zagađujućim materijama [175].

Celokupni mehanizam Fenton procesa može se prikazati sledećim reakcijama (reakcije od 2.12 do 2.21) [176]. U prvom stupnju razgradnje zagađujuće materije, vrši se oksidacija jona gvožđa iz fero (Fe^{2+}) u feri (Fe^{3+}) oblik (reakcija 2.12) pomoću vodonik-peroksida nakon čega kao proizvodi nastaju hidroksil-radikali i oksidovani oblik gvožđa, Fe^{3+} [177]. Reakcija oksidacije moguća je isključivo u kiselom medijumu i smatra se osnovom Fenton procesa:



Nastali proizvod, Fe^{3+} joni mogu biti redukovani u Fe^{2+} oblik prilikom kontakta sa vodonik-peroksidom (reakcija 2.13) prilikom čega se stvara dodatna količina oksidacionih sredstava, hidroperoksil-radikala ($\bullet\text{OH}_2$). Ova reakcija predstavlja Fenton-sličnu reakciju koja je sporija od same Fenton reakcije, ali omogućava ciklus oksidacije i redukcije jona gvožđa prilikom čega se stvaraju oksidaciona sredstva. Reakcija 2.13 prikazuje Fenton-sličnu reakciju [177,178]:



Hidroperoksil-radikali takođe mogu učestvovati u procesu oksidacije organske zagađujuće materije, ali su oni dosta slabije oksidaciono sredstvo od hidroksil-radikala. Reakcije 2.14–2.16, u nastavku, se takođe odigravaju u Fenton procesima [148]:



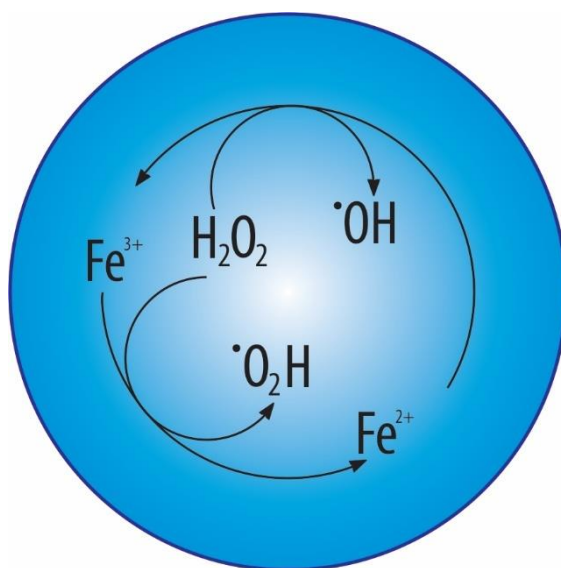
Reakcije 2.14–2.16 predstavljaju ograničavajuće stupnjeve u Fenton procesu u odnosu na reakcije oksidacije i regeneracije jona gvožđa (reakcije 2.12 i 2.13). Tokom procesa, postoje i reakcije u kojima ne učestvuju joni gvožđa već predstavljaju radikal–radikal reakcije i vodonik-peroksid–radikal reakcije (reakcije 2.17–2.20) [148]:



Tokom Fenton procesa, razgradnjom vodonik-peroksida se ne dobijaju samo hidroksil-radikali već mogu nastati kiseonik i voda kao proizvodi razgradnje (reakcija 2.21) [179]:



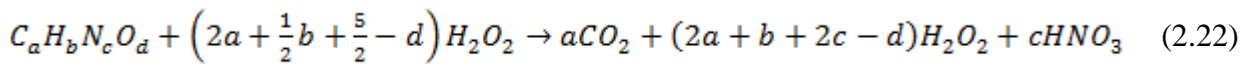
Na slici 2.8. predstavljen je šematski prikaz oksidacije i redukcije jona gvožđa u kontaktu sa vodonik-peroksidom i nastajanje hidroksil-radikala.



Slika 2.8. Šematski prikaz oksidacije i redukcije jona gvožđa i formiranje hidroksil-radikala [161].

Fenton i Fenton-slična reakcija se mogu odvijati na atmosferskom pritisku i temperaturi atmosfere, ali efikasnost u velikoj meri zavisi od vrednosti pH [180]. Optimalna pH vrednost za Fenton reakciju je oko 3 i sa povećanjem vrednosti pH smanjiće se efikasnost reakcije [177].

Ranijim istraživanjima je ustanovljena potrebna teorijska koncentracija vodonik-peroksida za visoku efikasnost Fenton procesa i predstavljena je sledećom reakcijom [168]:



Prema rastvorljivosti oksidacionog sredstva/katalizatora, Fenton reakcija se može podeliti na homogenu i heterogenu. U slučaju homogene Fenton reakcije, katalizator je u istoj fazi kao i organska zagađujuća materija i medijum u kome se ona nalazi [147]. Kao izvor jona metala u homogenoj katalizi, mogu se upotrebiti sulfati [181] i hloridi [182], a izvori ostalih jona upotrebljenih u katalizi biće objašnjeni u tački 2.10.5. Za razliku od homogenog, u heterogenom Fenton procesu, katalizator nije u istoj fazi kao i organska zagađujuća materija. U ovom slučaju se joni metala nalaze inkorporirani na pogodnom nosaču koji će na svojoj površini zadržati jone gvožđa tokom procesa [161]. Takođe, potrebno je omogućiti lako uklanjanje heterogenog katalizatora nakon tretmana.

Pozitivne strane navedenih viših oksidacionih procesa su mogućnost brze razgradnje bionerazgradivih supstanci (u najboljem slučaju do ugljen(IV)-oksida), kao i mogućnost regeneracije katalizatora. Fenton/Fenton-sličan proces se može koristiti za smanjenje biološke i hemijske potrošnje kiseonika u otpadnoj vodi, a veće koncentracije vodonik-peroksida mogu imati negativne efekte na nepoželjne mikroorganizme ukoliko su prisutni u otpadnim vodama. Neki od glavnih nedostataka klasične Fenton reakcije jesu cena i rizik obezbeđivanja, skladištenja i transporta vodonik-peroksida, upotreba velike količine jona gvožđa, nastajanje taloga oksida metala koji mora biti uklonjen i pravilno tretiran nakon procesa [183]. Svi procesi zasnovani na Fenton procesu su zavisni od vrednosti pH. Reakcije u kojima su joni gvožđa katalizator su najefikasnije pri $2,5 < \text{pH} < 3$ zbog čega se mora obratiti pažnja na to koja će se jedinjenja generisati tokom procesa kako se ne bi smanjila efikasnost usled porasta vrednosti pH, jer na većim vrednostima pH ($\text{pH} \geq 8$) joni gvožđa prelaze u $\text{Fe}(\text{OH})_3$ oblik koji se taloži u rastvoru i nema katalitička svojstva [184].

Nekim ekonomskim analizama, utvrđeno je da tretman taloga nastalog nakon Fenton procesa uvećava troškove procesa za 35–50% [185]. Problem nastajanja taloga tokom tretmana može se rešiti upotrebom npr. fluidizovanog Fenton procesa (*Fluidised-Bed Fenton*). Podešavanjem termodinamičkih parametara uz omogućavanje boljeg kontakta sa organskom zagađujućom materijom u fluidizovanom sloju i reakcija koje čine Fenton procese razgrađuju se organske zagađujuće materije uz nastajanje manje količine taloga [186,187].

Smanjenje zavisnosti Fenton procesa od pH vrednosti može se obezbediti promenom načina uvođenja jona metala u reakcioni sistem. Prema preglednom radu autora *Klarica (Clarizza) i saradnika* [188], uvođenjem jona gvožđa pomoću helatnog sredstva (na primer, EDTA) povećava se opseg vrednosti pH u kojoj je moguće razgraditi homogenim procesom neku organsku zagađujuću materiju.

2.10.2. Foto-Fenton proces – osnovni pojmovi i mehanizam

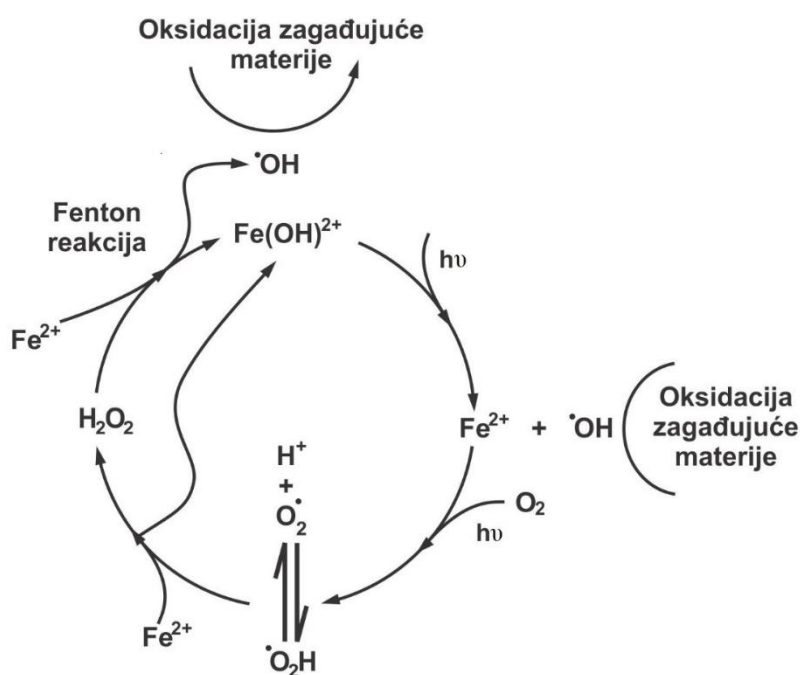
Napredniji oblik Fenton i Fenton-sličnog procesa predstavlja foto-Fenton proces u kome se pored soli gvožđa u sistem uvodi i svetlost potrebna za aktivaciju vodonik-peroksida koji dalje učestvuje u reakcijama razgradnje organskih zagađujućih materija [189].

Zbog većeg broja hemijskih reakcija kojima se generiše veća količina hidroksil-radikala, foto-Fenton proces je efikasniji od Fenton procesa [190]. Vodonik-peroksid se u prisustvu svetlosti razlaže do hidroksil-radikla (reakcija 2.23). Fotolizom $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ kompleksa dobijaju se Fe^{2+} joni koji su potrebni za aktivaciju vodonik-peroksida (reakcija 2.24) [190]. Fotodekarboksilacijom

gvožđe-karbonsilatnog kompleksa (reakcija 2.25) nastaju Fe^{2+} joni koji u kontaktu sa vodonik-peroksidom generišu potrebne hidroksil-radikale (reakcija 2.12) [191].



Za odigravanje reakcija homolitičke razgradnje nekog izvora hidroksil-radikala (najčešće vodonik-peroksida, reakcija 2.23) koristi se svetlost različitih talasnih dužina. U foto-Fenton procesu se mogu koristiti UV, prirodna i simulirana sunčeva svetlost definisanih talasnih dužina. Kao izvori svetlosti koriste se živine i fluorescentne lampe i simulatori sunčeve svetlosti) [192]. Na slici 2.9. prikazana je šema foto-Fenton reakcije.



Slika 2.9. Model foto-Fenton reakcije [193].

Svetlost omogućava odigravanje više reakcija kod foto-Fenton procesa čime se omogućava brža razgradnja organske zagađujuće materije. Pored omogućavanja regeneracije Fe^{2+} i homolitičkog raskidanja veze izvora hidroksil-radikala, svetlost učestvuje u reakciji fotokatalize organske zagađujuće materije [194]. Prethodnim ispitivanjima utvrđeno je da su foto-Fenton procesi efikasniji na nižim talasnim dužinama vidljivog dela spektra (do 600 nm), što predstavlja oko jedne trećine zračenja Sunca [195]. Jedna od prednosti upotrebe svetlosti nižih talasnih dužina ($\lambda < 580$ nm) u foto-Fenton reakcijama jeste fotoredukcija jona gvožđa uz istovremeno generisanje hidroksil-radikala [196]. Za razliku od heterogenih katalizatora, tretiranje homogenih rastvora omogućava dublje prodiranje zraka svetlosti i lakši kontakt zagađujuće organske materije i oksidacionog sredstva (jona metala) [195].

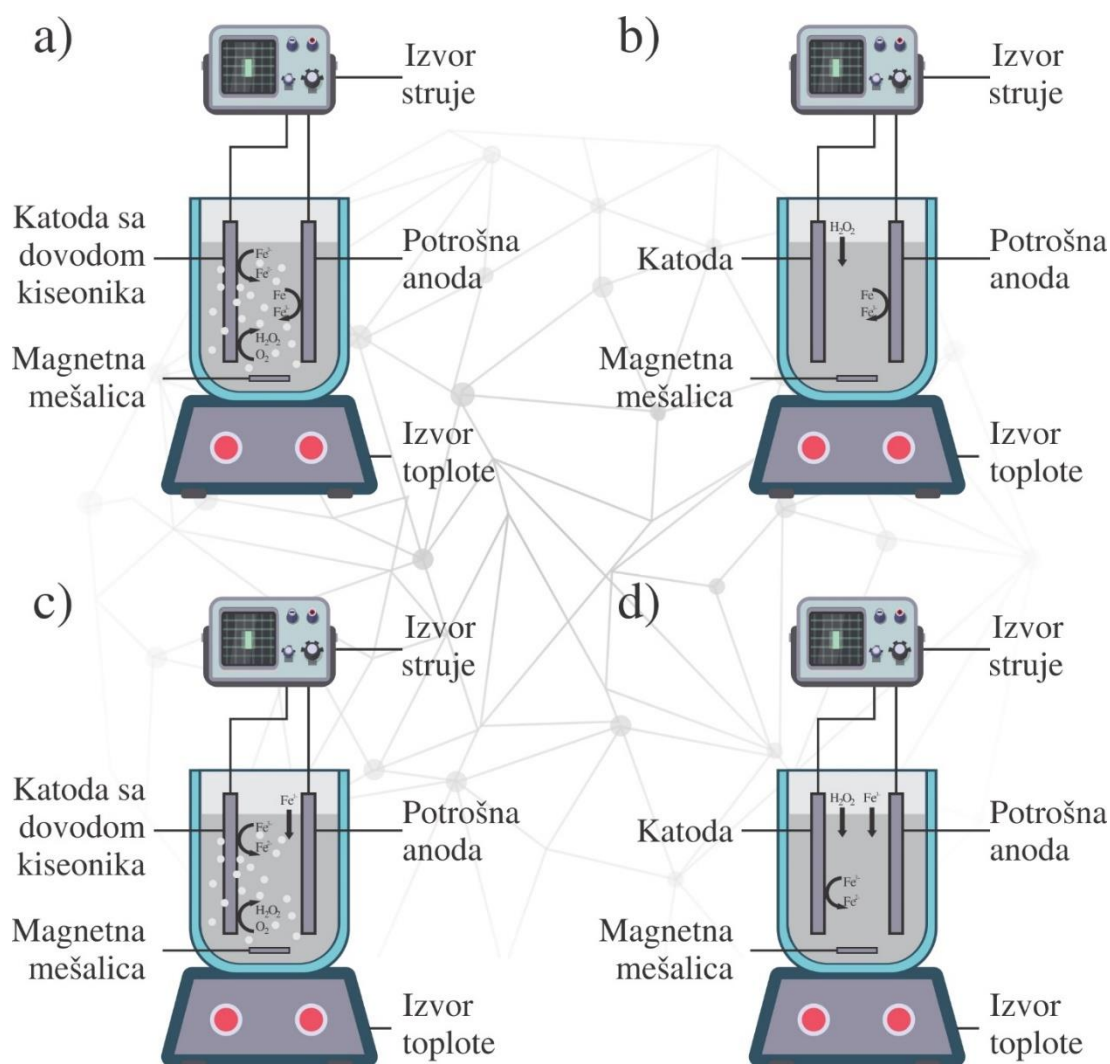
Glavni nedostak foto-Fenton procesa jeste zavisnost efikasnosti od vrednosti pH otpadne vode. Reakcije foto-Fenton procesa u kojima se kao oksidaciono sredstvo koriste joni gvožđa, zahtevaju kiselu sredinu supstrata (uglavnom $pH < 4$) [197].

2.10.3. Elektro-Fenton proces – osnovni pojmovi i mehanizam

U nastojanjima da se otklone nedostaci Fenton procesa, čime bi se povećala i efikasnost uklanjanja organskih zagađujućih materija, razvijeno je nekoliko procesa, među kojima je i elektro-Fenton proces. Ovaj proces predstavlja kombinaciju elektrohemijske oksidacije i Fenton procesa i može se podeliti u četiri različite kategorije [198]:

- generisanje na elektrodama H_2O_2 i Fe^{2+} jona [31,199];
- dodavanje H_2O_2 i generisanje Fe^{2+} jona na elektrodi [200];
- dodavanje Fe^{2+} i generisanje H_2O_2 jona na elektrodi [201-203];
- dodavanje H_2O_2 i Fe^{2+} jona u rastvor (elektroasistirani-Fenton) [169].

Na slici 2.10. šematski su prikazane sve četiri kategorije elektro-Fenton procesa.



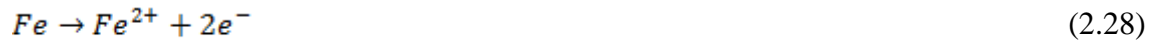
Slika 2.10. Šematski prikaz elektro-Fenton procesa u kome se (a) generišu H_2O_2 i Fe^{2+} , (b) dodaje H_2O_2 i generiše Fe^{2+} , (c) dodaje Fe^{2+} a H_2O_2 se generiše (d) proces u koji su dodati H_2O_2 i Fe^{2+} [198].

U elektro-Fenton procesu, vodonik-peroksid i hidroksil-radikali se mogu *in situ* generisati u prisustvu rastvorenog kiseonika čija koncentracija raste nakon oksidacije molekula vode na anodi pri optimalnim uslovima procesa ($\text{pH} = 3$) (reakcija 2.26) koji se kontinualno redukuje na katodi u dvo-elektronskom procesu do vodonik-peroksida (reakcija 2.27) [31,145,204].



Analizom prethodne dve reakcije, može se zaključiti da se tokom jednog ciklusa generišu dve vrste radikala bez dodavanja hemijskih reagenasa [205].

Kontinuirano generisanje jona gvožđa tokom elektro-Fenton procesa, moguće je upotrebom elektrode koje se rastvaraju tokom anodne polarizacije i u rastvoru formiraju potrebni Fe^{2+} joni (2.28) [104,142]:



Kontinuirano formiranje Fe^{2+} jona u prisustvu struje, kao posledica reakcije (2.28), ubrzava proizvodnju $\bullet OH$ potrebnih za nastavak elektro-Fenton procesa čime se povećava efikasnost mineralizacije organskih rastvora u odnosu na samostalnu upotrebu elektrohemijske oksidacije i Fenton reakcije.

U slučaju elektrohemijske oksidacije objašnjena je podela anoda na aktivne i neaktivne anode. S obzirom da se tokom elektro-Fenton procesa uglavnom proizvodi $M(\bullet OH)$ koji se potom transformiše u superoksid MO (reakcija 2.5), može se zaključiti da neaktivne anode značajno poboljšavaju oksidacionu moć elektro-Fenton procesa zbog više vrednosti potencijala izdvajanja kiseonika [114].

Glavna prednost elektro-Fenton procesa jeste što se Fe^{3+} joni nastali oksidacijom mogu lako redukovati na katodi nakon čega mogu stupiti u proces nastanka hidroksil-radikala (reakcija 2.29):



Lakša redukcija jona gvožđa u odnosu na Fenton proces smanjuje mogućnost stvaranja mulja u obliku $Fe(OH)_3$ nakon procesa koji zahteva dodatno tretiranje što elektro-Fenton proces čini jeftinijim. Pored ekonomske isplativosti, generisanje vodonik-peroksida u samom rastvoru, isključuje rizik obezbeđivanja, skladištenja i transporta vodonik-peroksida koja bi se u suprotnom koristila u toku procesa kao izvor hidroksil-radikala. U odnosu na klasični Fenton proces, elektro-Fenton proces poseduje više puteva nastanka hidroksil-radikala potrebnih za razgradnju organskih zagađujućih materija. U tabeli 2.5. prikazani su rezultati ranijih ispitivanja efikasnosti Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa u uklanjanju boja iz vodenih rastvora.

Tabela 2.5. Prikaz početnih uslova i efikasnosti Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa u uklanjanju boja iz vodenih rastvora

Naziv	Vrsta boje	Vrsta procesa	Početni uslovi	Efikasnost %	Literatura
Alizarin crveno S	Antrahinonska	Elektro-Fenton	[ACS] = 100 mg dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 111 mg dm ⁻³ , <i>t</i> = 210 min, <i>I</i> = 300 mA, grafitna katoda.	TOC 95	[202]
		Fenton	[RP4] = 100 mg dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 4 mmol dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 20 mmol dm ⁻³ , <i>T</i> = 25 °C, pH = 3, <i>t</i> = 80 min.	93	[206]
C.I. Reaktivno plavo 4	Antrahinonska	Foto-Fenton	[RP4] = 0,75 mmol dm ⁻³ , [FeO _x] = 7 mmol dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 10 mmol dm ⁻³ , <i>T</i> = 25 °C, pH = 3, <i>t</i> = 80 min.	TOC 80	[207]
		Elektro-Fenton	[RP4] = 100 mg dm ⁻³ , [Fe ³⁺] = 0,2 mmol dm ⁻³ , pH = 3, <i>t</i> = 10 min, <i>I</i> = 200mA, Pt anoda.	100	[208]
C.I. Reaktivno plavo 19	Antrahinonska	Fenton	[RP19] = 100 mg dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 0,3 mmol dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 12 mmol dm ⁻³ , <i>T</i> = 25 °C, pH = 3, <i>t</i> = 80 min.	100	[209]
		Foto-Fenton	[RP19] = 100 mg dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 0,3 mmol dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 300 mg dm ⁻³ , pH = 3, <i>t</i> = 80 min.	100	[210]
C.I. Reaktivno plavo 181	Antrahinonska	Elektro-Fenton	[RP19] = 100 mg dm ⁻³ , [Fe ₂ O ₃] = 1 g dm ⁻³ , <i>T</i> = 35 °C, pH = 3, <i>t</i> = 120 min, <i>I</i> = 3,0 mA cm ⁻² , Pt anoda.	TOC 80	[211]
		Fenton	[Fe ²⁺] = 10 mg dm ⁻³ [H ₂ O ₂] = 50 mg dm ⁻³ , pH = 3, 30 min.	88	[212]
Remazol brilijantno plavo R	Antrahinonska	Fenton	[RBPR] = 100 mg dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 3×10 ⁻⁴ g dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 3×10 ⁻³ mg dm ⁻³ , pH = 3, <i>t</i> = 10 min.	93	[213]
C.I. disperzno plavo 3	Antrahinonska	Elektro-Fenton	[DP3] = 200 mg dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 1 mmol dm ⁻³ , pH = 3, <i>t</i> = 240 min, <i>I</i> = 50 mA cm ⁻² , BDD/ćelija za difuziju vazduha.	95	[214]
C.I. Redukciono zeleno 3	Antrahinonska	Foto-Fenton	[RZ3] = 60mg dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 0,2 mmol dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 3,0 mmol dm ⁻³ , <i>T</i> = 25 °C, pH = 6, <i>t</i> = 30 min.	99	[47]
Indantren crveno FBB	Antrahinonska	Fenton	[FBB] = 500 mg dm ⁻³ , mFeSO ₄ = 2,4 g,	97,6	[215]
		Foto-Fenton	mH ₂ O ₂ = 11,2 g, pH = 2,7.	98,3	
Reaktivno crno B	Azo	Fenton	[RCB] = 10 g dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 200 mg dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 29 g dm ⁻³ , pH = 3, <i>t</i> = 7,5 h.	70	[216]
		Foto-Fenton	[RCB] = 10g dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 200 mg dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 29 g dm ⁻³ , pH = 3, <i>t</i> = 3 h.	98	
Karmoisin	Azo	Elektro-Fenton	[RCB] = 10 g dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 200 mg dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 29 g dm ⁻³ , <i>I</i> = 28 A/m ² , pH = 2, <i>t</i> = 3h.	93	[217]
		Fenton	[Kar] = 20 mg dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 8,5 mg dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 0,5 g dm ⁻³ , pH = 3,5 <i>t</i> = 40 min.	92,7	
Crveno MX-5	Azo	Foto-Fenton	[Kar] = 10 g dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 0,0125 dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 0,3 g dm ⁻³ , pH = 3, <i>t</i> = 40 min.	95,1	[218]
		Fenton	[CMX-5] = 10 mg dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 100 mg dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 1 g dm ⁻³ , pH = 2,5 <i>t</i> = 20 min.	54	

C.I. Reaktivno crno 5	Azo	Fenton	[RC5] = 10 mg dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 100 mg dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 1 g dm ⁻³ , pH = 2,5 t=20 min.	53	[218]
		Foto-Fenton	[RC5] = 150 mg dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 8,5 mg dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 25 mg dm ⁻³ , pH = 4,9 t = 20 min.	~92	[163]
		Fenton	[RC5] = 150 mg dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 0,4mmol dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 25 mg dm ⁻³ , U = 8,01 V, pH = 2, t = 60 min.	91,41	[219]
Indigo karmin	Indigo	Foto-Fenton	[IK] = 90 mg dm ⁻³ , [Kat] = 1 g dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 3,4 mg dm ⁻³ , pH = 3,0 t = 140 min.	~93	[220]
		Elektro-Fenton	[IK] = 220 mg dm ⁻³ , [Fe ²⁺] = 1 mmol dm ⁻³ , I = 33 mA cm ⁻² , T = 35 °C, pH = 3,0 t = 18 min.	~95	[221]
Otpadne vode tekstilne industrije		Fenton	[Fe ²⁺] = 55,6 mg dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 2 cm ³ dm ⁻³ , pH = 3, t = 90 min.	COD 74	[222]
		Photo-Fento	[Fe ²⁺] = 55,6 mg dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 2 cm ³ dm ⁻³ , pH = 3, t = 90 min.	COD 87	

2.10.4. Parametri koji utiču na efikasnost razgradnje organskih zagađujućih materija primenom Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa

2.10.4.1. Uticaj početne koncentracije vodonik-peroksida

Izvor hidroksil-radikala u Fenton i sličnim procesima najčešće je vodonik-peroksid. Sa porastom početne koncentracije vodonik-peroksida do optimalne vrednosti, raste i efikasnost razgradnje organske zagađujuće materije [153,191,223]. Količina vodonik-peroksida veća od optimalne, izaziva više negativnih efekata po efikasnost i kvalitet prečišćavanja vode. Veće količine povećavaju hemijsku potrošnju kiseonika, stoga kvalitet prečišćene vode može biti lošiji od zahtevanog zakonom [224]. Takođe, prisustvo vodonik-peroksida je štetno za mnoge žive organizme koji mogu biti upotrebljeni u biološkim procesima tretmana otpadnih voda [224]. Više koncentracije vodonik-peroksida pored prethodnih negativnih efekata, negativno utiču i na efikasnost samih viših oksidacionih procesa zbog mogućnosti „hvatanja” hidroksil-radikala (reakcije 2.30 i 2.31) iz rastvora zbog čega se smanjuje njihova koncentracija u sistemu [148,225]. U narednim reakcijama prikazano je „hvatanje” hidroksil-radikala [226]:



Iz ranije navedenih razloga, eksperimentalno je potrebno pronaći optimalnu koncentraciju vodonik-peroksida kako bi se postigla njegova iskorišćenost i najbolji odnos efikasnost/cena procesa.

2.10.4.2. Uticaj početne koncentracije jona gvožđa

Početna koncentracija jona gvožđa je takođe jako bitna za ove procese. Niže ili više koncentracije od optimalne mogu usporiti brzinu procesa, stoga je potrebno eksperimentalno pronaći optimalnu koncentraciju jona gvožđa [225]. Sa povećanjem koncentracije do optimalne, povećava se i brzina procesa.

Negativan uticaj više koncentracije Fe^{2+} jona se može objasniti potrošnjom hidroksil-radikala čime se smanjuje efikasnost procesa (reakcija 2.14) [164]. Kao proizvod navedene reakcije nastaje veća količina Fe^{3+} jona koji su slabije reaktivni od Fe^{2+} oblika i izdvajaju se kao talog koji zahteva dodatni tretman. Takođe, negativan uticaj koncentracije jona gvožđa više od optimalne jeste povećanje vrednosti ukupne rastvorene materije (*Total Dissolved Solids*) što jeste jedan od parametara zagađenosti otpadne vode [148].

2.10.4.3. Uticaj pH vrednosti rastvora

Svi tipovi Fenton procesa su u velikoj meri zavisni od vrednosti pH rastvora zbog ponašanja jona gvožđa i vodonik-peroksida. Optimalna pH vrednost za ove tipove reakcija jeste oko $\text{pH} = 3$ u zavisnosti od upotrebljenog katalizatora [227,228].

Aktivnost procesa opada sa porastom vrednosti pH zbog prisustva gvožđe(III)-oksihidroksida i formiranja $\text{Fe}(\text{OH})_3$ koji se izdvaja kao talog, čime se smanjuje koncentracija jona gvožđa zbog čega se smanjuje količina nastalih hidroksil-radikala [229]. Oksidacioni potencijal redoks para $\bullet\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ je viši pri $\text{pH} = 0$ ($E^0 = 2,59 \text{ V}$) nego pri $\text{pH} = 14$ ($E^0 = 1,64 \text{ V}$) [230]. Takođe, pri višim vrednostima pH, razgradnjom vodonik-peroksida nastaju voda i kiseonik što takođe ima nepovoljan uticaj na efikasnost procesa [229].

Pri veoma niskim vrednostima pH, joni gvožđa prelaze u hidratirani kompleks $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ koji teže reaguje sa vodonik-peroksidom u odnosu na jone [231]. U jako kiseloj sredini, peroksidi u prisustvu visoke količine H^+ jona solvativiraju u stabilniji oblik – oksonijum jon $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$ zbog čega se smanjuje reaktivnost sa jonima gvožđa [232-234]. Stoga, efikasnost svih tipova Fenton procesa se smanjuje pri višim i nižim pH vrednostima od optimalne. Prilikom ispitivanja efikasnosti ovih procesa u prisustvu pufera, ustanovljeno je da se najveći procenat uspešnosti postiže upotrebom fosfatnog i karbonatnog pufera, što se može pripisati formiranju Fe^{3+} kompleksa [235,236].

2.10.4.4. Uticaj temperature

Pregledom literature, nije pronađeno dovoljno podataka o ovom fenomenu jer je dokazano da su viši oksidacioni procesi pri atmosferskim uslovima visoko efikasni, bezbedni i ekonomski isplativiji u odnosu na sisteme koji zahtevaju dovođenje temperature na zahtevani nivo. U ispitivanjima *Lina (Lin) i saradnika* [224] primećeno je da je optimalna temperatura 30 °C, dok *Rivas (Rivas) i saradnici* [228] u svojim ispitivanjima potvrđuju da je efikasnost razgradnje nepromenjena u temperaturnom opsegu 10–40 °C, dok sa daljim povećanjem temperature zbog egzotermnih reakcija sistem zahteva hlađenje. Pri višim temperaturama, efekat upotrebe vodonik-peroksida se smanjuje zbog ubrzane razgradnje ovog molekula na vodu i kiseonik [237].

2.10.4.5. Uticaj rastvorenih katjona i anjona

U otpadnim vodama, pored organskih zagađujućih materija, rastvorene su i neorganske soli koje mogu uticati na efikasnost viših oksidacionih procesa [171,238,239]. Njihov uticaj se uglavnom odnosi na smanjenje koncentracije jona gvožđa i hidroksil-radikala i nastanak manje reaktivnih ili nereaktivnih čestica [165].

Prisustvo hlorida i sulfata u otpadnim vodama ima značajan uticaj na efikasnost AOPs i njihovo prisustvo u rastvoru drastično smanjuje efikasnost razgradnje [165,240]. Joni Cl^- reaguju sa Fe^{2+} i Fe^{3+} jonima u Fenton procesima, a kao proizvod nastaju manje reaktivni kompleksi (reakcije 2.32 i 2.33) [165][240]:



Nastali kompleks može u prisustvu svetlosti formirati hidroksil-radikale (reakcija 2.34) [165]:



Takođe, hloridni joni se u rastvoru ponašaju kao „hvatači” hidroksil-radikala u kiseloj sredini čime se usporavaju viši oksidacioni proces (reakcija 2.35) [165]:



Generisani $\text{ClOH}^{\bullet-}$ pored manje reaktivnosti učestvuje i u redoks reakciji sa poželjnim Fe^{2+} jonima koje redukuje u Fe^{3+} jone (reakcija 2.36) [165]:



Sulfatni joni takođe mogu učestvovati u formiranju kompleksa sa Fe^{3+} jonima (reakcija 2.37) što inicira smanjenje koncentracije jona gvožđa u rastvoru koji su jako značajni za Fenton i

slične procese. U kiseloj sredini (pH = 3) FeSO_4^+ je dominantni oblik. FeSO_4^+ joni u prisustvu UV svetlosti mogu formirati Fe^{2+} i $\text{SO}_4^{\cdot-}$ jone (reakcija 2.38) [240].



Sulfatni joni se takođe ponašaju i kao „hvatači“ hidroksil-radikala čime smanjuju efikasnost sistema ukoliko se upotrebi veća koncentracija sulfatnih soli. Sulfatni joni reaguju sa hidroksil-radikalima nakon čega kao proizvodi nastaju OH^- i $\text{SO}_4^{\cdot-}$ (reakcija 2.39) [241]:



Nastali sulfatni radikal teže može stupiti u reakciju od OH^{\cdot} zbog čega se reakcija razgradnje upotrebom veće količine sulfata usporava.

Prisustvo nitrata u koncentracijama nižim od $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ može poboljšati efikasnost reakcije ukoliko je sistem izložen svetlosti [242]. Pri višim koncentracijama, reakcije razgradnje se inhibiraju jer se nitratni joni ponašaju kao „hvatači“ hidroksil-radikala. Inhibicija procesa je izraženija nego u prisustvu hlorida [243]. Smanjenje koncentracije hidroksil-radikala u prisustvu veće koncentracije nitrata može se opisati sledećom reakcijom [241]:



Prisustvo karbonata i bikarbonata takođe smanjuje koncentraciju hidroksil-radikala (reakcije 2.41 i 2.42) [241]:



2.10.5. Fenton procesi u kojima su joni gvožđa zamenjeni jonima drugih metala

U cilju otklanjanja nedostataka Fenton procesa, pokrenuta su istraživanja bazirana na pronalasku ekonomski održivih metoda za generisanje OH^{\cdot} iz vodonik-peroksida. Da bi se u reakcionom sistemu dostigao dovoljan transfer elektrona, katalizator treba imati više oksidacionih stanja koja mogu posedovati katalitički aktivne čestice koje se mogu lako regenerisati iz neaktivnog oblika redoks ciklusom pri što širem opsegu vrednosti pH čime bi se izbeglo taloženje katalitičkih čestica. Elementi, koji poseduju više oksidacionih stanja, mogu efikasno razgraditi vodonik-peroksid u širem spektru vrednosti pH, pri homogenim i heterogenim procesima, čime se Fenton reakcijama daje širi spektar upotrebe.

U homogenim vodenim rastvorima aluminijum se može naći isključivo u Al^{3+} obliku za razliku od gvožđa koje je aktivno u Fe^{2+} i Fe^{3+} oblicima, ali samo nula-valentni aluminijum (Al^0) može biti upotrebljen kao katalizator u Fenton reakcijama. Ovaj oblik aluminijuma je termodinamički prihvatljiv oblik [$E^0(\text{Al}^{3+}/\text{Al}^0) = -1,66 \text{ V}$] i pruža mnogo jaču termodinamičku pokretačku silu za transfer elektrona ka H_2O_2 [$E^0(\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^{\cdot}) = 0,8 \text{ V}$ pri pH = 7] za razliku od Fe^0 [$E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0) = -0,44 \text{ V}$] ili Fe^{2+} [$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,776 \text{ V}$] [244,245].

Prednosti upotrebe metalnog aluminijuma u Fenton procesima jesu velika rasprostranjenost u zemljinoj kori, niska cena i manja gustina aluminijuma (tri puta manja od gvožđa). Nedostatak upotrebe ovog elementa jeste postojanje neaktivnog površinskog sloja Al_2O_3 koji se ne može lako

ukloniti pri neutralnoj pH vrednosti. Ipak, aluminijum ima veći oksidativni kapacitet u odnosu na jone gvožđa pri višim pH vrednostima [246,247].

Ovaj katalizator upotrebljen u heterogenim sistemima u kome se *in situ* generiše vodonik-peroksid, upotrebljen je za uklanjanje Bisfenola A [248], acetaminofena [249], arsenita [250] iz vodenih rastvora.

Među lantanoidima, cerijum je jedini metal koji može imati +3 i +4 oksidaciona stanja u vodenom rastvoru i koji poseduje sposobnost aktivacije vodonik-peroksida u Fenton procesima. Joni Ce^{3+} jesu jaki oksidacioni agensi koji lako oksiduju O_2 u alkalnoj sredini, dok u obliku Ce^{4+} ima jako izražena oksidaciona svojstva u kiseloj sredini. Cerijum može lako menjati oksidaciona stanja iz Ce^{3+} u oblik Ce^{4+} sa pogodnim redoks potencijalom [$E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1,72 \text{ V}$]. Najčešće upotrebljen oblik cerijuma jeste CeO_2 [244]. Modifikacijama površine katalizatora, moguće je proširiti opseg pH vrednosti rastvora u kojima će se generisati hidroksil-radikali [244,251].

Prednost upotrebe $\text{CeO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ heterogenog redoks sistema jeste u lakoj modifikaciji površine i efikasnoj proizvodnji hidroksil-radikala dok je mana upotrebe ovog materijala visoka toksičnost po vodeni svet, biljke i čoveka, pa je potrebno katalizator pre ispuštanja u recipijent dodatno tretirati što iziskuje veće troškove [252].

Hrom se može naći u više oksidacionih stanja u spektru od -4 do +6 ali su samo trovalentni i šestovalentni joni hroma prisutni u vodenim rastvorima. Šestovalentni hrom se može naći u obliku CrO_4^- i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anjona, dok je trovalentni hrom mikronutrijent značajan za metabolizam šećera [253]. Cr^{6+} spada u grupu A kancerogenih supstanci i izaziva mutagena oštećenja jetre, pluća i dermatitis [254]. Cr^{6+} kompleks je naročito favorizovan u kiseloj sredini, ali je oksidacija organskih zagađujućih materija moguća u neutralnoj i blago alkalnoj sredini što omogućava razgradnju organskih zagađujućih materija Fenton procesima pri rasponu vrednosti pH od 3,0 do 9,0 [255-257].

Za razliku od gvožđa, upotreba bakra u Fenton-sličnim reakcijama aktivna je u širem opsegu vrednosti pH u odnosu na sistem $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (kisela sredina). Fenton slične reakcije u kojima se koristi bakar, najefikasnije formiraju hidroksil-radikale za razgradnju organskih zagađujućih materija u slabo baznoj i neutralnoj sredini [258,259]. U poređenju sa upotrebom jona gvožđa u Fenton procesima, u neutralnoj i slabo baznoj sredini, dominantno je prisustvo heksaakva kompleksa ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), hidroksida $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i oksida CuO koji mogu učestvovati u Fenton procesima [260], a u jako kiseloj ili baznoj sredini, dolazi do taloženja [261]. Prednost upotrebe bakra u Fenton procesima jeste ta što nastali kompleksi bakra i organskih zagađujućih materija ne blokiraju dalju razgradnju. Nedostaci procesa u prisustvu bakra jesu visoka zavisnost od rastvorenog kiseonika koji je potreban za oksidaciju Cu^{2+} jona koji ne mogu stupiti u reakciju sa H_2O_2 [244]. Takođe u poređenju sa $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, Cu^{2+} katalizator zahteva veću količinu vodonik-peroksida da kompenzuje kompetitivno „hvatanje” hidroksil-radikala rastvorenim kiseonikom, što povećava cenu samog tretmana, ali i povećava rizik „hvatanja” od samog vodonik-peroksida [262].

U poređenju sa bakrom, mangan ima više oksidacionih stanja u opsegu od 0 do +7. Manganatni (Mn^{6+}) i permanganatni oblici (Mn^{7+}) su jako stabilni u prirodi, ali su samo oblici sa oksidacionim stanjima od +2 do +4 katalitički značajni. Pri vrednostima pH vodenog rastvora nižim od $\text{pH} \leq 4$, moguće je pronaći oblike Mn^{2+} i Mn^{4+} [263]. Mangan se kao katalizator u Fenton-sličnim reakcijama može upotrebiti pri 3,5–7,0 opsegu vrednosti pH jer se lako odigravaju oksidoredukcione reakcije Mn^{2+} i Mn^{4+} jona [244,264]. Pored visoke efikasnosti procesa u slabo kiseloj i neutralnoj sredini, prednost upotrebe mangana predstavlja i selektivno formiranje jona i velika rasprostranjenost ruda koje mogu biti upotrebljene kao izvor jona.

Među prelaznim metalima koji se mogu naći u rudama platine, rutenijum je jedini koji može aktivirati molekule vodonik-peroksida u Fenton-sličnim reakcijama. Rutenijum može imati oksidaciona stanja od -2 do +8, ali su najviše rasprostranjeni u oblicima Ru^{2+} , Ru^{3+} i Ru^{4+} [265].

Katalizatori na bazi rutenijuma se mogu koristiti u opsegu vrednosti pH rastvora od 4 do 9, a najveća efikasnost je oko pH = 8 zbog upotrebe redoks para Ru³⁺/Ru²⁺ [E^0 (Ru³⁺/Ru²⁺) = 1,29 V] [266]. Pored visoke efikasnosti u alkalnoj sredini, katalizatori na bazi rutenijuma se ne troše i mogu se lako reciklirati, što je posebno značajno usled vrlo visoke cene katalizatora [244].

2.11. Materijali koji se mogu koristiti kao adsorbenti i/ili katalizatori u heterogenim višim oksidacionim procesima (AOPs)

Materijali koji imaju svojstvo jonske izmene ili imaju u svojoj kristalnoj rešetki dostupne jone gvožđa, mogu se iskoristiti u heterogenim Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton reakcijama. Takvi materijali mogu biti sačinjeni od nanočestica (nanogline, nanokatalizatori, nanoklasteri, nanokompoziti) u čiji sastav ulaze TiO₂ [267], paladijum, Fe₂O₄ [268] i cerijum-oksidi [269]. Novija istraživanja su pokazala da se za tretman otpadnih voda primenom viših oksidacionih procesa mogu koristiti katalizatori sačinjeni od više materijala kao što su Co_xFe_{3-x}O₄, CoFe₂O₄ i BiAg_xO_y [270].

Prema ispitivanjima istraživačke grupe kojom rukovodi *Beti (Bethi)* [270] nanočestice koje se mogu upotrebiti u ovim reakcijama mogu se podeliti na dendritične polimere (*Dendritic polymers*), metal/metal oksid nanočestice i zeolite. Dendrimeri predstavljaju nasumične hiper-razgranate polimere, uglavnom makromolekule sferičnog oblika sastavljenih gusto zbijenim porama sa terminalnim grupama. Dendrimeri mogu biti proizvedeni u više različitih dimenzija (2-20 nm). Ovi materijali mogu otpuštati iz svoje rešetke metale u obliku jona koji se mogu koristiti u Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton reakcijama. Pored ovih svojstava, navedeni materijali se mogu koristiti kao adsorbenti i antibakterijska sredstva [270].

Alumosilikatni minerali, u čiju grupu spadaju i zeoliti, energetska stabilnost u svojoj kristalnoj rešetki obezbeđuju adsorbovanjem jona alkalnih, zemnoalkalnih metala ili vode koji se jonskom izmenom mogu zamenjivati. Na površini materijala sa velikim jono-izmenjivačkim kapacitetom lako se adsorbuje gvožđe koje se kasnije može otpustiti u reaktor u obliku Fe²⁺, a nakon reakcije iz kategorije viših oksidacionih procesa (Fenton, foto-Fenton, elektro-Fenton, fotolitička razgradnja i drugi) se mogu ponovo vezati i tako se ponovo upotrebiti. Postoje komercijalni katalizatori, AlFe-pilarni montmorilonit i Fe-ZSM-5 zeolit, i uspešno se koriste za razgradnju raznih organskih zagađujućih materija [271,272].

Prema novim istraživanjima neke vrste otpada se mogu modifikovati u oblike koji se mogu iskoristiti kao katalizatori u višim oksidacionim procesima. Primer katalizatora nastalih tretmanom otpada jesu ostaci biljaka [273], čvrste biomase voća [274] i leteći pepeo [275].

2.11.1. Čestice na bazi aluminijum-oksida koje se mogu koristiti kao adsorbenti i/ili katalizatori u heterogenim višim oksidacionim procesima

Aluminijum-oksidi se mogu pronaći u više različitih faza: alfa (α), beta (β), gama (γ), eta (η), či (χ), delta (δ) i kapa (κ) aluminijum-oksidi [276-280]. Čestice α-aluminijum-oksida izgledaju kao prah bele boje, imaju malu aktivnu površinu, otpornije su na visoke temperature i nemaju katalitička svojstva. Najčešće se koriste kao keramički materijali. β-Aluminijum-oksidi imaju heksagonalnu strukturu sa lamelarnom strukturom. Čestice γ-aluminijum-oksida su takođe nano aluminijum oksidi visoke čistoće, a takođe imaju veliku aktivnu površinu. Rešetke ovog tipa materijala su porozne i stabilne na visokim temperaturama. Modifikacijom strukture γ-aluminijum-oksida mogu se koristiti kao adsorbent i/ili katalizator [281]. Čestice η-Al₂O₃ imaju sličnu kristalnu strukturu kao γ-Al₂O₃ i veliku specifičnu površinu (2200 m² g⁻¹) zbog čega se mogu upotrebiti bez modifikacije kao adsorbenti ili kao katalizatori ukoliko se izvrše određene modifikacije [282]. Aluminijum-oksidi u fazi χ-Al₂O₃ predstavljaju metastabilan materijal heksagonalne kristalne strukture koji ima visoku

termalnu stabilnost i mogućnost vezivanja katjona metala zbog čega se može koristiti kao katalizator [283]. Struktura δ - Al_2O_3 je izučavana preko pedeset godina, a poslednja istraživanja su pokazala da u ovoj fazi postoji kompleksna struktura nastala unutrašnjim razvijanjem različitih politipova od tetraedarske do oktaedarske strukture [284]. Čestice κ - Al_2O_3 predstavljaju jednu od tranzicionih faza aluminijum-oksida koja ima poliedarsku kristalnu strukturu u kojoj kiseonik i aluminijum najčešće formiraju oktaedre i tetraedre [285].

Jedni od najzastupljenijih materijala na bazi aluminijum-oksida upotrebljavanih kao adsorbeniti i/ili katalizatori jesu Fe_2O_3 - α - Al_2O_3 i Fe_2O_3 - γ - Al_2O_3 . Usled različitih temperatura sinterovanja materijala nastaju dve različite smeše oksida. Na temperaturama višim od 1000 °C nastaje Fe_2O_3 - α - Al_2O_3 oblik dok na temperaturama od 500 do 800 °C nastaje smeša Fe_2O_3 - γ - Al_2O_3 [286,287]. *Mahapatra (Mahapatra) i saradnici* [287] su tokom ispitivanja adsorpcionih svojstava adsorbenata iz grupe aluminijum-oksida utvrdili da je Fe_2O_3 - γ - Al_2O_3 oblik efikasniji adsorbent od Fe_2O_3 - α - Al_2O_3 oblika aluminijum-oksida za uklanjanje Kongo crvene (C.I. direktno crvene 28) pri opsegu vrednosti pH rastvora od 3 do 7 [287]. U ovim ispitivanjima, promena vrednosti pH ne utiče negativno na Fe_2O_3 - γ - Al_2O_3 oblik, dok se kod Fe_2O_3 - α - Al_2O_3 oblika primećuje opadanje efikasnosti sa porastom vrednosti pH. Pozitivna strana ovog tipa adsorbenata jesu niska cena, široka dostupnost, stabilnost pri visokim temperaturama i veliki adsorpcioni kapacitet [287].

Materijali iz grupe aluminijum-oksida u formi katalizatora imaju široko upotrebu, ali se retko koriste kao katalizatori u Fenton procesima. Kao mogući katalizator iz grupe oksida metala može se koristiti $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. Neki oblici Al_2O_3 kao što je γ - Al_2O_3 jesu korisni kao katalizatori zbog dobrih kombinacija strukture i kiselo-baznih karakteristika, dok se svojstva mogu u nekoj meri poboljšati u zavisnosti od uslova pripreme [288]. Materijali upotrebljeni kao katalizatori, određenu količinu organskih zagađujućih materija adsorbuju na svojoj površini [289].

Mana katalizatora na bazi aluminijum-oksida jeste otežano sintetisanje katalizatora visoke čistoće. Iz ovog razloga istraživači pribegavaju upotrebi komercijalnih materijala na bazi aluminijum-oksida u Fenton procesima [290]. Katalitička aktivnost gvožđe(III)-oksida potpomognuta aluminijum-oksidom ispitivana u razgradnji azo boje C.I. reaktivno crno 5 [70,291]. U ovim ispitivanjima dokazana su dobra katalitička svojstva čak i pri neutralnoj vrednosti pH uz veću potrošnju vodonik-peroksida.

Mutuvel (Muthuvel) i Svaminatan (Swaminathan) su ispitivali upotrebu materijala na bazi aluminijum-oksida sa imobilisanim Fe^{3+} jonima kao katalizatora u procesu razgradnje azo boje C.I. kiselo ljubičasto 7 [292,293]. U svojim ispitivanjima, su skoro u potpunosti obezbojili rastvor u kiseloj sredini katalizatorom koji je na svojoj površini imao 25% jona gvožđa već nakon 60 minuta. Autori su takođe dokazali da je razgradnja boje efikasnija ozračivanjem reaktora sunčevom nego UV svetlošću [292].

U zavisnosti od pripreme Fe_2O_3 - γ - Al_2O_3 mogu se favorizovati svojstva adsorpcije ili desorpcija gvožđa iz rešetke u reakcionim sistem i učešće u Fenton reakcijama [288]. Ispitivanja uspešnosti postupaka reciklaže materijala, pokazala su da se može povratiti 98% nakon prve reciklaže, ali posle treće reciklaže katalitička aktivnost opada na 77% [290]. Upoređivanjem različitih prekursora, katalizator ferioksalat- Al_2O_3 pokazao se efikasnijim od ferinitrat- Al_2O_3 u foto-Fenton sistem [294]. U tabeli 2.6. su prikazani početni uslovi i efikasnost procesa u kojima su korišćeni materijali na bazi aluminijum-oksida kao adsorbenti ili katalizatori.

Tabela 2.6. Prikaz početnih uslova i efikasnosti procesa uklanjanja ili razgradnje zagađujućih materija u kojima su korišćeni materijali na bazi aluminijum-oksida kao adsorbenti ili katalizatori.

Jedinjenje	materijal	Vrsta procesa	Početni uslovi	efikasnost %	Literatura	
kongo crvena	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	adsorpcija	[KR] = 100 mg dm ⁻³ , [ads] = 10 g dm ⁻³ , $T = 80 \text{ min}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pH} = 7,0$	57	[287]	
	$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$		98			
metil oranž	$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ nano vlakna		[MO] = 20 mg dm ⁻³ , [ads]= 0.16 g dm ⁻³ , $t=70 \text{ min}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pH}= 5,5$	~90	[295]	
sibakron reaktivno žuta	Modifikovani imobilisani aluminijum-oksidi		[SRŽ]= 400 mg dm ⁻³ , [ads] = 20 g dm ⁻³ , $t=105 \text{ min}, T= 20 \text{ }^\circ\text{C}, \text{pH} = 7,0$	90	[88]	
reaktivno žuta i metil oranž	Mezoporozni aluminijum-oksidi		[boje] = 10 mg dm ⁻³ , [ads] = 0,6 g dm ⁻³ , $t=30 \text{ s}, T= 25 \text{ }^\circ\text{C}.$	50 (MO) 40 (RŽ)	[296]	
metil oranž i bromotimol plava			[boje] = 10 mg dm ⁻³ , [ads] = 0,6 g dm ⁻³ , $t=30 \text{ s}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}.$	70 (MO) 20 (BTP)		
metilensko plava			[boje] = 10 mg dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 348,8 mmol dm ⁻³	90		
metil oranž	Co(II)-Al ₂ O ₃		Adsorpcija/Foto-Fenton	[kat] = 15 g dm ⁻³ , $t=60 \text{ min}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}.$	79	[297]
C.I. reaktivno crno 5	Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃			[RB5] = 0,055 mmol dm ⁻³ , [H ₂ O ₂]=29,4 mmol dm ⁻³ , [NaClO ₄] = 5 mmol dm ⁻³ [kat] = 4 g dm ⁻³ , pH = 5,0 $t=50 \text{ min}, T = 30 \text{ }^\circ\text{C}.$	93	
Otpadne vode farmaceutске industrije	CoMnAl-CMO-Al ₂ O ₃		Fenton	[TOC] = 250 mg dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 9 g dm ⁻³ , [kat] = 30 g dm ⁻³ , pH = 7,12, $t= 240 \text{ min}.$	50	[299]
Benzen, toluen i ksilen	Fe-Al ₂ O ₃	[BTX]= 0,26 mmol dm ⁻³ , [kat]=2,3 g dm ⁻³ , [H ₂ O ₂] = 1,5 g dm ⁻³ , pH = 2,5 $t=10 \text{ min}.$		80	[289]	
oranž II	$\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	Fotokataliza	[OII] = 0,26 mmol dm ⁻³ , [kat] =0,5 g dm ⁻³ , pH=6,5 $t = 320 \text{ min}.$	40	[300]	

Kao katalizator mogu se koristiti i spinel-feriti, oksidi gvožđa sinterovani pri nižim temperaturama kojim se mogu dopirati čestice aluminijum-oksida. Ovi materijali su homogeni sa opštom hemijskom formulom AB₂O₄, a katjoni metala su pozicionirani u dve kristalografske strukture, tetraedarsku i oktaedarsku [301]. U svojim eksperimentima *Baldrijan (Baldrian) i saradnici* [302] su feritima različitih metala efikasno uklonili deset različitih boja iz vodenih rastvora.

3. Eksperimentalni deo

3.1. Materijali

1. C.I. Acid Blue 111, Hoechst A.G. (Nemačka)
2. C.I. Acid Violet, Hoechst A.G. (Nemačka)
3. NaCl, p.a., Zdravlje, Leskovac (Srbija)
4. Na₂SO₄, p.a., Centrohem (Srbija)
5. NaOH, p.a., Sigma-Aldrich (SAD)
6. H₂SO₄, p.a. Sigma-Aldrich (SAD)
7. Dietil-etar, p.a. Sigma-Aldrich (SAD)
8. 2-Propanol, p.a. Sigma-Aldrich (SAD)
9. MeOH, p. a. Thermo Scientific (SAD)
10. Na₂SO₄, Kemika (Hrvatska)
11. Dejonizovana voda, Milipore Waters Milli-Q (SAD)
12. FeSO₄ · 7H₂O, p.a., Kemika Zagreb Jug (Hrvatska)
13. H₂O₂, p.a. (30% v/v), Zorka pharma hemija, (Srbija)
14. KBr, p.a., Fisher Chemical (Ujedinjeno Kraljevstvo)
15. Al₂(OH)₅Cl · 2.5 H₂O, p.a. Clariant AG (Švajcarska)
16. FeCl₃·6H₂O, p.a. Sigma-Aldrich (SAD)
17. IrO_x-anoda, De Nora (5 cm²) (SAD)
18. Pt-anoda (5 cm²), Alfa Aesar (SAD)
19. Katoda (10 cm²) od nerđajućeg čelika (18Cr/8Ni) serije 304

3.2. Aparati i uređaji

1. PAR M273 potenciostat/galvanostat, Eg&g Princeton Applied Research (SAD)
2. UV/Vis spektrofotometar, Shimadzu 1800 (Japan)
3. Hanna pH Metar HI-2210 (Italija)
4. Magnetna mešalica, Heidolph (Nemačka)
5. Mini Spin®, Eppendorf (Nemačka)
6. FT-IR ATR spektrofotometar, Nicolet iS10, Thermo Scientific (SAD)
7. FT-IR spektrofotometar, Bomem MB-Serijske 100, Hartmann & Braun (Kanada)
8. Analizator ukupnog organskog ugljenika, ZellwegerLabTOC 2100 (SAD)
9. Jonski hromatograf, Dionex DX-30, Thermo Fisher Scientific (SAD)
10. Jonski hromatograf, Dionex DX-200, Thermo Fisher Scientific (SAD)
11. HPLC-MS, Thermo Fisher Scientific (SAD)
12. UV lampa, ultra vitalux® 300 W, UV-A: UV-B=13.6:3, Osram (SAD)
13. Rendgenski difraktometar za prah Ital Structure APD2000 X-ray diffractometer, GNR Optica (Italija)
14. FESEM MIRA3, TESCAN (Češka)
15. SEM-EDS Aztec JEOL JSM6460LV, JEOL (Japan)
16. Vodeno kupatilo SB-5 Maple scientific (Ujedinjeno Kraljevstvo).

3.3. Postupci

S obzirom da je cilj istraživanja doktorske disertacije kompleksan, jer obuhvata ispitivanje efikasnosti uklanjanja ili razgradnje antrahinonskih boja (AB111 i AV109) adsorpcijom, elektrohemijском oksidacijom i višim oksidacionim procesima, eksperimentalni rad se sastojao iz nekoliko delova.

U prvom delu zadatak je bio sinteza i karakterizacija čestica aluminijum-oksida dopiranih različitim masenim udelom gvožđe(III)-oksida dobijenih sol-gel metodom i termičkom obradom na različitim temperaturama. Nakon sinteze i karakterizacije, dobijene čestice su upotrebljene kao adsorbenti u ispitivanjima efikasnosti uklanjanja antrahinonskih boja adsorpcijom. U narednom delu eksperimentalnog rada ispitivana je efikasnost razgradnje molekula antrahinonskih boja direktnom i indirektnom elektrohemijском oksidacijom korišćenjem IrO_x anode. U poslednjem delu vršena su ispitivanja efikasnosti razgradnje antrahinonskih boja višim oksidacionim procesima (Fenton, foto-Fenton i elektroasistiranim-Fenton procesima). Tokom sva tri dela su optimizovani uslovi procesa, a svi eksperimenti su urađeni u triplikatu i kao rezultat je uzeta srednja vrednost.

3.3.1. Sinteza materijala i ispitivanje efikasnosti adsorpcije sintetisanim materijalom

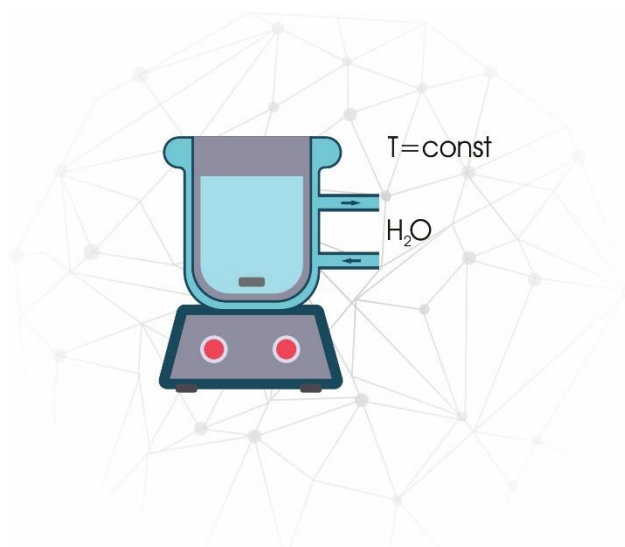
Sinteza čestica na bazi aluminijum-oksida dopiranih gvožđe-oksidom vršena je sol-gel metodom. Kao osnovni prekursor za dobijanje adsorbenata korišćen je aluminijum-hlorohidrat (Locron L; $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl} \cdot 2.5 \text{H}_2\text{O}$), dok je za dopiranje čestica aluminijum-oksida gvožđe(III)-oksidom kao prekursor upotrebljen $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Na početku, vodeni rastvor aluminijum-hlorohidrata i gvožđe(III)-hlorida-heksahidrata je uz zagrevanje i intenzivno mešanje preveden u oblik gela. Dobijeni gel je osušen i samleven u laboratorijskom mlinu. Sprašeni uzorak je 2 sata podvrgnut kalcinaciji na različitim temperaturama: 700, 800 i 900 °C u cilju formiranja kristalne strukture materijala. Adsorbenti dopirani gvožđe(III)-oksidom pripremani su dodatkom 4 mas. % soli gvožđa na prethodno navedenim temperaturama, dok je adsorbent dobijen dodavanjem 13 mas. % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kalcinisan na 800 °C. Vrednost pH nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) svih adsorbenata određivana je dodavanjem 0,1 g adsorbenta u 30 cm³ rastvora dejonizovane vode čija je pH vrednost podešavana dodavanjem 0,1 mol dm⁻³ rastvora natrijum-hidroksida ili hlorovodonične kiseline. Početne vrednosti pH rastvora bile su u opsegu od 2 do 10. Rastvori su mešani 24 h nakon čega je utvrđeno odstupanje od početnih pH vrednosti, na osnovu kojeg je utvrđena vrednost pH_{PZC} adsorbenta.

Eksperimenti ispitivanja efikasnosti adsorpcije antrahinonske boje AB111 i AV109 iz vodenih rastvora adsorbentima na bazi aluminijum-oksida dopirane gvožđe(III)-oksidom sinterovanih sol-gel metodom, vršeni su u staklenim reaktorima zapremine 100 cm³ uz konstantnu temperaturu i mešanje rastvora u reaktoru. U svim eksperimentima, podešavanje vrednosti pH vršeno je dodavanjem 0,1 mol dm⁻³ sumporne kiseline ili natrijum-hidroksida. U svim vodenim rastvorima upotrebljena je dejonizovana voda.

Uticaj vrednosti pH rastvora na adsorpciju boje ispitivan je u opsegu 3,0–6,8. Homogenizacija rastvora vršena je konstantnim mešanjem pomoću magnetne mešalice ($\omega = 750 \text{ min}^{-1}$). Tokom istraživanja, temperatura je održavana konstantnom pomoću protočnog vodenog kupatila Maple scientific SB-5, a uticaj temperature i određivanje termodinamičkih parametara vršeno je na 25 (293,15 K), 30 (303,15 K), 35 (308,15 K) i 45 °C (318,15 K).

Zbog upotrebe adsorbenta koji je u čvrstom agregatnom stanju, pre merenja su svi uzorci centrifugirani tri minuta na 12000 min⁻¹. Podešavanje i održavanje temperature tokom ispitivanja kinetike, uticaja temperature i određivanja termodinamičkih parametara vršeno je upotrebom

vodenog kupatila. Na slici 3.1. prikazana je postavka aparature za ispitivanje efikasnosti uklanjanja antrahinonskih boja adsorpcijom.

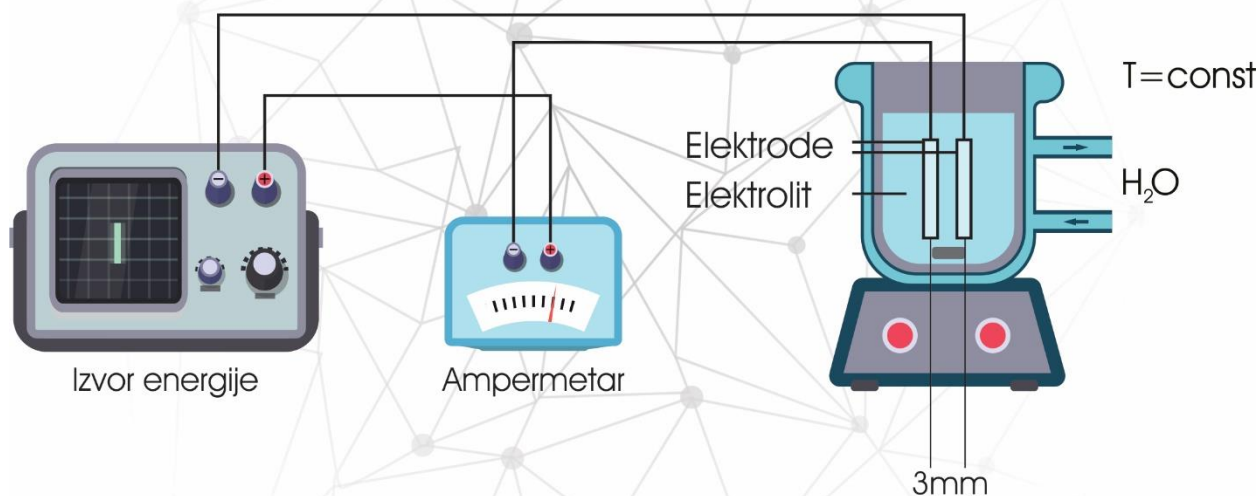


Slika 3.1. Šematski prikaz aparature za ispitivanje efikasnosti uklanjanja antrahinonskih boja adsorpcijom.

3.3.2. Elektrohemijska oksidacija

Efikasnost razgradnje antrahinonskih boja direktnom i indirektnom elektrohemijom ispitivana je u otvorenim reakcionim sistemima zapremine 200 cm^3 sačinjenim od boje ($C_{\text{boje}} = 0,084\text{ mmol dm}^{-3}$) i elektrolita rastvorenih u dejonizovanoj vodi. U reakcionim sistemima su uronjene katoda od nerđajućeg čelika i IrO_x anoda. Katoda, površine 10 cm^2 napravljena je od austenita legiranog 18Cr/8Ni nerđajućim čelikom serije 304. Obe elektrode su uronjene u reakcionim sistemima sa razmakom od 3 mm. Kao izvor struje prilikom ispitivanja efikasnosti elektrohemijske oksidacije i elektro-Fenton procesa korišćen je PAR M273 potencijostat/galvanostat.

U zavisnosti od tipa elektrohemijske oksidacije, kao elektrolit, upotrebljena je odgovarajuća neorganska so. Prilikom ispitivanja direktne elektrohemijske oksidacije, kao elektrolit korišćen je natrijum-sulfat, dok je u reakcijama indirektno elektrohemijske oksidacije upotrebljen natrijum-hlorid. Svi reakcionim sistemi su ispitivani na sobnoj temperaturi. Tokom eksperimenta, rastvori su mešani na magnetnoj mešalici različitim brzinom u zavisnosti od metode ($\omega_{\text{DEO}} = 800\text{ min}^{-1}$ i $\omega_{\text{IEO}} = 500\text{ min}^{-1}$). Uticaj pH vrednosti na kinetiku obezbojavanja rastvora ispitivan je pri vrednostima pH = 3, pH = 6,8 i pH = 12. Uzorci za ispitivanje kinetike procesa i analitička ispitivanja uzimani su u određenim vremenskim intervalima. Na slici 3.2. je prikazana postavka aparature za ispitivanje efikasnosti elektrohemijske oksidacije.



Slika 3.2. Šematski prikaz aparature za ispitivanje efikasnosti elektrohemijske oksidacije.

3.3.3. Fenton proces

Efikasnost razgradnje molekula boja Fenton procesima ispitivana je u reakcionim sistemima zapremine 100 cm^3 u potpunom mraku. U dejonizovanoj vodi na početku procesa, pored boje, rastvorena je određena količina $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i vodonik-peroksida. Pred samo dodavanje potrebne količine vodonik-peroksida, vršeno je podešavanje pH vrednosti sredine. Koncentracija boje u svim sistemima bila je $C_{\text{boja}} = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, dok je ispitivan uticaj početne koncentracije jona gvožđa (od $287,7$ do $863,1 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, Fe^{2+}), vodonik-peroksida (od $1,96$ do $6,86 \text{ mmol dm}^{-3}$, H_2O_2) i hlorida ($4,13$, $41,3$ i $82,6 \text{ mmol dm}^{-3}$, Cl^-). Uticaj početne vrednosti pH sistema ispitivan je u opsegu vrednosti pH $2,5$ – $4,0$. Svi eksperimenti vršeni su na sobnoj temperaturi ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) i mešanjem magnetnom mešalicom ($\omega = 500 \text{ min}^{-1}$).

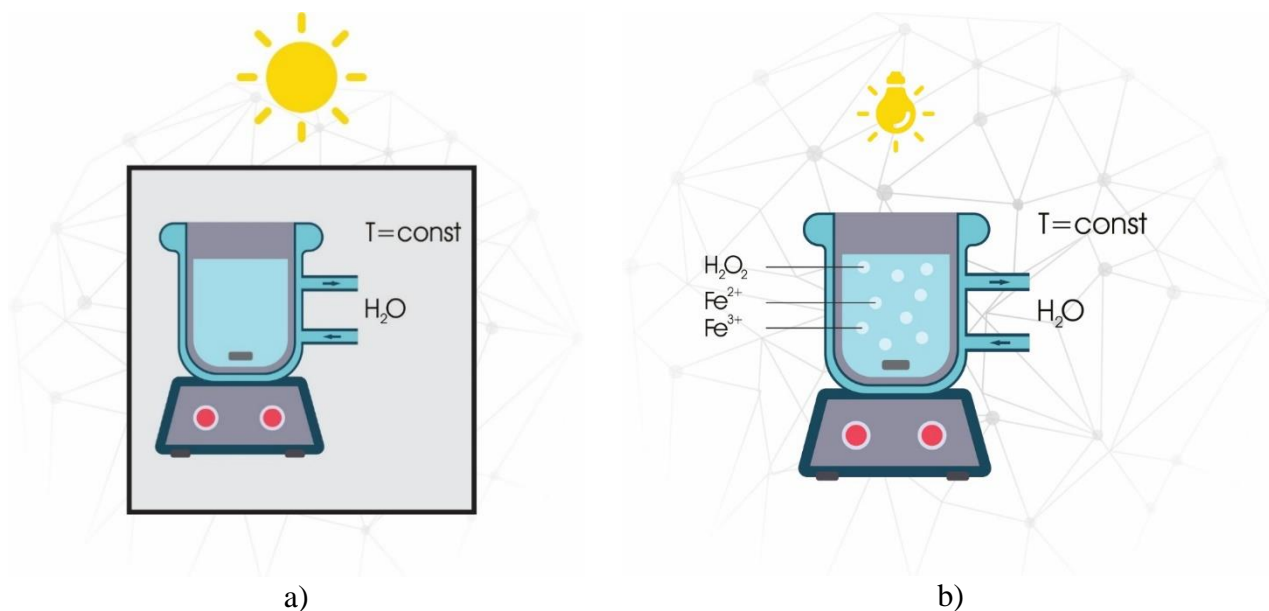
Uzorci za ispitivanje kinetike procesa i analitička ispitivanja uzimani su u određenim vremenskim intervalima. Na slici 3.3.a prikazana je postavka eksperimenta ispitivanja efikasnosti uklanjanja antrahinonskih boja Fenton procesom.

3.3.4. Foto-Fenton proces

Efikasnost razgradnje molekula boje foto-Fenton procesima ispitivana je u otvorenom reakcionom sistemu zapremine 100 cm^3 izolovanom od spoljne svetlosti, uz osvetljavanje UV lampom (Osram ultra vitalux® 300 W sa odnosom UV-A: UV-B=13,6:3) udaljenom 300 mm od staklenog reaktora. Svi rastvori su pripremani rastvaranjem boje, gvožđe(III)-sulfata-heptahidrata i vodonik-peroksida u dejonizovanoj vodi.

Koncentracija boje u svim rastvorima bila je $C_{boja} = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$ dok je ispitivan uticaj početne koncentracije jona gvožđa (od 287,7 do 863,1 $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{Fe}^{2+}$) i vodonik-peroksida (od 0,46 do 5,88 mmol dm^{-3} , H_2O_2) na efikasnost procesa. Uticaj početne vrednosti pH sistema ispitivan je u opsegu od 2,5 do 4,0. Svi eksperimenti vršeni su na sobnoj temperaturi ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$) i mešanjem magnetnom mešalicom ($\omega = 500 \text{ min}^{-1}$).

Uzorci za ispitivanje kinetike procesa i analitička ispitivanja uzimani su u određenim vremenskim intervalima. Na slici 3.3.b prikazana je aparatura za ispitivanje efikasnosti razgradnje boje foto-Fenton procesom.

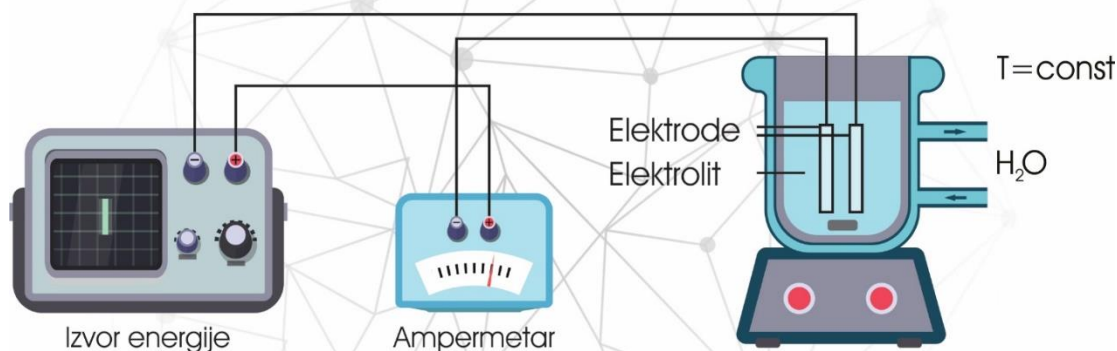


Slika 3.3. Prikaz postavke aparature za ispitivanje efikasnosti razgradnje antrahinonskih boja (a) Fenton i (b) foto-Fenton procesom.

3.3.5. Elektro-Fenton proces

Razgradnja antrahinonskih boja AB111 i AV109 111 elektroasistiranim-Fenton (u daljem tekstu elektro-Fenton) procesom je ispitivana u otvorenom sistemu zapremine 200 cm^3 u mraku. Koncentracija boje u svim sistemima bila je $C_{boje} = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$. Reakcioni sistem sadržao je rastvor boje, jone gvožđa (od 143,8 do 431,6 $\mu\text{mol dm}^{-3} \text{Fe}^{2+}$) i vodonik-peroksid (od 0,49 do 5,88 mmol dm^{-3} , H_2O_2). Tokom procesa ispitivan je uticaj koncentracije jona gvožđa kao i koncentracije vodonik-peroksida, vrednosti pH sredine, jačine struje, tipa anode i uticaj natrijum-sulfata na efikasnost procesa.

Tokom ispitivanja efikasnosti razgradnje boje AB111 upotrebljene su anoda izrađena od platine i IrO_x , dok je prilikom ispitivanja efikasnosti razgradnje boje AV109 upotrebljena IrO_x anoda. U svim sistemima je kao katoda korišćen materijal površine 10 cm^2 identičnih karakteristika kao u ispitivanju elektrohemijske oksidacije. Obe elektrode su uronjene u reakcioni sistem sa razmakom od 3 mm. Kao izvor struje prilikom ispitivanja efikasnosti elektrohemijske oksidacije i elektro-Fenton procesa korišćen je PAR M273 potenciostat/galvanostat. Svi eksperimenti su vršeni na sobnoj temperaturi ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$), u mraku i pri mešanju na magnetnoj mešalici ($\omega = 500 \text{ min}^{-1}$). Uzorci za ispitivanje kinetike razgradnje boja elektro-Fenton procesom i analitička ispitivanja uzimani su u određenim vremenskim intervalima. Na slici 3.4. prikazana je aparatura korišćena za ispitivanje efikasnosti razgradnje antrahinonskih boja upotrebom elektro-Fenton procesa.



Slika 3.4. Prikaz aparature za ispitivanje razgradnje antrahinonskih boja elektro-Fenton procesom.

3.4. Analitičke metode

Ispitivanje struktura sinterovanih čestica vršeno je rendgenskom difrakcionom analizom upotrebom uređaja Ital Structure APD2000 sa Bragg-Brentano geometrijom upotrebom $\text{CuK}\alpha$ zračenja ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) i modom skeniranja (raspon: $20\text{--}75^\circ 2\theta$, korak: $0,50 \text{ s}$, $0,02^\circ$).

Morfologija i elementarni sastav materijala ispitan je skenirajućom elektronskom mikroskopijom sa energo disperzionom spektroskopijom, uređajem SEM-EDS Aztec JEOL JSM6460LV. Sve SEM analize su vršene pri opsegu napona od 15 do 25 kV.

Utvrđivanje početne strukture adsorbenata i katalizatora i njene promene nakon upotrebe vršeno je FT-IR analizom, FT-IR spektrometrom Nicolet iS10 (Thermo Scientific) sa modom smanjenja totalne refleksije sa rezolucijom spektara od 4 cm^{-1} . Upravljanje FT-IR spektrometrom vršeno je OMNIC softverom, a spektri su snimani u opsegu talasnih dužina $4000 \text{ cm}^{-1}\text{--}500 \text{ cm}^{-1}$.

Efikasnost uklanjanja antrahinonskih boja adsorpcijom i obezbojavanja rastvora boje elektrohemijском oksidacijom ili višim oksidacionim procesima praćena je promenom koncentracije organske zagađujuće materije pomoću UV-Vis Shimadzu 1800 spektrofotometra u opsegu od 200 do 800 nm. Određivanje koncentracije boje vršeno je pomoću kalibracione prave dobijene određivanjem linearne zavisnosti vrednosti apsorbance od početne koncentracije boje. U slučaju boja AB111 i AV109 apsorpcioni maksimum je na 634 i 590 nm^{-1} talasne dužine, redom. Promena vrednosti ukupnog organskog ugljenika tokom ispitivanja efikasnosti elektrohemijske oksidacije i viših oksidacionih procesa praćena je uređajem Zellweger LabTOC 2100 koji koristi visoko-temperaturno sagorevanje praćeno infracrvenom CO_2 detekcijom.

Za određivanje sadržaja jona u procesu razgradnje antrahinonskih boja, korišćeni su jonski hromatografi proizvođača Thermo Fisher Scientific Dionex DX-300 (pumpa: AGP-1/932011, konduktometrijski detektor: CDM-3/931529, autosempler: AS3500/092/01330, supresor: ASRS ULTRA 4 mm/16728, ćelija: TS-2/922614, kolone IonPac AG9-HC (50 mm × 4 mm) i AS9-HC (250 mm × 4 mm)) za analizu anjona i Dionex DX-200 (pumpa: CGP-2/894416, detektor: CDM-3/98010470V, autosampler: AS3000/096/006330-5, supresor: CSRS ULTRA II 4mm/061562) za analizu katjona. Uzorci su filtrirani kroz špric filter veličine pora 0,22 μm i analizirani po metodi ISO 10304-1:2007 na anjone i po metodi ISO 14911:1998 na katjone, a rezultati su obrađeni Peaknet softverskim paketom. U toku analize detektovana su tri proizvoda razgradnje sa retencionim vremenima 3,78 min, 4,25 min i 22,61 min, redom, koja pripadaju acetatima, formijatima i oksalatima.

Infracrveni spektri pre i nakon tretmana razgradnje boje elektrohemijском oksidacijom snimljeni su Bomem MB-Serije 100 FT-IR spektrofotometrom, a nakon tretmana razgradnje boje Višim oksidacionim procesima infracrveni spektri su snimljeni Nicolet iS10 FT-IR ATR spektrofotometrom. Uzorci su bili pripremljeni ekstrakcijom rastvora dietil-etrom, a ostatak vode je uklonjen dodatkom natrijum-sulfata i dekantovanjem. Od dobijenog suvog ostatka uz dodatak KBr formirane su pločice kroz koje je propuštан zrak svetlosti.

Dalja karakterizacija proizvoda razgradnje izvršena je HPLC-MS analizom. Pre HPLC-MS analize svi uzorci su filtrirani Sartorius 0,20 μm filterima za pripremu uzoraka. U analizama je upotrebljen HPLC-MS proizvođača Thermo Fisher Scientific koji poseduje sledeće karakteristike: pumpa (Surveyor), LTQ XL maseni spektrometar (Thermo Scientific), softverski paket Xcalibur (verzija 2.1.), kolona Zorbax Eclipse[®] XDB-C18, 75 × 4,6 mm × 3,5 μm (Agilent Technologies) koja je upotrebljena za hromatografsko odvajanje. Analiza je izvedena upotrebom programa: 0-5 min 50% MeOH-50% H₂O; 5-10 min 100% MeOH; 10-12,5 min 100% MeOH i 12,5-22 min 50% MeOH-50% H₂O. Zapremina injektovanog uzorka u HPLC-MS sistem jeste 10 mm⁻³. Analize su sprovedene u negativnim i pozitivnim elektrosprej (ESI) modovima. Pun maseni spektar snimljen je u rasponu 100–1000 m/z.

Ispitivanje fitotoksičnosti boje i proizvoda razgradnje boje Fenton i elektro-Fenton procesima vršeno je korišćenjem semena Mung pasulja (*Vigna mungo*). Odabrano je deset neoštećenih zrna pasulja identične veličine po sistemu, koja su postavljana u Petri šolje. Pre zalivanja, odabrano seme pasulja je tretirano 30 minuta natrijum-hipohloritom (0,5%). Zrna su zalivana šest dana, jednom dnevno sa 5 cm³ rastvora, i držana na sobnoj temperaturi. Za zalivanje su korišćeni dejonizovana voda (kontrola), početni rastvor boje i rastvori nakon Fenton i elektro-Fenton procesa.

Fitotoksičnost je izračunata prema jednačini 3.1 [40]:

$$\text{fitotoksičnost \%} = \frac{\text{dužina klice kontrole} - \text{dužina klice uzorka}}{\text{dužine klice kontrole}} \times 100 \quad (3.1)$$

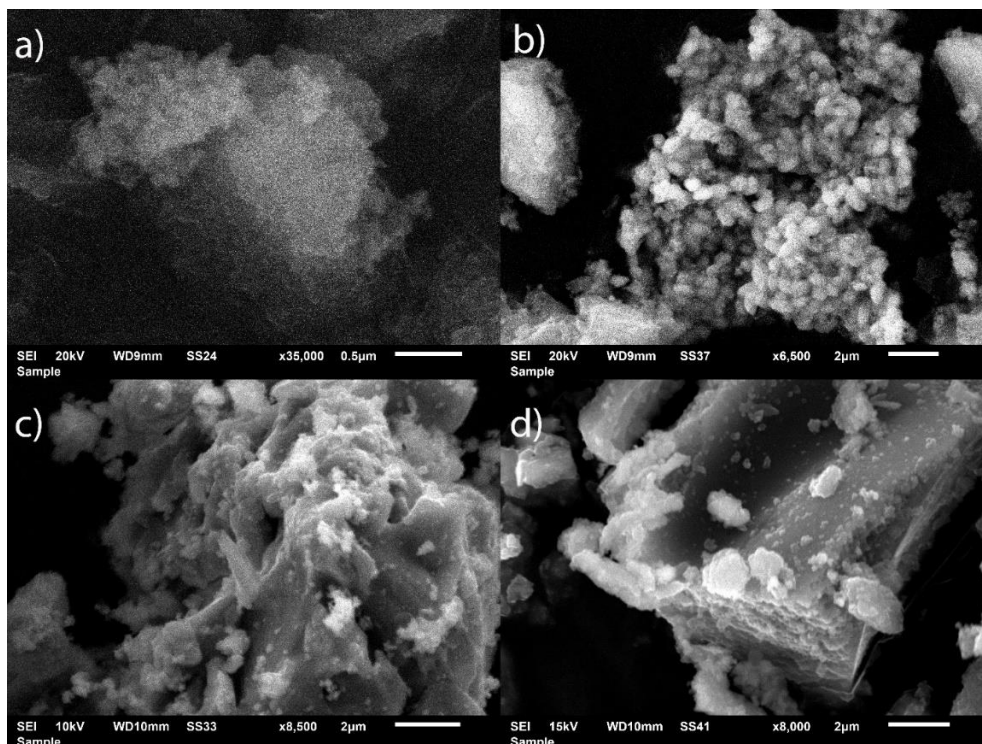
4. Rezultati i diskusija

4.1. Ispitivanje efikasnosti adsorpcije antrahinonskih boja AB111 i AV109 sintetisanim česticama aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom

Određivanjem pseudo-binarnog faznog dijagrama stanja u kojima su fazne komponente aluminijum(III)-oksid i gvožđe(III)-oksid na vazduhu dokazano je da se pri nižim temperaturama i masenim udelom gvožđe(III)-oksida manjim od 15% ne formira hematit već se može očekivati korund u kome je oksid gvožđa rastvoren [303]. Osnovna ideja prilikom sintetisanja materijala upotrebljenih za uklanjanje molekula boja adsorpcijom bila je da čestice adsorbenta ne poseduju osobnost hematita i da se joni gvožđa u potpunosti rastvore u aluminijum-oksidu i snize temperaturu fazne transformacije. Takođe, sekundarni cilj sintetisanja ovih materijala jeste moguće učestvovanje rastvorenog gvožđe(III)-oksida u katalitičkom razlaganju organskih zagađujućih materija.

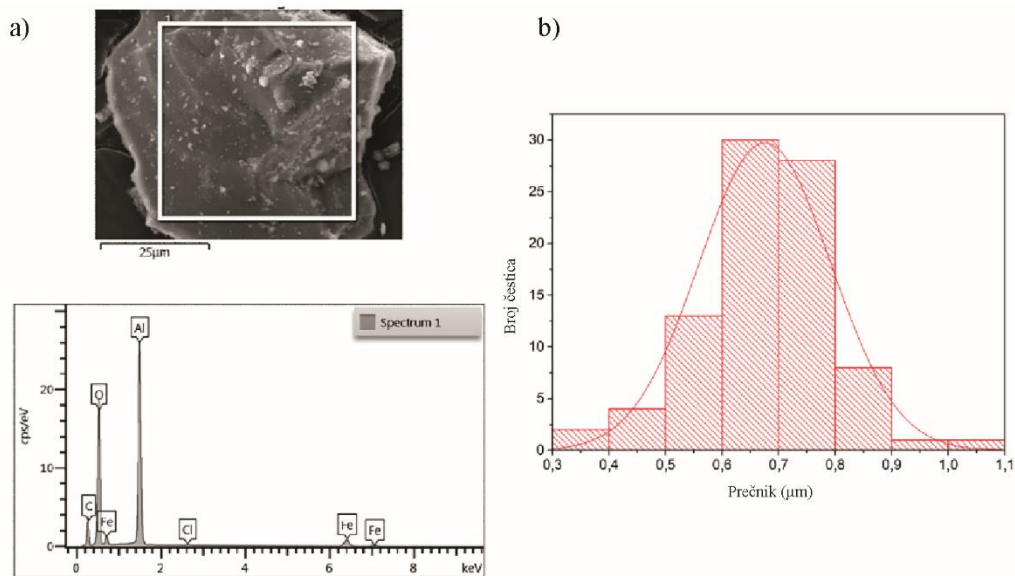
4.1.1. Karakterizacija sintetisanih čestica adsorbenata na bazi aluminijum-oksida

Karakterizacija sinterovanih adsorbenata upotrebljenih za uklanjanje antrahinonskih boja AB111 i AV109 obuhvata određivanje morfologije i elementarne strukture čestica SEM analizom i energo-disperzionom spektroskopijom. Karakterizacija adsorbenata vršena je ispitivanjem morfologije i strukture adsorbenata. Na slici 4.1. su prikazane fotografije dobijene SEM analizom uzoraka čestica na bazi aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom sinterovanih na 700, 800 i 900 °C.

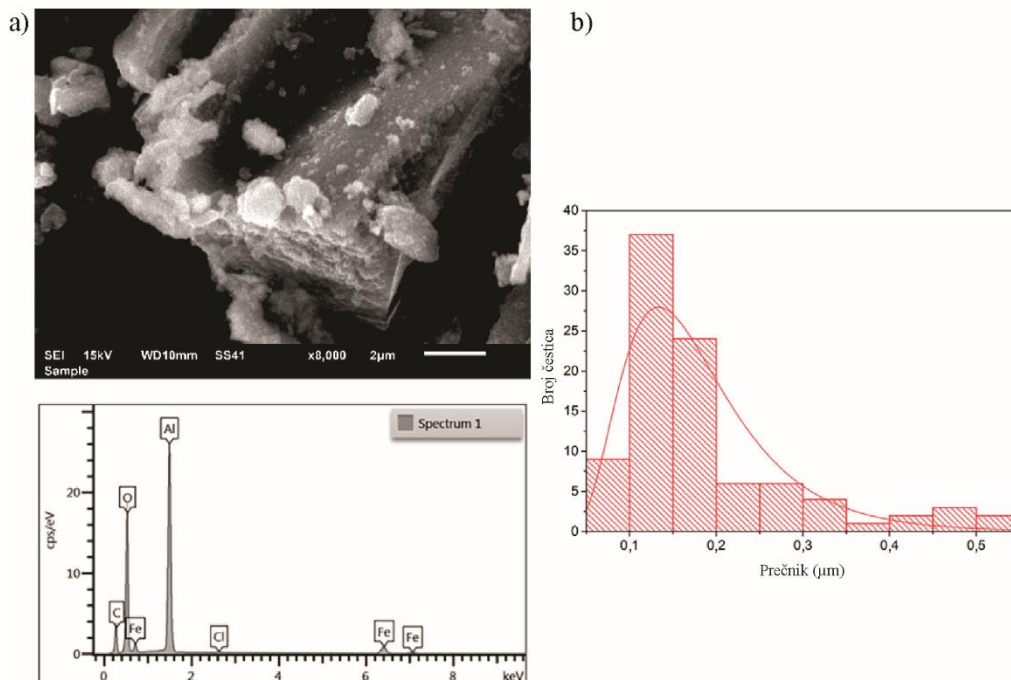


Slika 4.1. SEM fotografije čestica na bazi aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom sinterovanih na (a) 700 °C – 4 mas. % Fe₂O₃, (b) 800 °C – 4 mas. % Fe₂O₃, (c) 900 °C – 4 mas. % Fe₂O₃ i (d) 800 °C – 13 mas. % Fe₂O₃.

Rezultati SEM-EDS analize uzorka čestica aluminijum-oksida dopiranih sa 4 i 13 mas. % gvožđe(III)-oksida sinterovanih na 800 °C prikazani su na slikama 4.2. i 4.3.



Slika 4.2. a) SEM fotografija i spektar dobijen energo disperzionom spektroskopijom čestica aluminijum-oksida dopiranih sa 4 mas. % gvožđe(III)-oksida sinterovanih na 800 °C i b) raspodela veličina čestica aluminijum-oksida.



Slika 4.3. a) SEM fotografija i spektar dobijen energo disperzionom spektroskopijom čestica aluminijum-oksida dopiranih sa 13 mas. % gvožđe(III)-oksida sinterovanih na 800 °C i b) raspodela veličina čestica aluminijum-oksida.

Prema prikazanim rezultatima semikvantitativne EDS analize označenih oblasti SEM fotografija uzorka čestica aluminijum-oksida dopiranih sa 4 mas. % gvožđe(III)-oksida utvrđeno je prisustvo aluminijuma (56,52 mas. %), kiseonika (37,90 mas. %), gvožđa (4,63 mas. %) i hlora (0,95 mas. %). U uzorku čestica na bazi aluminijum-oksida dopiranih sa 13 mas. % Fe_2O_3 (slika 4.3.), utvrđeno je prisustvo istih elemenata kao u prethodnom uzorku sa sledećim masenim odnosom: aluminijum (46,07 mas. %), kiseonik (44,12 mas. %), gvožđe (9,44 mas. %), hlor (0,23 mas. %). Prisustvo aluminijuma, kiseonika i gvožđa odgovaraju rezultatima dobijenim XRD

analizom, dok prisustvo hlora ukazuje na postojanje nečistoća preostalih od prekursora korišćenih tokom dobijanja adsorbenata sol-gel metodom. Na osnovu dobijenih vrednosti masenog udela gvožđa, može se zaključiti da je u prvom uzorku (slika 4.2.) prisutno 4,01 mas. %, a u drugom (slika 4.3.) 13,05 mas. % gvožđe(III)-oksida. Dobijeni rezultati su potvrđeni rezultatima XRD analize, gde se u prvom uzorku primećuje slabije prisustvo hematita jer u uzorku preovlađuje prisustvo aluminijum-oksida u odnosu na kristalnu strukturu. Prema teorijskom proračunu iz faznog dijagrama, odgovarajuće molske frakcije gvožđe(III)-oksida u sistemima su 3,69 i 8,7 mas %. U poređenju sa izračunatim faznim dijagramom sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$, koncentracija 3,69 mas % gvožđa odgovara strukturi u kojoj je hematit rastvoren u aluminijum-oksidu i stoga je struktura aluminijum-oksida dominantna, a prisustvo hematita je primetno manje. Uloga prisutnog hematita doprinosi lakšem formiranju strukture korunda u sistemu. S druge strane, više koncentracije Fe_2O_3 odgovaraju području dve faze u faznom dijagramu gde su hematit i aluminijum-oxid prisutni odvojeno. U uzorku u kome teorijski ima 8,7 mas % Fe_2O_3 prisustvo hematita je očigledno [304]. Navedene tvrdnje potvrđuje i XRD analiza.

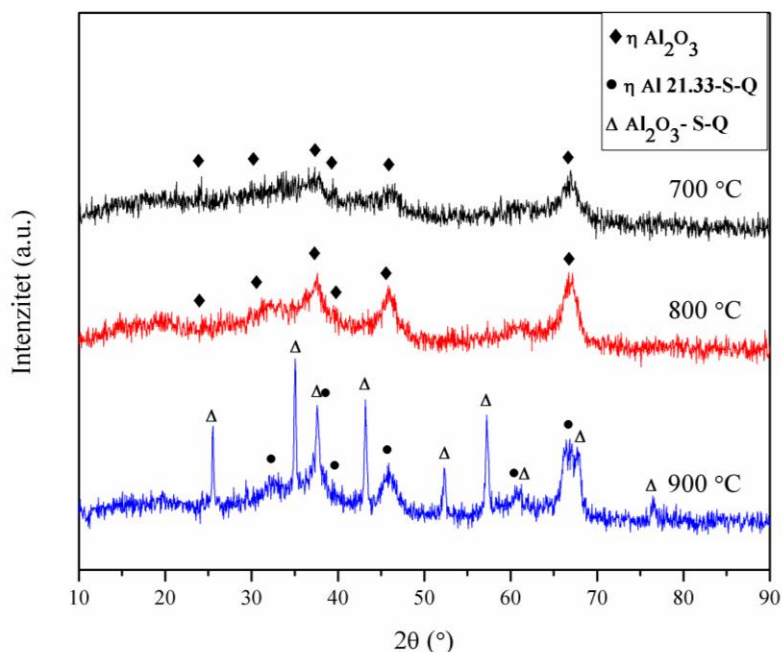
Primenom softvera za analizu slike, određena je raspodela veličina čestica adsorbenata na SEM fotografijama. Upotrebom softvera, određeni su prečnici jasno vidljivih čestica. Analizom SEM fotografija, primećuju se i veće, aglomerisane, čestice koje se tokom adsorpcije odvajaju na samostalne čestice adsorbenta. Čestice na bazi aluminijum-oksida koje su dopirane sa 4 mas. % gvožđe(III)-oksida i sinterovane na 800 °C su prečnika 0,5–0,7 μm , dok su prečnici čestica adsorbenata na bazi aluminijum-oksida dopiranih sa 13 mas. % gvožđe(III)-oksida i uglavnom u opsegu 0,1–0,2 μm .

Vrednosti pH nultog naelektrisanja (pH_{PZC}) svih upotrebljenih adsorbenata prikazani su u tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Vrednosti pH_{PZC} upotrebljenih adsorbenata

Adsorbent	pH_{PZC}
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (4 mas %) 700 °C	5,87
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (4 mas %) 800 °C	5,82
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (4 mas %) 900 °C	6,36
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (13 mas %) 800 °C	5,85

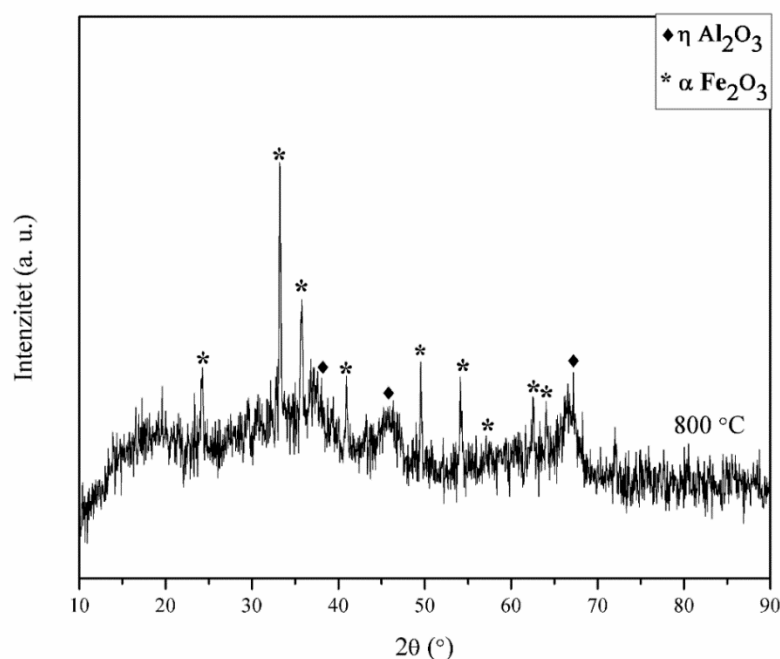
U cilju određivanja kristalografske strukture, uzorci adsorbenata na bazi aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom sinterovanih na različitim temperaturama (700, 800 i 900 °C) podvrgnuti su XRD analizi. Na slici 4.4. prikazani su XRD difraktogrami i karakteristične faze za čestice adsorbenata na bazi aluminijum-oksida dopiranih sa 4 mas. % Fe_2O_3 .



Slika 4.4. XRD difraktogram sintetisanih čestica na bazi aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (sa dodatkom 4 mas. % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nakon sinterovanja na različitim temperaturama.

Analizom prikazanih XRD difraktograma, primećuje se da dominantna struktura u česticama na bazi aluminijum-oksida dopiranih sa 4 mas. % Fe_2O_3 i sinterovanim na 700 i 800 °C jeste $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF-1 77-0396), dok se kod čestica sinterovanih na 900 °C primećuju dominantne faze $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF- 1 80-0955) i Al_2O_3 (PDF-1 75-1862). XRD difraktogrami pokazuju da se dodatkom 4 mas. % gvožđe(III)-hlorida kao prekursora transformacija aluminijum-oksida u obliku korunda vrši na nižoj temperaturi.

Na narednoj slici (slika 4.5.) prikazan je difraktogram čestica aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom dobijenih dodavanjem 13 mas. % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sinterovanih na 800 °C.



Slika 4.5. XRD difraktogram sintetisanih čestica na bazi aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (sa dodatkom 13 mas. % $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) nakon sinterovanja na 800 °C.

XRD difraktogram prikazan na slici 4.5. pokazuje da se dodavanjem 13 mas. % oksida gvožđa česticama aluminijum-oksida u eksperimentima inicira nastanak čestica adsorbenta u kojima se hematit pojavljuje kao posebna struktura. Dakle, u uzorku sa više dodatog prekursora gvožđe(III)-hlorida heksahidrata i sinterovanog na 800 °C očigledno dominira struktura α -hematita (PDF-164-0307), dok je aluminijum-oksid vidljiv samo kao η -oblik (PDF-177-0396). Prema dobijenim rezultatima XRD analize uzorka, navedeni materijal dopiran sa 13 mas. % oksida gvožđa ima strukturu od koje se mogu očekivati dobra katalitička i adsorpciona svojstva i visoka efikasnost obezbojavanja rastvora [287,305].

4.1.2. Ispitivanje kinetike adsorpcije AB111

Efikasnost uklanjanja zagađujućih materija iz vodenih rastvora adsorpcijom zavisi od više faktora kao što su početna koncentracija adsorbenta, boje, pH rastvora i temperature. Određivanjem optimalnih početnih uslova, značajno se može doprineti povećanju efikasnosti tretmana otpadnih voda. U nastavku su prikazani rezultati ispitivanja uticaja navedenih faktora na efikasnost adsorpcije.

Tokom ispitivanja kinetike adsorpcije molekula boje iz vodenih rastvora, određeno je poklapanje eksperimentalnih podataka sa kinetičkim modelima pseudo-prvog reda, pseudo-drugog reda i unutarčestične difuzije. Prenos procesa iz laboratorijskih uslova u pogon predstavlja kompleksan proces koji zahteva sagledavanje kinetike procesa i fenomena prenosa. U tu svrhu, vrši se ispitivanje vezivanja adsorbata za adsorbent tokom vremena na određenoj temperaturi. Najčešće korišćeni modeli za modelovanje eksperimentalnih podataka pri vezivanju boja iz vodenih rastvora za adsorbent su kinetički modeli pseudo-prvog (Lagergrenov (Lagergren)) pseudo-drugog reda i unutarčestične difuzije [79,306]. Kinetički model pseudo-prvog reda se može prikazati jednačinom 4.1 [306]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4.1)$$

gde su:

- q_e – ravnotežna količina adsorbovanih čestica boje na adsorbentu,
- q_t – količina adsorbovanih čestica boje na adsorbentu u određenom vremenskom trenutku t ,
- k_1 – Lagergrenova konstanta brzine reakcije prvog reda.

Integraljenjem prethodne jednačine u granicama $t=0$ do $t=t$ i od $q=0$ do $q=q_e$ i prevođenjem u linearan oblik koji je pogodan za primenu na eksperimentalnim podacima, dobija se sledeća jednačina 4.2:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,3030} t \quad (4.2)$$

Ukoliko je eksperimentalna zavisnost $\log(q_e - q_t)$ od t linearna, može se govoriti o primenljivosti ovog modela. Vrednosti q_e i k_1 se mogu dobiti kao odsečak i nagib odgovarajuće prave linije.

Kinetički model pseudo-drugog reda može se prikazati jednačinom 4.3 [306,307]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4.3)$$

gde je k_2 – konstanta brzine drugog reda.

Integraljenjem prethodne jednačine u granicama: $t = 0$ do $t = t$ i $q = 0$ do $q = q_e$ i prevođenjem u linearan oblik, dobija se jednačina 4.4:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4.4)$$

Kao i u slučaju Lagergrenovog modela, ovde se vrednosti q_e i k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) mogu odrediti iz odsečaka i nagiba linearne funkcije zavisnosti t/q_t i t .

Kinetički model unutarčestične difuzije opisuje višestepeni mehanizam adsorpcije i može se prikazati jednačinom 4.5 [79]:

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (4.5)$$

gde je k_{dif} konstanta unutarčestične difuzije ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{1/2}$), a vrednost C predstavlja odsečak (mg g^{-1}) koji opisuje debljinu graničnog sloja.

Pored kinetike procesa, bitna je i vrednost efikasnosti uklanjanja ili razgradnje štetne materije. Efikasnost procesa se može izračunati pomoću jednačine 4.6:

$$\text{Efikasnost procesa} = \frac{c_0 - c_t}{c_0} \cdot 100 \quad (4.6)$$

Rezultati ispitivanja kinetike adsorpcije antrahinonske boje iz vodenih rastvora pokazuje dobro poklapanje sa kinetičkim modelima pseudo-drugog reda (jednačina 4.4) i unutarčestične difuzije (jednačina 4.5). U tabeli 4.2. su prikazani kinetički parametri dobijeni upotrebom kinetičkih modela za opisivanje kinetike adsorpcije boja.

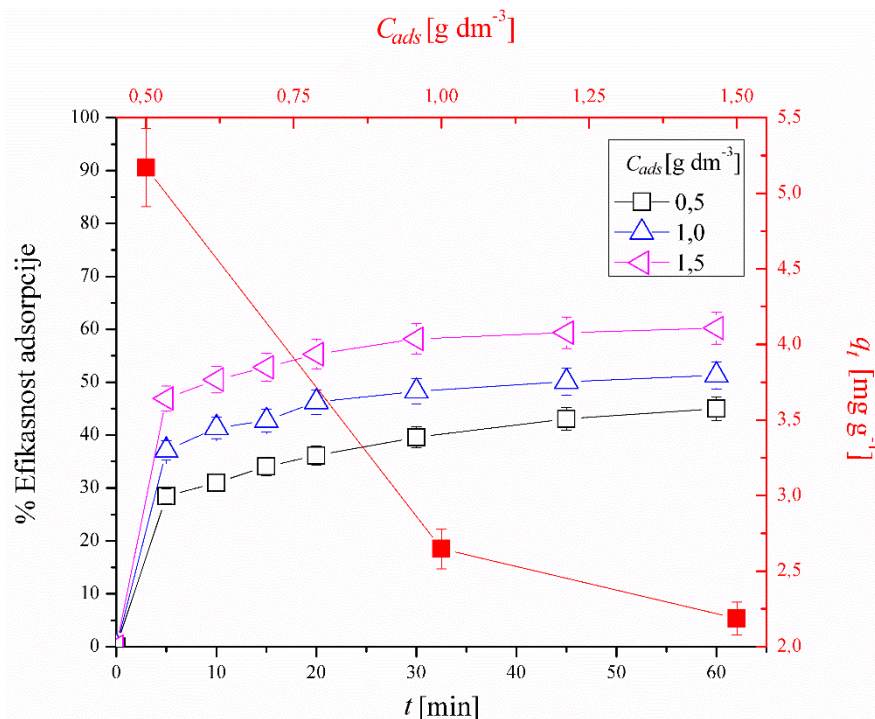
Tabela 4.2. Kinetički parametri adsorpcije boje AB111 dobijeni upotrebom jednačina pseudo-prvog, pseudo-drugog i kinetičkog modela unutarčestične difuzije

[Adsorbent] g dm ⁻³	[AB111] mg dm ⁻³	pH	Pseudo-prvi red			Pseudo-drugi red			Unutarčestična difuzija					
			q _e mg dm ⁻³	k ₁ min ⁻¹	R ²	q _e mg dm ⁻³	k ₂ g mg ⁻¹ min ⁻¹	R ²	k ₁	C ₁	R ²	k ₂	C ₂	R ²
0,5			2,58	0,011	0,9627	15,89	0,009	0,9987	2,793	0,096	0,9871	0,581	9,726	0,9999
0,75			1,98	0,016	0,9787	11,29	0,034	0,9996	0,739	6,510	0,9868	0,217	9,184	0,9143
1,0	100		1,53	0,015	0,9818	8,62	0,059	0,9998	0,672	4,947	0,9936	0,142	7,288	0,9472
1,25			1,30	0,013	0,9949	7,09	0,079	0,9999	0,427	4,604	0,9985	0,113	6,046	0,9764
1,5		3	1,16	0,016	0,9802	5,97	0,126	1	0,350	4,087	0,9465	0,074	5,286	0,9359
		25	1,09	0,002	0,8852	2,31	0,260	0,9999	0,107	1,646	0,9837	0,039	1,959	0,9634
1,0		50	1,15	0,009	0,9472	4,56	0,160	0,9997	0,208	3,350	0,9699	0,069	3,943	0,9828
		75	1,26	0,010	0,9931	6,25	0,078	0,9997	0,337	4,077	0,9366	0,160	4,928	0,9998
	100		1,53	0,015	0,9818	8,62	0,059	0,9999	0,672	4,947	0,9936	0,142	7,288	0,9475
		2,5	1,45	0,013	0,9846	8,33	0,059	0,9998	0,552	5,091	0,9903	0,115	7,167	0,9943
		3,0	1,53	0,015	0,9818	8,62	0,060	0,9999	0,672	4,947	0,9936	0,142	7,288	0,9472
1,0	100	3,5	1,75	0,008	0,9940	6,58	0,018	0,9945	0,746	1,197	0,9909	0,449	2,440	0,9944
		4,0	0,85	0,008	0,9614	6,37	0,011	0,9903	0,740	0,228	0,9956	0,361	2,399	0,9415
		6,8	1,72	0,010	0,9887	4,92	0,010	0,9907	0,660	0,454	0,9559	0,351	1,014	0,9989

Na osnovu analize parametara kinetičkih modela pseudo-prvog i pseudo-drugog reda prikazanim u tabeli 4.2., utvrđeno je da eksperimentalni podaci pokazuju dobro poklapanje sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda sa visokom vrednosti korelacionog faktora ($R^2 > 0,99$). Kinetički parametri unutarčestične difuzije pokazuju da se adsorpcija boje odigrava u dva koraka. Tokom prvih 20 minuta, vrednost koeficijenta unutarčestične difuzije k_{dif1} je veća i odgovara adsorpciji na površini adsorbenta, a nakon toga se koeficijent unutarčestične difuzije smanjuje zbog odvijanja difuzije unutar pora. Vrednosti C_1 i C_2 pokazuju da prave ne presecaju u tački $X = 0$ i $Y = 0$, stoga, unutarčestična difuzija nije jedini mehanizam koji se odvija tokom uklanjanja boja adsorpcijom.

4.1.3. Uticaj početne koncentracije adsorbenta na efikasnost adsorpcije AB111

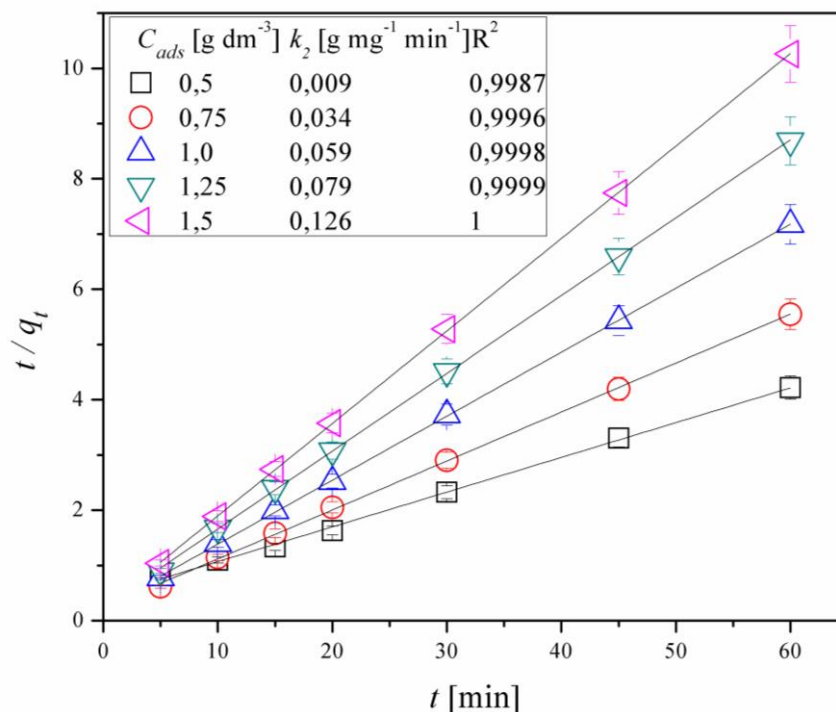
Uticaj početne koncentracije adsorbenta ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (4 mas. %) $800\text{ }^\circ\text{C}$) ispitivan je pri konstantnoj koncentraciji boje, temperaturi i vrednosti pH rastvora. Prilikom ispitivanja uticaja navedenog parametra, koncentracija ispitivanog adsorbenta bila je u opsegu $0,5\text{--}1,5\text{ g dm}^{-3}$. Na slici 4.6. je prikazana efikasnost uklanjanja boje ispitivanim adsorbentom za sisteme sa različitom koncentracijama adsorbenta (crno obojeni deo slike) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od početne koncentracije adsorbenta (crveno obojeni deo slike).



Slika 4.6. Efikasnost uklanjanja boje AB111 ispitivanim adsorbentom za sisteme sa različitim koncentracijama adsorbenta (crno obojeni deo slike) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od početne koncentracije adsorbenta (crveno obojeni deo slike).

Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 100\text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, $T = 293,15\text{ K}$.

Analizom rezultata prikazanih na slici 4.6., utvrđeno je da adsorpcioni kapacitet i uklanjanje boje zavise od početne koncentracije adsorbenta. Porastom koncentracije adsorbenta, smanjuje se adsorpcioni kapacitet dok procenat uklanjanja boje iz vodenog rastvora raste. U sistemu u kome je upotrebljena najmanja koncentracija adsorbenta ($0,5\text{ g dm}^{-3}$), dobijena vrednost adsorpcionog kapaciteta čestica na bazi aluminijum-oksida bila je $14,22\text{ mg g}^{-1}$ i nakon 60 minuta tretmana, uklonjeno je 73,9% boje iz vodenog rastvora. Suprotno od prethodno objašnjenog sistema sa najnižom koncentracijom adsorbenta, porastom početne koncentracije adsorbenta do $1,5\text{ g dm}^{-3}$, adsorpcioni kapacitet opada do $5,85\text{ mg g}^{-1}$ dok procenat uklanjanja boje raste do 88,3%. Na slici 4.7. su grafički prikazani eksperimentalni podaci dobijeni ispitivanjem kinetičkim modelima pseudo-drugog reda za adsorpciju AB111 različitim koncentracijama čestica $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (4 mas. %) $800\text{ }^\circ\text{C}$.

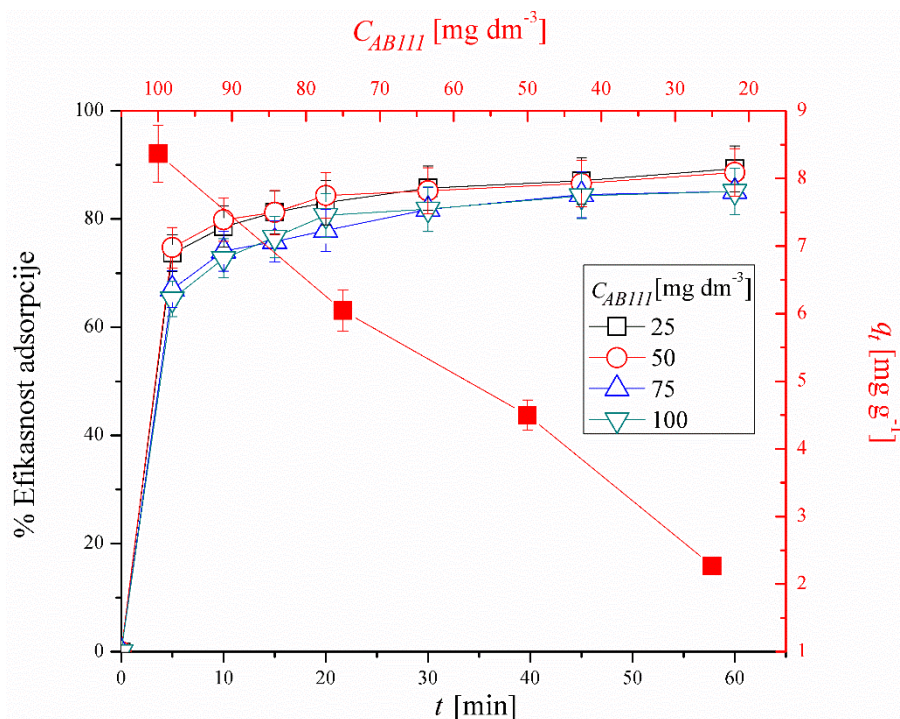


Slika 4.7. Kinetika adsorpcije pseudo-drugog reda za adsorpciju AB111 različitim koncentracijama $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (4 mas. %) 800 °C. Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, $T = 293,15 \text{ K}$.

Prema rezultatima prikazanim na slici 4.7., vrednost konstante brzine adsorpcije prati rast koncentracije adsorbenta. Sa porastom koncentracije adsorbenta od $0,5$ do $1,5 \text{ g dm}^{-3}$ raste i konstanta brzine adsorpcije od $0,009$ do $0,126 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Zavisnost adsorpcionog kapaciteta, efikasnosti i konstante brzine adsorpcije od količine upotrebljenog adsorbenta, može se objasniti time da se sa porastom količine upotrebljenog adsorbenta povećava i količina dostupnih sorpcionih mesta na površini materijala što omogućava viši procenat uklanjanja molekula boje. Sa aspekta isplativosti procesa, osnovna ideja ispitivanja jeste da se upotrebom minimalne količine adsorbenta smanji koncentracija zagađujuće materije na vrednosti niže od maksimalne dozvoljene koncentracije koja je definisana zakonima i propisima o zaštiti životne sredine [308].

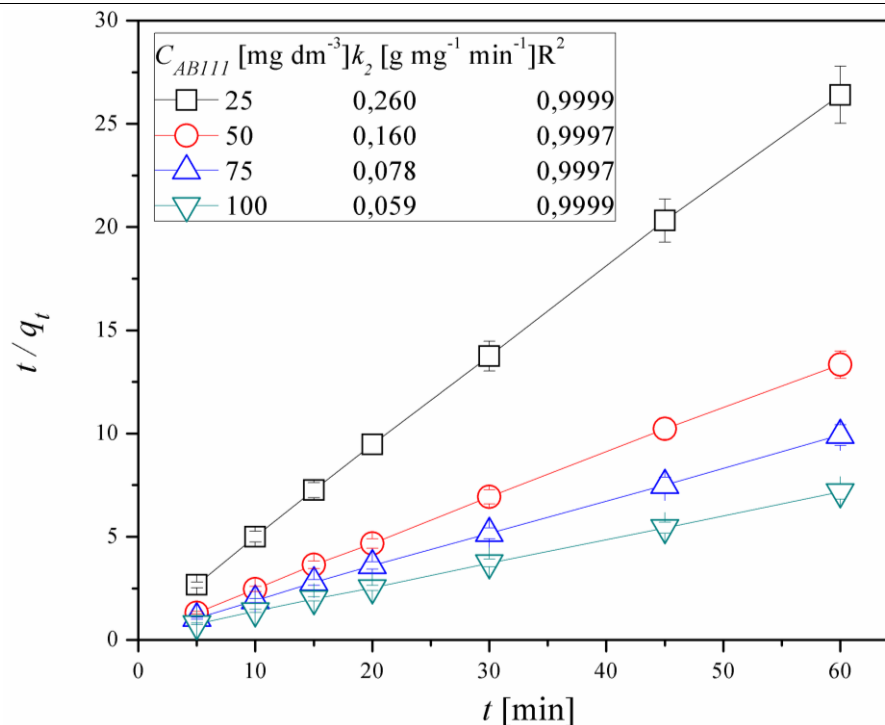
4.1.4. Uticaj početne koncentracije AB111 na efikasnost adsorpcije

Prema ranijim ispitivanjima, efikasnost procesa adsorpcije značajno zavisi od početne koncentracije boje [73,77,309]. Ova zavisnost se ogleda u neposrednoj vezi koncentracije boje i dostupnih sorpcionih mesta na površini adsorbenta [2]. Kao adsorbent tokom ispitivanja je upotrebljen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (4 mas. %) 800 °C. Uticaj navedenog parametra ispitivan je u opsegu koncentracije boje $25\text{--}100 \text{ mg dm}^{-3}$ pod identičnim uslovima. Na slici 4.8. je prikazana efikasnost uklanjanja AB111 sa vremenom adsorpcijom pri različitim početnim koncentracijama boje (crno obojeni deo slike) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od početne koncentracije boje.



Slika 4.8. Efikasnost uklanjanja AB111 sa vremenom adsorpcijom za sisteme sa različitim početnim koncentracijama boje (crno obojeni deo slike) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od početne koncentracije boje. Početni uslovi: $[ads] = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, $T = 293,15 \text{ K}$.

Prema rezultatima prikazanim na prethodnoj slici (slika 4.8.), može se zaključiti da porast koncentracije boje izaziva smanjenje efikasnosti adsorpcije, što može biti posledica zasićenja većeg broja dostupnih sorpcionih mesta. Takođe, povećanjem početne koncentracije boje izaziva se povećanje kapaciteta adsorbenta zbog lakšeg prenosa mase pri visokoj početnoj koncentraciji boje [310]. U sistemu sa početnom koncentracijom boje, 25 mg dm^{-3} , efikasnost adsorpcije je 89,2% nakon 60 minuta, a vrednost adsorpcionog kapaciteta je $2,27 \text{ mg g}^{-1}$. Povećanje početne koncentracije boje na 100 mg dm^{-3} smanjuje procenat uklonjene boje na 85,1%, ali je vrednost adsorpcionog kapaciteta porasla te je $q_t = 8,36 \text{ mg g}^{-1}$. Na slici 4.9. su grafički prikazani eksperimentalni podaci dobijeni ispitivanjem kinetičkim modelima pseudo-drugog reda za adsorpciju AB111 u sistemima sa različitim početnim koncentracijama boje.



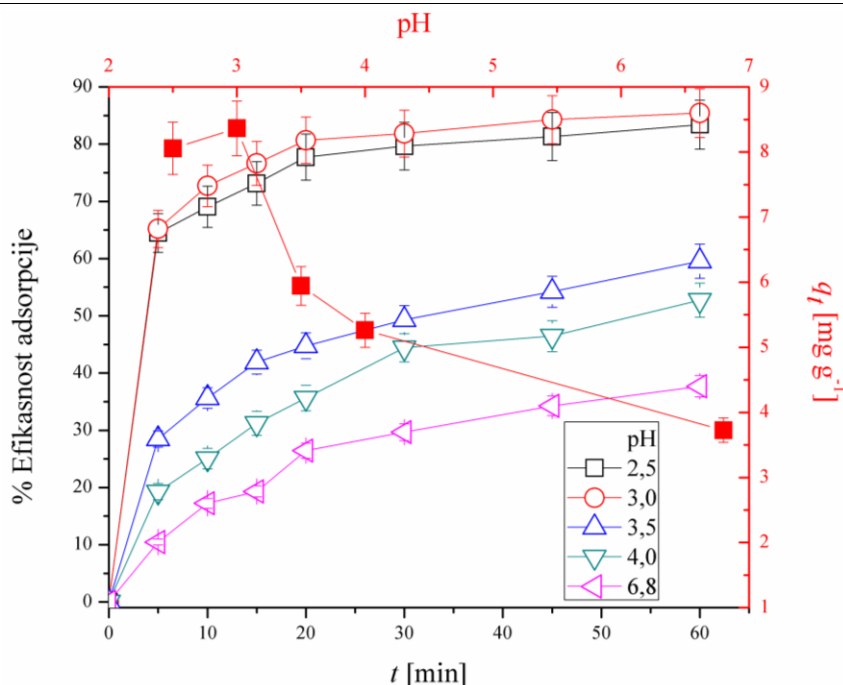
Slika 4.9. Kinetika adsorpcije pseudo-drugog reda za adsorpciju AB111 za sisteme sa različitim početnim koncentracijama boje. Početni uslovi: [ads] = 1 g dm⁻³, pH = 3, $T = 293,15$ K.

Na osnovu rezultata prikazanih na prethodnoj slici, primećuje se dobro poklapanje sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Takođe, primećuje se trend opadanja vrednosti konstante brzine adsorpcije sa povećanjem početne koncentracije boje. Vrednost konstante brzine adsorpcije u sistemu sa početnom koncentracijom boje od 25 mg dm⁻³ iznosi 0,26 g mg⁻¹ min⁻¹, sa povećanjem koncentracije na 100 mg dm⁻³ vrednost konstante brzine adsorpcije opada na 0,059 g mg⁻¹ min⁻¹.

Mahapatra i saradnici [287] su vršili ispitivanje efikasnosti uklanjanja boje kongo crvene nanokompozitima gvožđe(III)-oksid–aluminijum-oksid ([Fe₂O₃] : [Al₂O₃] = 1 : 1; α -Fe₂O₃–Al₂O₃ i γ -Fe₂O₃–Al₂O₃) u opsegu koncentracija boje 20–1000 mg dm⁻³. U navedenom ispitivanju, uklonjena je približno celokupna količina boje. Takođe, efikasnost uklanjanja boje oranž G (C.I. Acid Orange 10) nanočesticama aluminijum-okside ispitivali su *Banerdži (Banerjee) i saradnici* [311], koji su dokazali da sa porastom koncentracije boje opada efikasnost adsorpcije. Prema navedenom istraživanju, u rastvoru početne koncentracije 50 mg dm⁻¹ približno je uklonjeno 95%, dok sa porastom koncentracije do 125 mg dm⁻¹ opada i procenat uklonjene boje (posle dva sata je oko 75%).

4.1.5. Uticaj početne vrednosti pH rastvora na efikasnost adsorpcije AB111

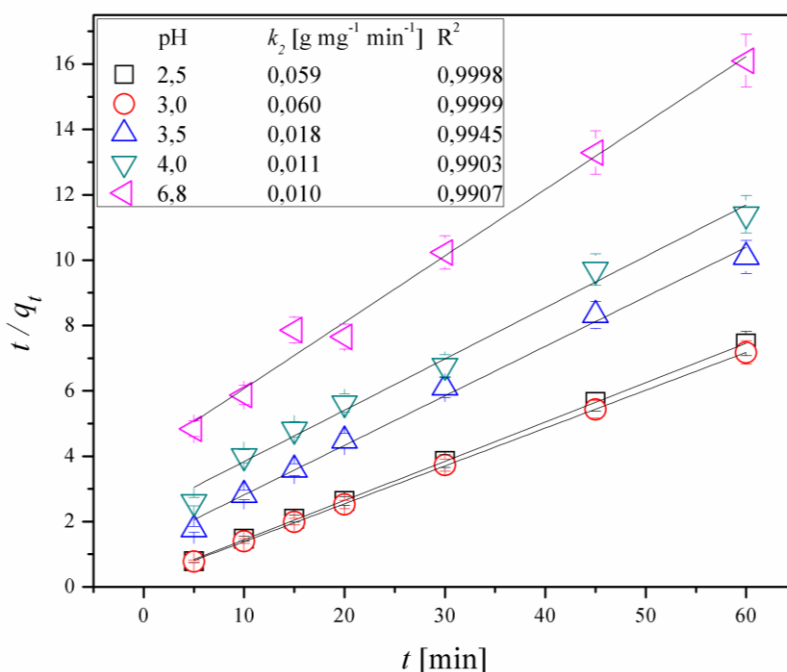
Pored ranije prikazanih parametara koji utiču na efikasnost adsorpcije, pH vrednost rastvora ima značajnu ulogu u definisanju optimalnih uslova za efikasno uklanjanje štetnih materija iz vodenih rastvora adsorpcijom. Uticaj ovog parametra na efikasnost uklanjanja AB111 ispitivan je u opsegu vrednosti pH 2,5–6,8 (pH rastvora boje). Kao adsorbent su u sistemima korišćene čestice Al₂O₃–Fe₂O₃ (4 mas. %) 800 °C. Efikasnost uklanjanja boje adsorpcijom u sistemima sa različitim početnim pH vrednostima (crno obojeni deo slike) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od vrednosti pH sistema (crveno obojeni deo slike), prikazani su na slici 4.10.



Slika 4.10. Efikasnost uklanjanja boje AB111 adsorpcijom u sistemima pri različitim početnim vrednostima pH (crno obojeni deo slike) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od vrednosti pH sistema (crveno obojeni deo slike).

Početni uslovi: $[AB111] = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, $[ads] = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $T = 293,15 \text{ K}$.

Analizom rezultata prikazanih na slici 4.10, primećuje se da je adsorpcija boje efikasnija u kiseljoj sredini. Najviša vrednost adsorpcionog kapaciteta ($q_t = 8,36 \text{ mg g}^{-1}$) i procenta uklonjene boje (85,4%) je pri $\text{pH} = 3$. Povećanje početne vrednosti pH izaziva smanjenje navedenih parametara, stoga su pri $\text{pH} = 6,8$ određene vrednosti adsorpcionog kapaciteta i procenta uklonjene boje značajno niže, $q_t = 3,73 \text{ mg g}^{-1}$ i 37,7%. Na slici 4.11. su grafički prikazani eksperimentalni podaci dobijeni ispitivanjem kinetičkim modelima pseudo-drugog reda za adsorpciju AB111 u sistemima sa različitim početnim vrednostima pH.

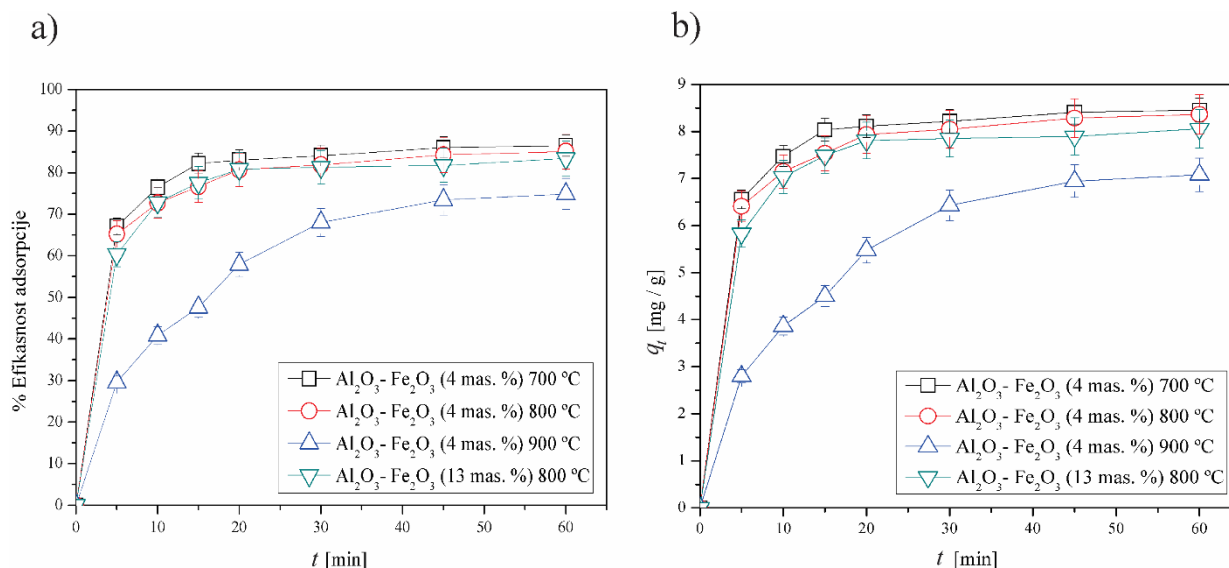


Slika 4.11. Kinetika adsorpcije pseudo-drugog reda za AB111 pri različitim početnim vrednostima pH. Početni uslovi: $[AB111] = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, $[ads] = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $T = 293,15 \text{ K}$.

Prema rezultatima prikazanim na slici 4.11., primećuje se da sa porastom početne vrednosti pH rastvora opada vrednost konstante brzine adsorpcije. U najefikasnijem sistemu ($\text{pH} = 3$) utvrđena vrednost konstante brzine adsorpcije je $k_2 = 0,6 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ dok je u sistemu bez prethodnog podešavanja vrednosti pH ($\text{pH} = 6,8$) utvrđena vrednost $k_2 = 0,010 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. U neutralnoj i baznoj sredini, usled deprotonovanja, površina adsorbenta postaje negativno naelektrisana što za posledicu ima pojavu odbijanja anjona boje (Kulonove (Coulomb) sile) zbog čega se smanjuje efikasnost adsorpcije. U kiseljoj sredini, kada je pH vrednost niža od pH_{zpc} , površina aluminijum-oksida sadrži veliki broj pozitivno naelektrisanih mesta koja mogu privući negativno naelektrisane čestice boje zbog čega dolazi do povećanja efikasnosti adsorpcije boje [311]. Stoga, u sistemu u kome je početna pH vrednost bila 2,5 parametri efikasnosti adsorpcije su bolji nego u sistemu bez podešavanja vrednosti pH. Slično je zapaženo prilikom adsorpcije kiselih boja metil oranž (C.I. Acid Orange 52) [93] i oranž G [311].

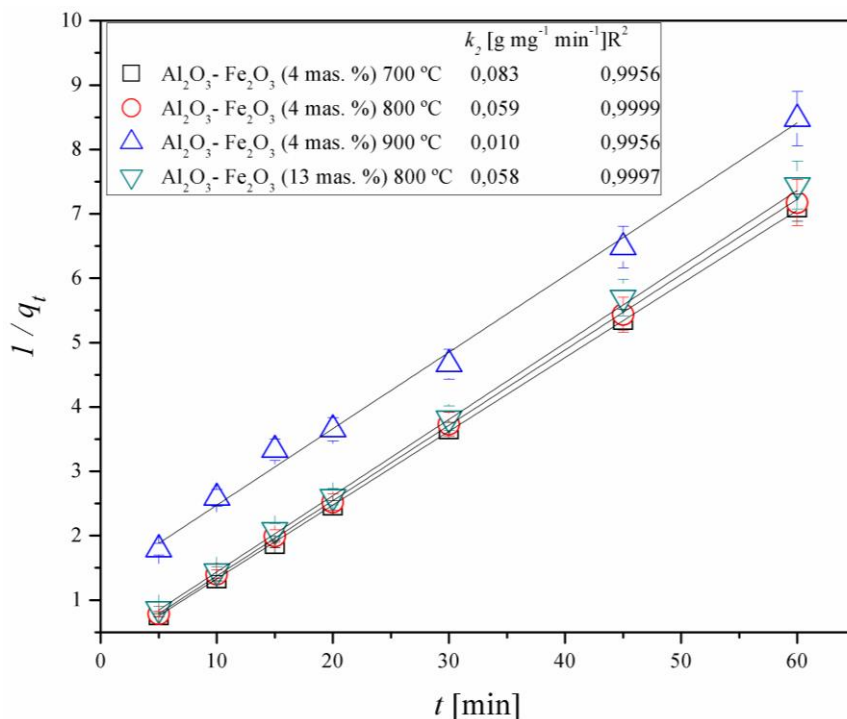
4.1.6. Ispitivanje efikasnosti adsorpcije AB111 različitim adsorbentima

Temperatura sinterovanja predstavlja jako bitan parametar za sintezu adsorbenata na bazi čestica aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom zbog uticaja na formiranje kristalografske strukture čestica. Ispitivanje efikasnosti uklanjanja molekula boja adsorpcijom vršena je upotrebom čestica na bazi aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (4 mas. % Fe_2O_3) sinterovanih na 700, 800 i 900 °C i česticama na bazi aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (13 mas. % Fe_2O_3) sinterovanih na 800 °C. Na slici 4.12. prikazane su vrednosti efikasnosti adsorpcije boje iz rastvora tokom vremena (slika 4.12.a) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od vrste adsorbenta (slika 4.12.b).



Slika 4.12. Efikasnost adsorpcije AB111 tokom vremena (a) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od vrste adsorbenta (b). Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{ads}] = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $T = 293,15 \text{ K}$.

Prema rezultatima prikazanim na prethodnoj slici, čestice na bazi aluminijum-oksida sinterovane na 700 °C imaju najvišu vrednost adsorpcionog kapaciteta u odnosu na preostale ispitivane adsorbente ($8,45 \text{ mg g}^{-1}$). Nakon 60 minuta, upotrebom ovog adsorbenta uklonjeno je 87,5% boje iz rastvora. Porastom temperature na 900 °C primećuje se smanjenje adsorpcionog kapaciteta na $7,08 \text{ mg g}^{-1}$, a takođe se primećuje i niža efikasnost adsorpcije boje nakon 60 minuta (74,8%). Na slici 4.13. prikazano je određivanje vrednosti konstante brzine reakcije pseudo-drugog reda za adsorpciju AB111 korišćenjem različitih adsorbenta.



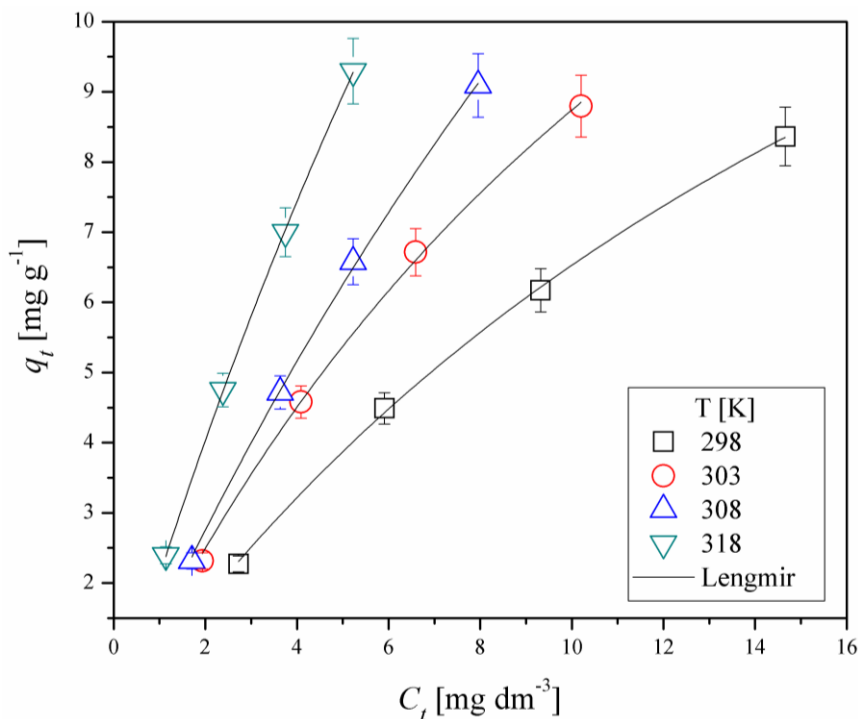
Slika 4.13. Kinetika adsorpcije pseudo-drugog reda za adsorpciju boje AB111 u sistemima sa različitim adsorbentima, vrednosti konstanti brzine adsorpcije i vrednosti korelacionih faktora. Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, $[\text{ads}] = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, $T = 293,15 \text{ K}$.

Analizom dobijenih rezultata (slika 4.13.), primećuje se da je vrednost konstante brzine reakcije veća u sistemu u kome je upotrebljen materijal sinterovan na 700 °C viši ($k_2 = 0,083 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) nego u sistemu u kome su ispitivane čestice sinterovane na 800 °C ($k_2 = 0,059 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$) i 900 °C ($k_2 = 0,01 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$). Čestice na bazi aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (4 mas. % Fe_2O_3) sinterovane na 800 °C imaju niži adsorpcioni kapacitet i manju efikasnost u odnosu na uzorak sa istim masenim udelom gvožđe(III)-oksida sinterovan na 700 °C . Efikasnost uklanjanja boja upotrebom čestica sa više gvožđe(III)-oksida u sastavu adsorbenta (13 mas. % Fe_2O_3) imaju niži adsorpcioni kapacitet i manju efikasnost u odnosu na sistem sa manjim udelom gvožđe(III)-oksida zbog prisustva hematita u svojoj strukturi. Vrednost adsorpcionog kapaciteta čestica aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (13 mas. % Fe_2O_3) sinterovanih na 800 °C je $q_t = 8,05 \text{ mg g}^{-1}$, a nakon 60 minuta uklonjeno je 83,4% boje iz vodenog rastvora. Dobijeni rezultati potvrđuju da prisustvo aluminijum-oksida u obliku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ima veći negativan uticaj na proces adsorpcije nego prisustvo $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ u upotrebljenom adsorbentu.

4.1.7. Adsorpcione izoterme

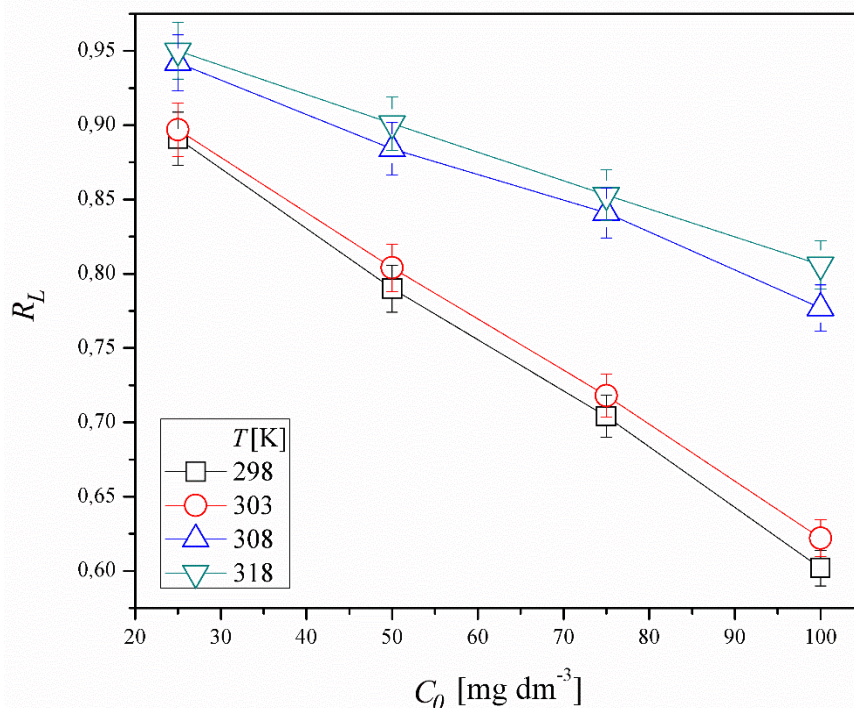
Za dizajniranje industrijskog postrojenja za tretman otpadne vode, ravnotežne adsorpcione izoterme su jako značajne zbog načina interakcije adsorbenta i zagađujuće materije. Tokom ispitivanja su korišćena dva značajna modela za opisivanje površine adsorbenta: Lengmirova [312] i Frojndlihova [92] izoterma. Kao adsorbent tokom ispitivanja upotrebljene su čestice aluminijum-oksida dopirane gvožđe(III)-oksidom (4 mas. % Fe_2O_3) sinterovane na 800 °C , dok su ostali materijali trebali da pokažu uticaj temperature i količine gvožđe(III)-oksida na efikasnost katalize.

Nelinerarni oblik Lengmirovog modela za upotrebljeni adsorbent objašnjen je jednačinom 2.1, a grafički prikaz dobijenih rezultata prikazan je na slici 4.14.



Slika 4.14. Lengmirove adsorpcijske izoterme za uklanjanje AB111 pri različitim temperaturama. Početni uslovi: $[ads] = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.

Prema rezultatima prikazanim na slici 4.14., primećuje se dobro poklapanje eksperimentalnih podataka sa nelinearnim oblikom Lengmirove izoterme. Značajan parametar Lengmirovog izotermnog modela jeste separacioni faktor koji predstavlja bezdimenzionu vrednost namenjenu za objašnjavanje poklapanja eksperimentalno dobijenih rezultata sa Lengmirovim izotermnim modelom. Vrednost separacionog faktora se može izračunati pomoću jednačine 2.2. Zavisnost separacionog faktora R_L od početne koncentracije boje prikazana je na slici 4.15.



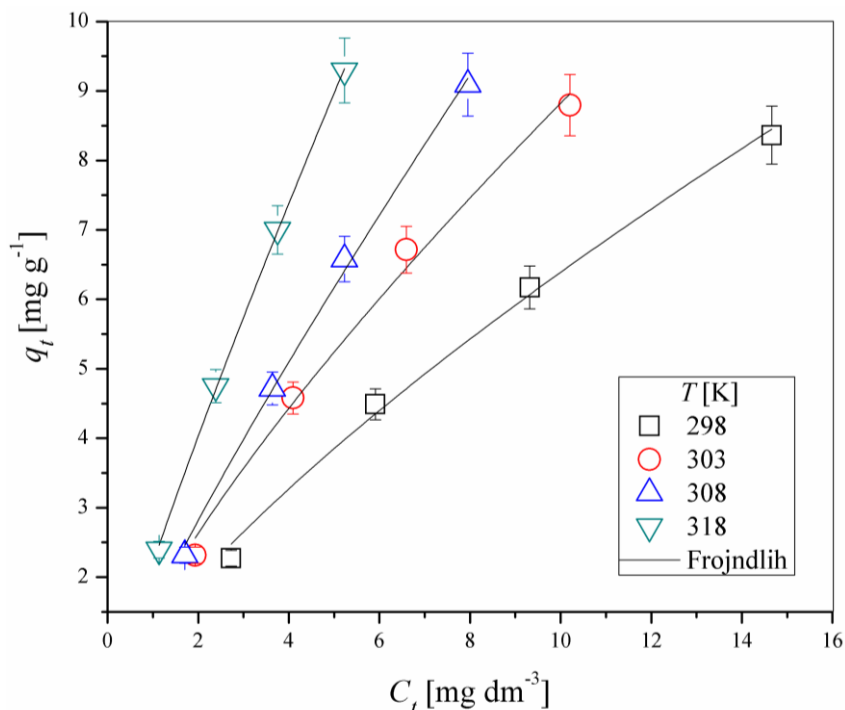
Slika 4.15. Zavisnost separacionog faktora R_L od početne koncentracije boje. Početni uslovi: $[ads] = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.

Prema rezultatima prikazanim na slici 4.15. primećuje se da su sve dobijene vrednosti separacionog faktora u opsegu vrednosti $0 < R_L < 1$ i da sa povećanjem početne koncentracije boje opada vrednost korelacionog faktora, pa se može zaključiti da je Lengmirova izoterma prihvatljiva za opisivanje adsorpcije AB111 česticama aluminijum-oksida dopiranim gvožđe(III)-oksidom. Takođe, sa porastom temperature raste i prihvatljivost Lengmirovog izotermnog modela što ukazuje da se prilikom adsorpcije formira jedan sloj adsorbata na površini adsorbenta. Upoređivanjem vrednosti konstante koja opisuje jednoslojni adsorpcioni kapacitet adsorbenta, primećuje se da sa porastom temperature od 298 do 318 K raste i vrednost navedene konstante od 20,85 do 44,84 mg g⁻¹. Vrednosti parametara Lengmirovog izotermnog modela prikazani su u tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Tabelarni prikaz vrednosti parametara Lengmirovog izotermnog modela

Temperatura (K)	K_L (dm ³ mg ⁻¹)	q_m (mg g ⁻¹)	C_0 (mg dm ⁻³)	R_L	R^2
298	0,045	20,85	25	0,891	0,9943
			50	0,790	
			75	0,704	
			100	0,602	
303	0,0595	23,44	25	0,897	0,9983
			50	0,804	
			75	0,718	
			100	0,622	
308	0,036	32,15	25	0,942	0,9992
			50	0,884	
			75	0,841	
			100	0,777	
318	0,046	44,84	25	0,950	0,9998
			50	0,901	
			75	0,853	
			100	0,806	

Sistemi adsorbent–adsorbat u kojima se odigrava višeslojna interakcija adsorbata sa površinom adsorbenta, opisuje se nelinearnim oblikom Frojndlihove izoterme (jednačina 2.3). Frojndlihove adsorpcione izoterme za ispitivane sisteme u kojima su kao adsorbent upotrebene čestice aluminijum-oksida dopirane gvožđe(III)-oksidom (4 mas. % Fe₂O₃) sinterovane na 800 °C prikazane su na slici 4.16.



Slika 4.16. Frojndlihove adsorpcione izoterme za uklanjanje AB111 pri različitim temperaturama. Početni uslovi: [ads] = 1 g dm⁻³, pH = 3.

Vrednost korelacionog faktora ($R^2 > 0,99$) je približno ista vrednostima dobijenim upotrebom Lengmirovog izotermnog modela, a vrednosti Frojndlihove konstante, faktora heterogenosti i korelacionog faktora su prikazane u tabeli 4.4.

Tabela 4.4. Tabelarni prikaz vrednosti parametara Frojndlihovog izotermnog modela

Temperatura (K)	K_F	$1/n$	R^2
298	1,187	0,7309	0,9943
303	1,563	0,7515	0,9983
308	1,556	0,8560	0,9992
318	2,199	0,8731	0,9998

Prema vrednostima parametara Frojndlihovog izotermnog modela prikazanih u tabeli 4.4. može se zaključiti da navedeni model nije pogodan za opisivanje adsorpcije antrahinonske boje AB111 na površini ispitivanih čestica iako su vrednosti korelacionog faktora jako visoke. Stoga, prema dobijenim eksperimentalnim rezultatima može se zaključiti da postoji jednoslojna interakcija između površine čestica aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (4 mas. % Fe₂O₃) i sinterovanih na 800 °C i molekula antrahinonske boje AB111. Zbog navedenih zaključaka, nije moguće izračunati vrednosti slobodne energije i poroznosti korišćenjem Dubinin-Raduščević (Dubinin-Radushceovich) izotermnog modela [313].

4.1.8. Određivanje termodinamičkih parametara

Pored adsorpcionih izoterma, ispitivanje uticaja temperature na adsorpciju obuhvata i određivanje termodinamičkih parametara. Tokom ispitivanja adsorpcije, određene su vrednosti promene entalpije (ΔH°), entropije (ΔS°) i Gibsove (Gibbs) energije (ΔG°) adsorpcije antrahinonske boje AB111 česticama aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (4 mas. % Fe₂O₃). Navedeni termodinamički parametri mogu se opisati sledećim jednačinama (4.7–4.9) [76, 82,314]:

$$K_0 = \frac{(c_0 - c_t)m}{c_0 V} \quad (4.7)$$

$$\ln K_0 = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (4.8)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_0 \quad (4.9)$$

gde je m masa adsorbenta, V zapremina sistema, R univerzalna gasna konstanta, T temperatura izražena u Kelvinima i K_0 distribicioni koeficijent.

Vrednosti ΔH^0 i ΔS^0 mogu se izračunati iz nagiba i odsečka grafika zavisnosti distribucionog koeficijenta od vrednosti $1/T$. Pomoću jednačine 4.9, može se odrediti vrednost ΔG^0 . U tabeli 4.5. su prikazani termodinamički parametri adsorpcije boje AB111 upotrebom čestica aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (4 mas. % Fe_2O_3) sinterovanih na 800 °C.

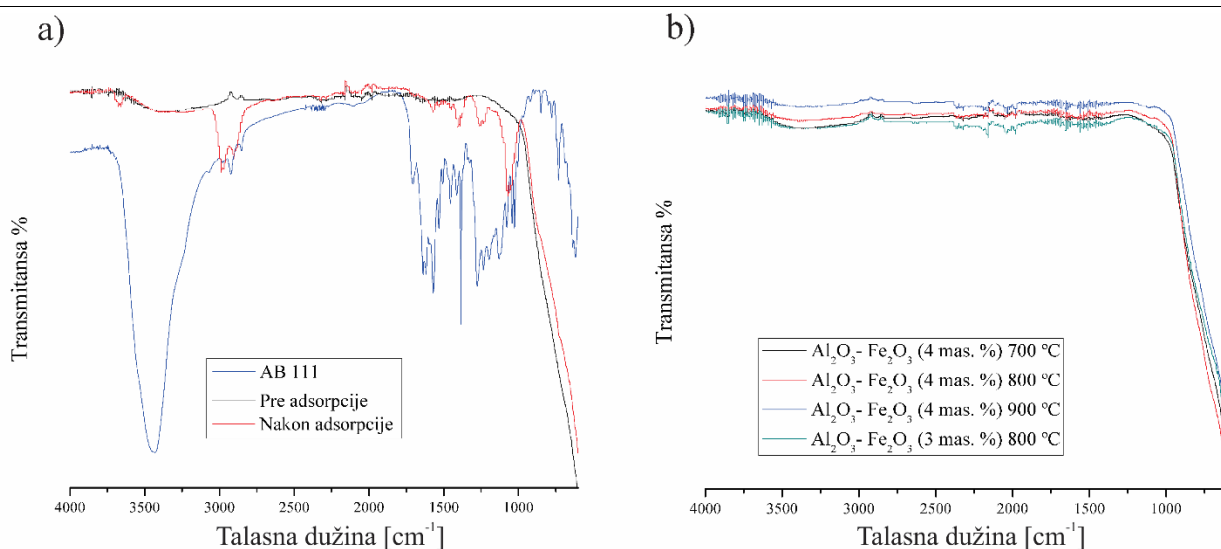
Tabela 4.5. Tabelarni prikaz termodinamičkih parametara adsorpcije boje AB111 upotrebom čestica aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (4 mas. % Fe_2O_3) sinterovanih na 800 °C

Temperatura (K)	K_0 (mg dm^{-3})	ΔG^0 (kJ mol^{-1})	ΔH^0 (kJ mol^{-1})	ΔS^0 ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
298	0,058	-23,8	-36,8	-43,7
303	0,087	-23,6		
308	0,115	-23,4		
318	0,181	-22,9		

Negativna vrednost promene Gibsove energije i njen blag porast sa temperaturom pokazuju da je proces adsorpcije boje spontan i da se sa porastom temperature olakšava proces adsorpcije. Negativna vrednost entalpije potvrđuje da je proces adsorpcije boje na čestice aluminijum-oksida dopiranih gvožđa(III)-oksidom egzoterman. Takođe, prema ranijim istraživanjima vrednost entalpije niža od 40 kJ mol^{-1} ukazuje da proces adsorpcije odgovara mehanizmu fizisorpcije [93,315]. Vrednost K_0 prikazana u tabeli 4.5. pokazuje da se sa povećanjem temperature povećava i pokretljivost čestica u sistemu [316].

4.1.9. FT-IR spektroskopija

Određivanje površine adsorbenta i funkcionalnih grupa boje nakon adsorpcije, izvršeno je analizom FT-IR spektara. Na slici 4.17.a prikazani su FT-IR spektri boje, čestica aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (4 mas. % Fe_2O_3) sinterovanih na 800 °C pre i nakon procesa adsorpcije. Na slici 4.17.b su prikazani FT-IR spektri sve četiri vrste ispitivanih adsorbenata.



Slika 4.17. (a) FT-IR spektri boje i adsorbenta na bazi čestica aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (4 mas. % Fe_2O_3) sinterovanih na $800\text{ }^\circ\text{C}$ pre i nakon adsorpcije i (b) FT-IR spektri adsorbenata na bazi aluminijum-oksida dopiranih gvožđe (III) oksidom.

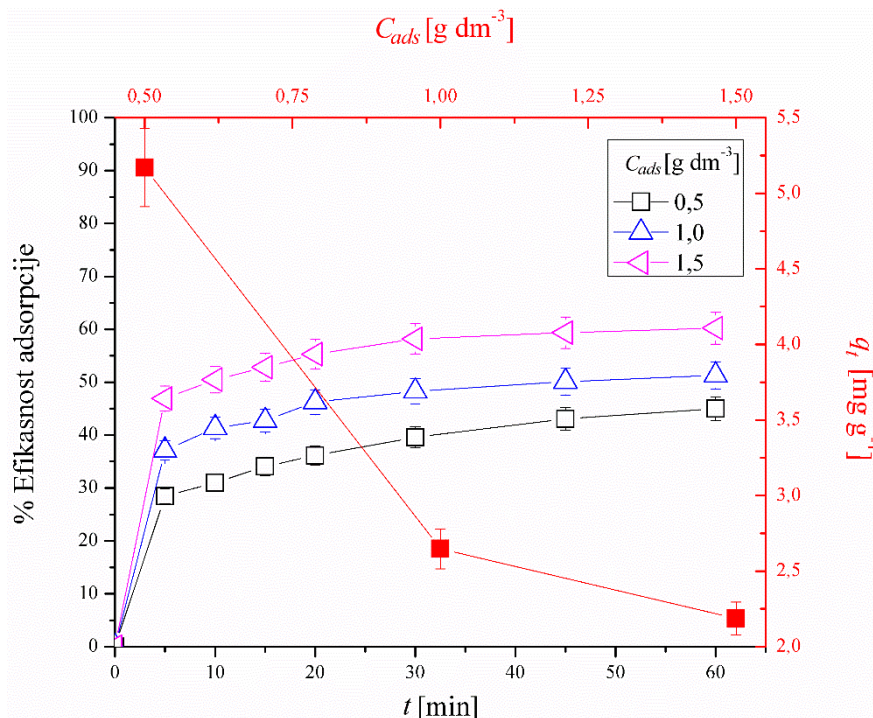
Postojanje apsorpcionih maksimuma u opsegu $2966\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$ može se pripisati valencionim vibracijama --OH funkcionalne grupe u spektrima adsorbenata (slika 4.17.a). U ostatku spektra, primećuje se široka traka u oblasti $500\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ koji pripada Al--O vezama. Takođe, postojanje trake u delu spektra ispod 700 cm^{-1} može pripadati i tetraedarnoj strukturi Al^{3+} ($700\text{--}950\text{ cm}^{-1}$) [317]. Analizom FT-IR spektra boje AB111 može se reći da apsorpcioni maksimum na 3448 cm^{-1} pripada --OH ili --NH_2 funkcionalnim grupama, dok trake na talasnim dužinama $\sim 3330\text{ cm}^{-1}$ pripadaju --NH_2 grupi. Dva apsorpciona maksimuma na 2922 i 2855 cm^{-1} kao i na 729 cm^{-1} mogu se pripisati C--H alifatičnim vibracijama. Traka na 1699 cm^{-1} pripada vibracijama C=O grupe, dok se adsorpcioni maksimum na 1630 cm^{-1} može pripisati C=O grupi. Apsorpcione trake na 1569 , 1506 i 1450 cm^{-1} mogu se pripisati C=C vezi iz strukture hinona. Apsorpciona traka na 1330 cm^{-1} može se dodeliti C--N vibracijama. Trake između 1273 i 1115 cm^{-1} mogu se pripisati C--O i $\text{--SO}_3\text{H}$ grupama. Apsorpcioni maksimum na 1076 cm^{-1} može se takođe dodeliti $\text{--SO}_3\text{H}$ grupi [137]. Prema slici 4.17.b utvrđene su promene u spektru adsorbenta nakon adsorpcije u opsegu $3700\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, a nastala promena se može pripisati vibracijama --OH i --NH_2 funkcionalnih grupa. Trake na 2922 i 2855 cm^{-1} mogu pripadati vibracijama alifatičnih C--H veza koje pripadaju adsorbovanim molekulima boje. Trake na 1698 i 1628 cm^{-1} pripadaju vibracijama estarske C=O i C=O veze. Traka na 1382 cm^{-1} pripada vibracijama CH_3 . Dalje, trake na 1273 i 1076 cm^{-1} pripadaju C--O i $\text{--SO}_3\text{H}$ [137]. Nabrojane promene FT-IR spektara pokazuju modifikaciju površine kao rezultat adsorpcije boje.

4.1.10. Ispitivanje efikasnosti adsorpcije antrahinonske boje AV109 sintetisanim česticama aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (4 mas. % Fe_2O_3) sinterovanih na $800\text{ }^\circ\text{C}$

Adsorpcija antrahinonske boje AV109 vršena je česticama aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom (4 mas. % Fe_2O_3) sinterovanih na $800\text{ }^\circ\text{C}$ (kao i kod boje AB111). Svi dobijeni rezultati ispitivanja efikasnosti adsorpcije AV109 pokazuju dobro poklapanje sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. U cilju određivanja optimalnih uslova adsorpcije, ispitivani su uticaji početne koncentracije adsorbenta, boje i pH vrednosti rastvora.

Ispitivanje uticaja početne koncentracije adsorbenta ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (4 mas. %) $800\text{ }^\circ\text{C}$) vršeno je pri identičnim početnim vrednosima koncentracije boje, pH vrednosti i temperature rastvora, a upotrebljene koncentracije adsorbenta bile su $0,5$, $1,0$ i $1,5\text{ g dm}^{-3}$. Na slici 4.18.

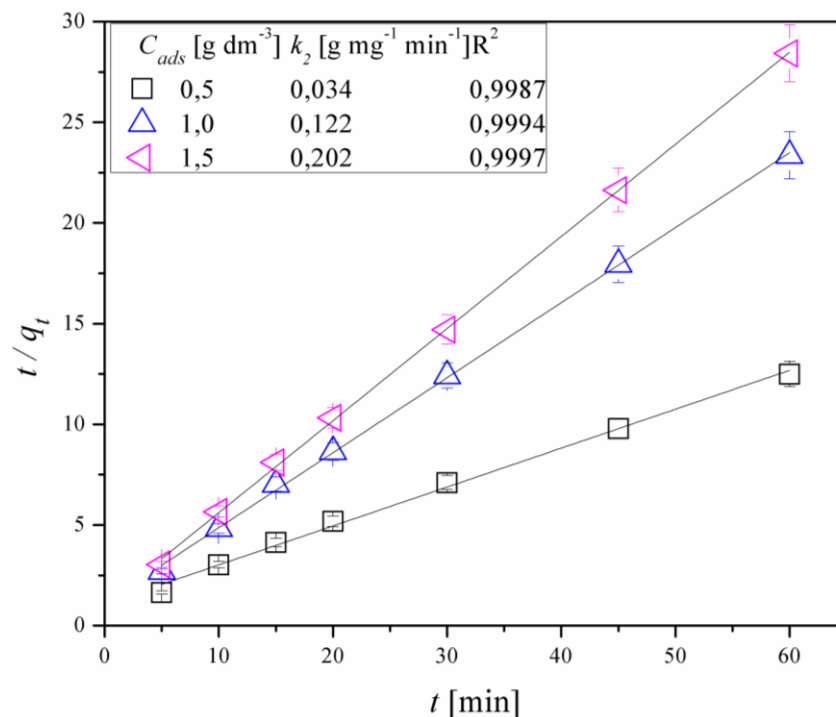
prikazana je efikasnost uklanjanja boje AV109 adsorpcijom za sisteme sa različitim koncentracijama adsorbenta (crno obojeni deo slike) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od početne koncentracije adsorbenta (crveno obojeni deo slike).



Slika 4.18. Efikasnost uklanjanja boje AV109 ispitivanim adsorbentom za sisteme sa različitim koncentracijama adsorbenta (crno obojeni deo slike) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od početne koncentracije adsorbenta (crveno obojeni deo slike).

Početni uslovi: $[AV109] = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, $T = 293,15 \text{ K}$.

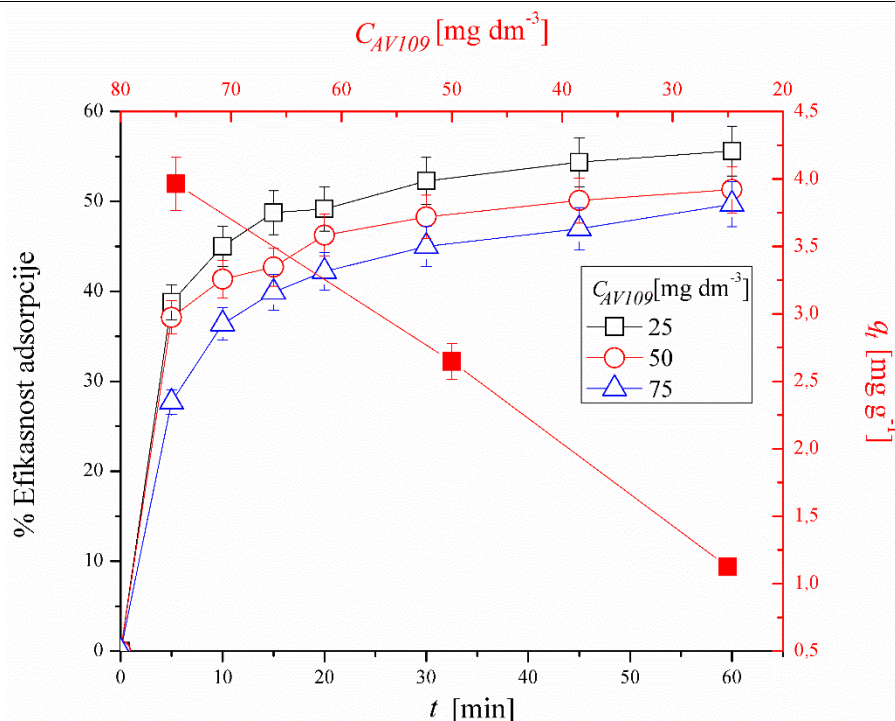
Analizom dobijenih rezultata prikazanih na slici 4.18. primećuje se da sa porastom koncentracije adsorbenta raste i efikasnost uklanjanja boje dok vrednost adsorpcionog kapaciteta opada zbog veće razlike između količine boje i dostupnih adsorpcionih mesta na adsorbentu. U reakcionom sistemu u koji je dodato $0,5 \text{ g dm}^{-3}$ adsorbenta, nakon 60 minuta uklonjeno je 45,0% dok je vrednost adsorpcionog kapaciteta bila $5,17 \text{ mg g}^{-1}$. U sistemu sa najvećom koncentracijom adsorbenta nakon 60 minuta adsorpcije uklonjeno je 60,23% boje, a vrednost adsorpcionog kapaciteta bila je $2,18 \text{ mg g}^{-1}$. Ista zavisnost je utvrđena tokom ispitivanja uticaja koncentracije ispitivanog adsorbenta na efikasnost adsorpcije AB111. Poređenjem dobijenih rezultata adsorpcije antrahinonskih boja (slike 4.6. i 4.18.), primećuje se da je ispitivani adsorbent efikasniji za uklanjanje AB111 gde je u istom opsegu koncentracija adsorbentata efikasnost bila od 73,9% do 88,3%, a vrednosti adsorpcionog kapaciteta od $14,22 \text{ mg g}^{-1}$ do $5,85 \text{ mg g}^{-1}$, iako je početna koncentracija AB111 bila 100 mg dm^{-3} . Na slici 4.19. su grafički prikazani eksperimentalni podaci dobijeni ispitivanjem kinetičkim modelima pseudo-drugog reda za adsorpciju AV109 različitim koncentracijama adsorbenta.



Slika 4.19. Kinetika adsorpcije pseudo-drugog reda za AV109 pri različitim koncentracijama $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ (4 mas. %) 800 °C. Početni uslovi: $[\text{AV109}] = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, $T = 293,15 \text{ K}$.

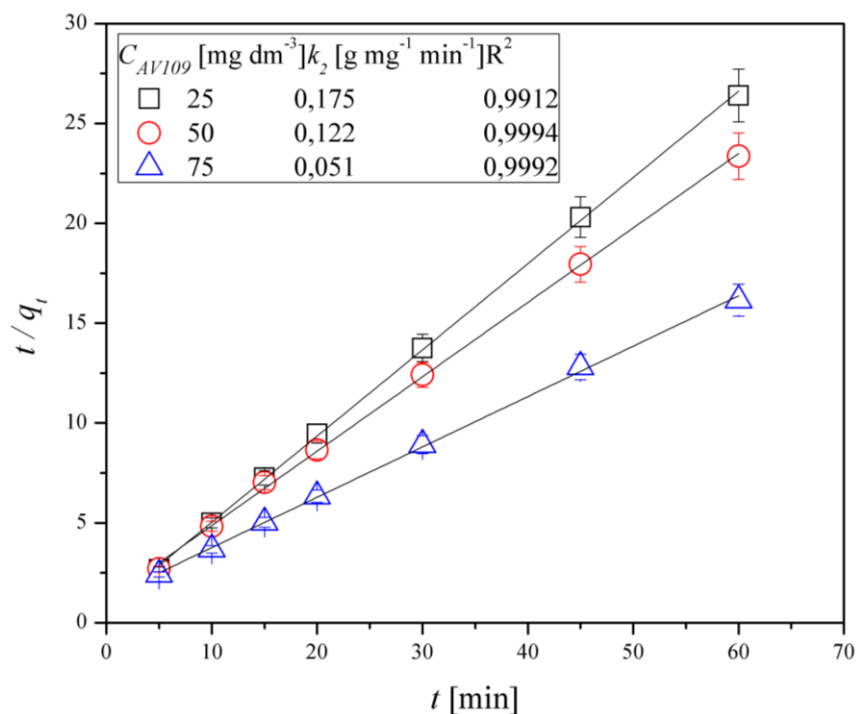
Prema prikazanim rezultatima (slika 4.19.) primećuje se da sa porastom početne koncentracije raste i konstanta brzine adsorpcije. U reakcionom sistemu sa najnižom koncentracijom adsorbenta vrednost konstante brzine adsorpcije iznosi $k_2 = 0,34 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, dok je u sistemu sa koncentracijom adsorbenta $1,5 \text{ g dm}^{-3}$ konstanta brzine adsorpcije iznosila $k_2 = 0,202 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Utvrđena zavisnost konstante brzine adsorpcije AV109 od početne koncentracije adsorbenta ista je kao i prilikom ispitivanja efikasnosti adsorpcije AB111.

Uticaj početne koncentracije boje na efikasnost adsorpcije boje AV109 ispitivan je u opsegu koncentracija od 25 mg dm^{-3} do 75 mg dm^{-3} . Na slici 4.20. je prikazana efikasnost uklanjanja AB111 sa vremenom adsorpcijom pri različitim početnim koncentracijama boje (crno obojeni deo slike) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od početne koncentracije boje.



Slika 4.20. Efikasnost uklanjanja AV109 sa vremenom adsorpcijom za sisteme sa različitim početnim koncentracijama boje (crno obojeni deo slike) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od početne koncentracije boje. Početni uslovi: [ads] = 1 g dm⁻³, pH = 3, $T = 293,15$ K.

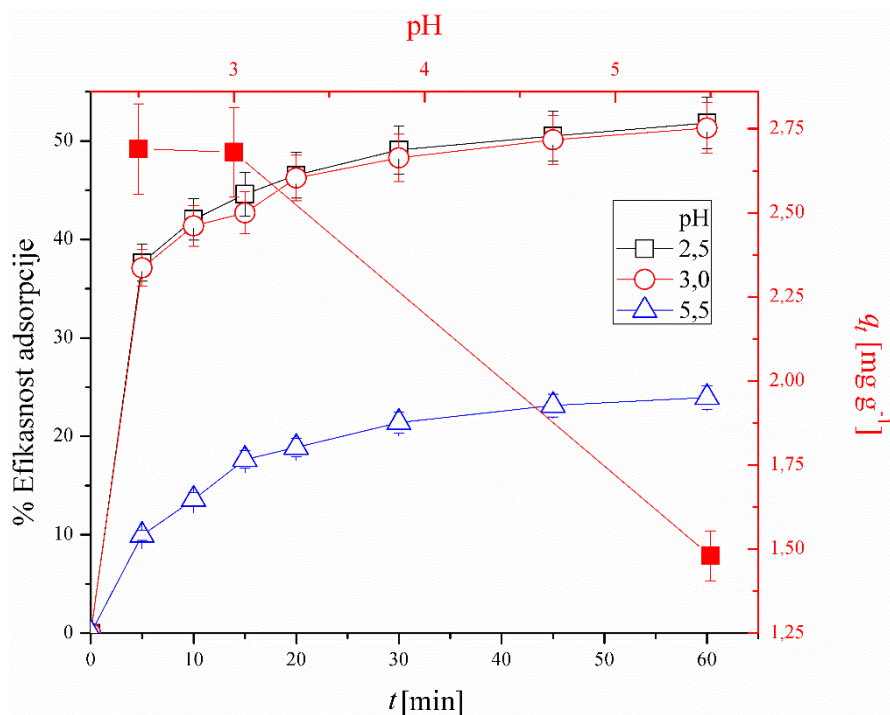
Analizom rezultata prikazanih na slici 4.20., može se zaključiti da sa porastom početne koncentracije boje opada efikasnost procesa, dok kapacitet adsorbenta raste. U reakcionom sistemu sa početnom koncentracijom boje 25 mg dm⁻³ nakon 60 minuta uklonjeno je 55,6% boje, a kapacitet adsorbenta je 1,12 mg g⁻¹. Povećanjem početne koncentracije boje na 75 mg dm⁻³ opada efikasnost procesa na 49,7%, a kapacitet adsorbenta raste do $q_t = 3,96$ mg g⁻¹. Utvrđena zavisnost uticaja početne koncentracije na vrednosti adsorpcionog kapaciteta i efikasnosti adsorpcije AV109 poklapa se sa ranije utvrđenim uticajem na efikasnost adsorpcije AB111. Poređenjem dobijenih vrednosti parametara uklanjanja boje AV109 sa parametrima dobijenim prilikom ispitivanja efikasnosti adsorpcije AB111 primećuje se da je veća efikasnost prilikom adsorpcije AB111. U sistemima sa istom početnom koncentracijom boje koja je korišćena kao optimalna za ispitivanje efikasnosti adsorpcije AV109 (50 mg dm⁻³), nakon 60 minuta uklonjeno je 51,3% boje AV109 a vrednost adsorpcionog kapaciteta iznosi 2,64 mg g⁻¹. Pri istoj koncentraciji AB111 i identičnim početnim uslovima adsorpcija je, efikasnija za 37,3% a vrednost adsorpcionog kapaciteta je 4,50 mg g⁻¹. Razlog manje efikasnosti adsorpcije boje AV109 i manjeg adsorpcionog kapaciteta čestica Al₂O₃-Fe₂O₃ (4 mas. %) 800 °C jeste veća molarna masa boje AV109 (823,52 g mol⁻¹) od boje AB111 (592,60 g mol⁻¹) zbog čega je manji broj dostupnih adsorpcionih mesta većim molekulima boje AV109 nego molekulima AB111. Na slici 4.21. su grafički prikazani eksperimentalni podaci dobijeni ispitivanjem kinetičkim modelima pseudo-drugog reda za adsorpciju AV109 u sistemima sa različitim početnim koncentracijama boje.



Slika 4.21. Kinetika adsorpcije pseudo-drugog reda za AV109 pri različitim početnim koncentracijama boje. Početni uslovi: [ads] = 1 g dm⁻³, pH = 3, $T = 293,15$ K.

Prema rezultatima prikazanim na prethodnoj slici (slika 4.21.) primećuje se da kao i u slučaju efikasnosti adsorpcije, opada vrednost konstante brzine adsorpcije. U reakcionom sistemu sa početnom koncentracijom boje od 25 mg dm⁻³ konstanta brzine adsorpcije iznosi 0,175 g mg⁻¹ min⁻¹, dok je u sistemu sa najvećom koncentracijom boje (75 mg dm⁻³) konstanta brzine adsorpcije 0,051 g mg⁻¹ min⁻¹. Vrednosti konstante brzine adsorpcije AB111 pri istim početnim koncentracijama AB111 jesu 0,26 g mg⁻¹ min⁻¹ ([AB111] = 25 mg dm⁻³) i 0,078 g mg⁻¹ min⁻¹ ([AB111] = 75 mg dm⁻³).

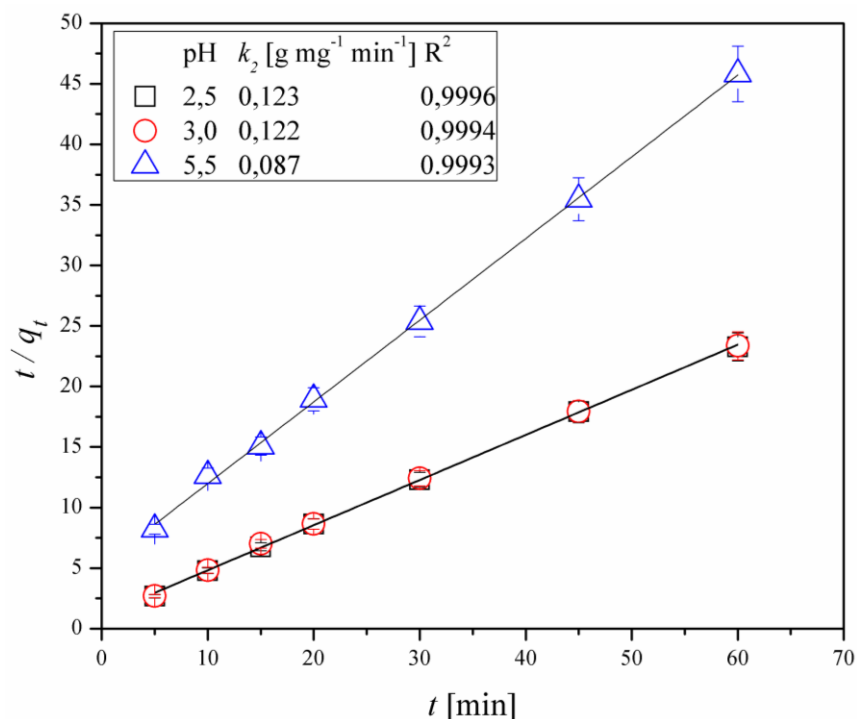
Uticaj početne vrednosti pH rastvora na efikasnost adsorpcije boje AV109 česticama Al₂O₃-Fe₂O₃ (4 mas. %) 800 °C ispitivan je u opsegu vrednosti pH od 2,5 do 5,5 (pH vrednost rastvora boje). Efikasnost uklanjanja boje adsorpcijom u sistemima sa različitim početnim pH vrednostima (crno obojeni deo slike) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od pH vrednosti sistema (crveno obojeni deo slike), prikazani su na slici 4.22.



Slika 4.22. Efikasnost uklanjanja AV109 adsorpcijom u sistemima pri različitim početnim vrednostima pH (crno obojeni deo slike) i zavisnost adsorpcionog kapaciteta od vrednosti pH sistema (crveno obojeni deo slike).

Početni uslovi: $[AV109] = 50 \text{ mg dm}^{-3}$, $[ads] = 1 \text{ g dm}^{-3}$, $T = 293,15 \text{ K}$.

Analizom rezultata prikazanih na slici 4.22. primećuje se da je u jako kiseljoj sredini efikasnost adsorpcije veća. Pri početnoj vrednosti pH rastvora 2,5 adsorpcijom je uklonjeno 51,8% boje AV109, a vrednost adsorpcionog kapaciteta je $2,69 \text{ mg g}^{-1}$. U reakcionom sistemu u kome pH vrednost nije podešavana ($\text{pH}_{\text{boje}} = 5,5$) nakon 60 minuta uklonjeno je 23,9% boje, a adsorpcioni kapacitet čestica $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (4 mas. %) $800 \text{ }^\circ\text{C}$ je $1,48 \text{ mg g}^{-1}$. Ista zavisnost efikasnosti uklanjanja boje adsorpcijom od vrednosti pH, utvrđena je prilikom ispitivanja adsorpcije boje AB111 gde je adsorpcija efikasnija pri nižim pH vrednostima nego pri pH vrednosti boje. Ranije je objašnjena zavisnost efikasnosti adsorpcije od početne koncentracije boje, i pored veće početne koncentracije AB111 (100 mg dm^{-3}), pri $\text{pH} = 2,5$ efikasnost adsorpcije veća za 31,6%, a vrednost adsorpcionog kapaciteta je $8,51 \text{ mg g}^{-1}$. Na slici 4.23. su grafički prikazani eksperimentalni podaci dobijeni ispitivanjem uticaja pH vrednosti na efikasnost adsorpcije kinetičkim modelima pseudo-drugog reda za adsorpciju AV109 u sistemima sa različitim početnim vrednostima pH.



Slika 4.23. Kinetika adsorpcije pseudo-drugog reda za adsorpciju boje AV109 pri različitim početnim pH vrednostima rastvora.

Početni uslovi: [AV109] = 50 mg dm⁻³, [ads] = 1 g dm⁻³, $T = 293,15$ K.

Prema prikazanim rezultatima (slika 4.23.) može se zaključiti da je pri nižim pH vrednostima rastvora vrednost konstante brzine adsorpcije veća. Konstanta brzine adsorpcije u reakcionim sistemima sa pH = 2,5 i pH = 3,0 su približne, dok sa povećanjem početne vrednosti pH rastvora opada vrednost konstante brzine adsorpcije. Pri pH = 2,5 vrednost konstante brzine adsorpcije iznosi 0,123 g mg⁻¹ min⁻¹ dok u sistemu bez podešavanja pH vrednosti rastvora (pH_{boje} = 5,5) konstanta brzine adsorpcije iznosi 0,087 g mg⁻¹ min⁻¹. Identičan trend je utvrđen i prilikom ispitivanja zavisnosti konstante brzine adsorpcije AB111 od početne pH vrednosti rastvora.

4.2. Razgradnja antrahinonskih boja AB111 i AV109 elektrohemijom oksidacijom

Tokom ispitivanja elektrohemijske oksidacije boja AB111 i AV109, ispitivan je uticaj različitih parametara na efikasnost obezbojavanja i razgradnje direktne i indirektno elektrohemijske oksidacije u kojima je korišćena IrO_x anoda koja spada u grupu „aktivnih” anoda. Dalje, ispitana je kinetika obezbojavanja rastvora boja u cilju formiranja efikasnog modela koji može opisati brzinu obezbojavanja vodenog rastvora radi moguće praktične primene u postrojenju za tretman otpadnih voda tekstilne industrije. U tu svrhu, najčešće se koriste kinetički modeli prvog [172,318,322] i drugog reda [268,323,324].

Kinetika reakcija prvog reda može se izraziti sledećim jednačinama 4.10-4.12 [323,325]:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C] \quad (4.10)$$

[C] – koncentracija

t – vreme (min)

k – konstanta brzine reakcije

Rešavanjem diferencijalne jednačine dobija se funkcija $f(t) = [C]$ što se može preneti i na početne uslove $f(0) = [C_0]$, gde $[C_0]$ predstavlja početnu koncentraciju supstance C:

$$\frac{d[C]}{[C]} = -k dt \quad (4.11)$$

Rešavanjem neodređenih integrala, uvođenjem članova $[C_0]$ i $[C]$ i granica od 0 do t , dobijamo:

$$\ln\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right) = -kt \text{ ili } [C] = [C_0]e^{-kt} \quad (4.12)$$

Grafički prikazana zavisnosti $\ln([C]/[C_0])$ od vremena daje pravu liniju čiji je nagib jednak vrednosti $-k$.

Konstanta hemijske reakcije drugog reda može se prikazati sledećom jednačinom [323]:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2 \quad (4.13)$$

Razdvajanjem varijabila dovodi do:

$$-\frac{d[C]}{[C]^2} = k dt \quad (4.14)$$

Nakon integracije članova, dobijamo:

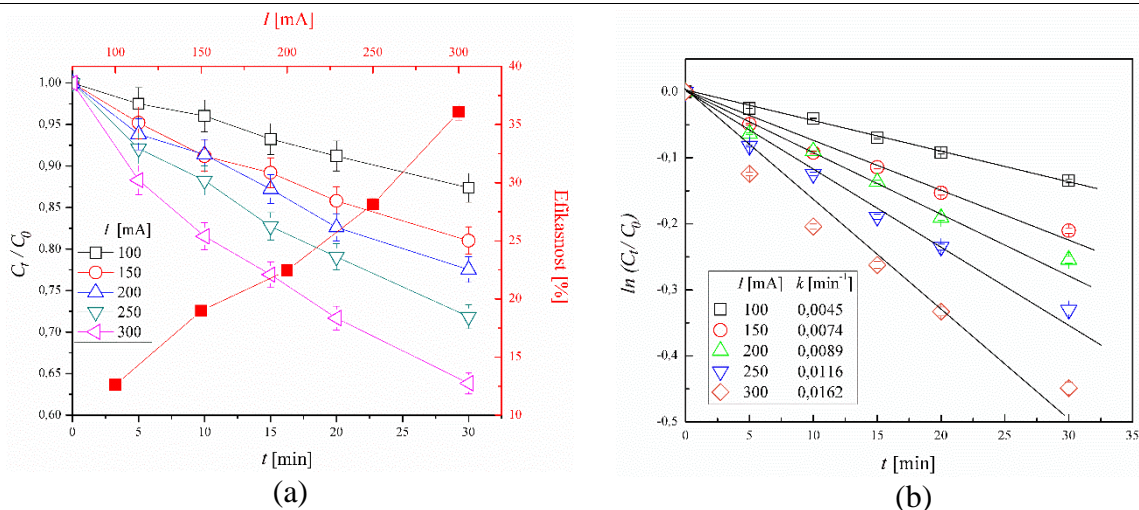
$$\frac{1}{[C]} = \frac{1}{[C_0]} + kt \quad (4.15)$$

Stoga, grafik zavisnosti $1/[C]$ od vremena predstavlja pravu liniju koja preseca y-osu u $1/[C_0]$ čiji nagib predstavlja vrednost konstante reakcije k .

4.2.1. Ispitivanje efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 i AV109 direktnom elektrohemijском oksidacijom

Direktna elektrohemijska oksidacija boja AB111 i AV109 ispitivana je u prisustvu natrijum-sulfata kao elektrolita. U okviru ovih istraživanja korišćena je IrO_x anoda koja spada u grupu aktivnih anoda. Tokom ispitivanja direktne elektrohemijske oksidacije, ispitivan je uticaj jačine struje, koncentracije elektrolita i početne vrednosti pH na brzinu reakcije kao i na efikasnost obezbojavanja rastvora. Dobijeni rezultati pokazuju da se obezbojavanje rastvora AB111 putem direktne elektrohemijske oksidacije može dobro opisati kinetičkim modelom pseudo prvog-reda (jednačina 4.12). Rezultati ispitivanja obezbojavanja rastvora AV109 istim procesom pokazuju dobro poklapanje sa kinetičkim modelom pseudo drugo-reda, a kinetika obezbojavanja rastvora opisana navedenim kinetičkim modelom je prikazana u prilogu disertacije (slike P.1.–P.3.). Efikasnost obezbojavanja rastvora koji se može izračunati pomoću jednačine 4.6.

Uticaj jačine struje na efikasnost obezbojavanja rastvora boja AB111 i AV109 direktnom elektrohemijском oksidacijom ispitivan je u opsegu od 100 do 300 mA. Na slici 4.24.a, prikazana je promena relativne koncentracije boje tokom vremena pri različitoj jačini struje (crno obojeni deo slike) i zavisnost efikasnosti procesa od primenjene jačine struje (crveno obojeni deo slike). Na slici 4.24.b prikazani su eksperimentalni podaci dobijeni ispitivanjem efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 direktnom elektrohemijском oksidacijom opisani kinetičkim modelima pseudo-prvog reda u sistemima sa različitim primenjenim jačinama struje.

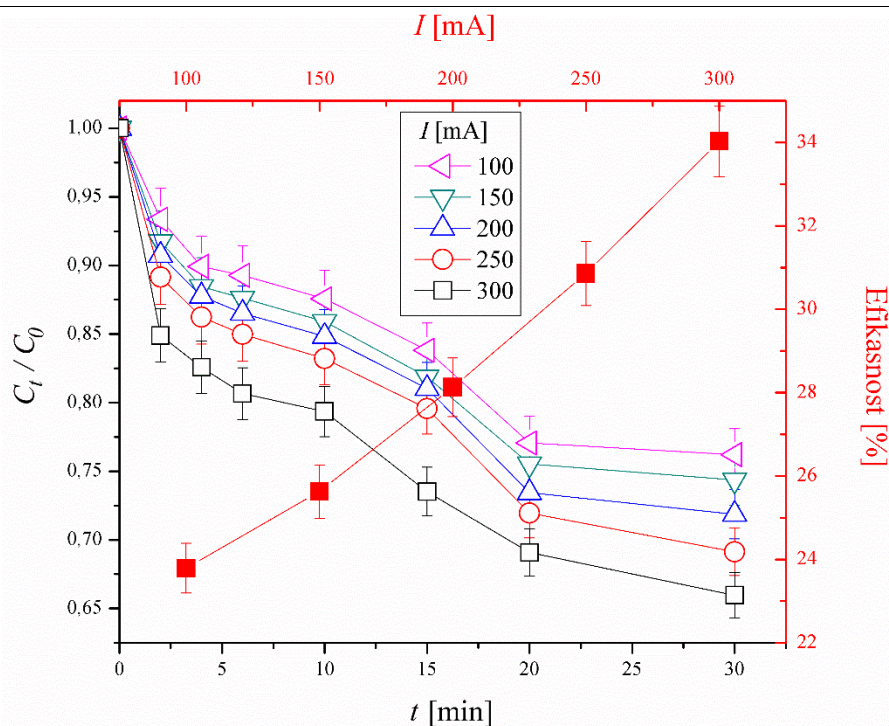


Slika 4.24. (a) Promena relativne koncentracije boje tokom direktne elektrohemijske oksidacije za sisteme sa različitim jačinama struje (crno obojeni deo slike) i zavisnost efikasnosti obezbojavanja od jačine struje (crveno obojeni deo slike); (b) Kinetika obezbojavanja rastvora AB111 direktnom elektrohemijском oksidacijom.

Početni uslovi: $[AB111] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[Na_2SO_4] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$.

Prema dobijenim rezultatima, primećuje se da sa porastom vrednosti primenjene jačine struje od 100 do 300 mA raste i efikasnost uklanjanja boje. Stoga, vrednost relativne koncentracije boje nakon 30 minuta pri 100 mA iznosi 0,87, a sa povećanjem jačine struje relativna koncentracija boje nakon 30 minuta opada i iznosi 0,64. Pri najnižoj jačini struje (100 mA), nakon 30 minuta, uklonjeno je 12,6% boje, dok je u sistemu u kome je primenjena jačina struje 300 mA za isto vreme uklonjeno 36,1% boje. Prema prikazanim rezultatima, sa porastom vrednosti primenjene jačine struje raste i brzina reakcije. Tako, kada je vrednost jačine struje 100 mA, vrednost brzine reakcije sistema iznosi $0,0045 \text{ min}^{-1}$, a sa porastom vrednosti jačine struje do 300 mA, vrednost brzine reakcije iznosi $0,0162 \text{ min}^{-1}$. Dobijeni rezultati su u skladu sa ispitivanjima *de Oliveira Morais* (*de Oliveira Morais*) i saradnika [101] koji su uočili da sa povećanjem jačine struje u sistemu u kome je upotrebljena aktivna anoda $Ti/Ru_{0.34}Ti_{0.66}O_2$, takođe dolazi do povećanja efikasnosti procesa. Povećanje jačine struje povećava i količinu adsorbovanih radikala (reakcija 3.4) kao i viših oksida (reakcija 3.5). Paralelna reakcija tokom direktne elektrohemijske oksidacije jeste i nastajanje kiseonika (reakcija 3.7). Takođe, adsorpcija boje je jako bitna za elektrohemijску oksidaciju organskih molekula. Porast stepena oksidacije je posledica povećanog direktnog prenosa elektrona između površine elektrode i adsorbovanih molekula [103,326].

Zavisnost efikasnosti obezbojavanja rastvora AV109 tokom direktne elektrohemijske oksidacije od jačine struje ispitivana je u opsegu od 100 do 300 mA. Na slici 4.25. prikazana je promena relativne koncentracije boje AV109 tokom obezbojavanja rastvora direktnom elektrohemijском oksidacijom za reakcione sisteme pri različitim jačinama struje (crno obojeni deo slike) i zavisnost efikasnosti obezbojavanja rastvora AV109 direktnom elektrohemijском oksidacijom od jačine struje (crveno obojeni deo slike).



Slika 4.25. Promena relativne koncentracije boje AV109 tokom vremena pri direktnoj elektrohemijskoj oksidaciji za reakcione sisteme sa različitim jačinama struje (crno obojeni deo slike) i zavisnost efikasnosti obezbojavanja rastvora AV109 direktnom elektrohemijskom oksidacijom od jačine struje (crveno obojeni deo slike).

Početni uslovi: $[AV109] = 0,084 \text{ mol dm}^{-3}$, $[Na_2SO_4] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $pH = 5,5$.

Analizom rezultata prikazanih na slici 4.25., uočava se ista zavisnost kao kod ispitivanja antrahinonske boje AB111, da sa porastom jačine struje raste efikasnost obezbojavanja rastvora AV109 direktnom elektrohemijskom oksidacijom. U reakcionom sistemu u kome je korišćena jačina struje 100 mA, nakon 60 minuta efikasnost obezbojavanja rastvora bila je 23,8%. Sa porastom jačine struje do 300 mA efikasnost procesa raste do 34,0%. Tokom ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 direktnom elektrohemijskom oksidacijom pod identičnim početnim uslovima, nakon 30 minuta efikasnost je bila u opsegu od 12,6 do 36,1%. Poređenjem dobijenih rezultata sa rezultatima efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 pod identičnim uslovima, može se zaključiti da promena jačine struje u ispitivanom opsegu od 100 do 300 mA manje utiče na efikasnost obezbojavanja rastvora boje AV109 direktnom elektrohemijskom oksidacijom nego u slučaju AB111.

U cilju projektovanja ekonomski isplativog sistema, potrebno je izračunati specifični utrošak električne energije po zapremini rastvora (jednačina 4.16) u kWh m^{-3} [103]:

$$Potrošnja = \frac{U \cdot I \cdot t}{V_s} \quad (4.16)$$

t – Vreme elektrolize, h;

U – Napon, V;

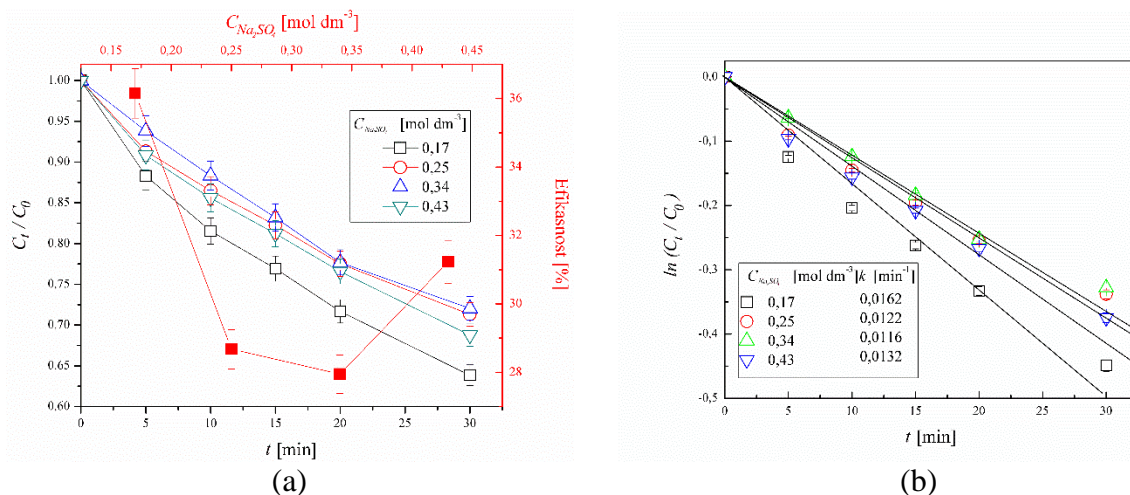
I – Jačina struje, A;

V_s – Zapremina sistema, m^3

Izračunata vrednost specifičnog utroška električne energije raste od 0,75 do 2,5 kWh m^{-3} (napon u reakcionom sistemu raste od 3 do 4,25 V). Poređenjem vrednosti konstante brzine reakcije i specifičnog utroška električne energije, primećuje se da je konstanta brzine veća 3,6 puta nego

kada je primenjena jačina struje od 100 mA, ali i da je ekonomičnija upotreba sistema sa manjim specifičnim utroškom električne energije.

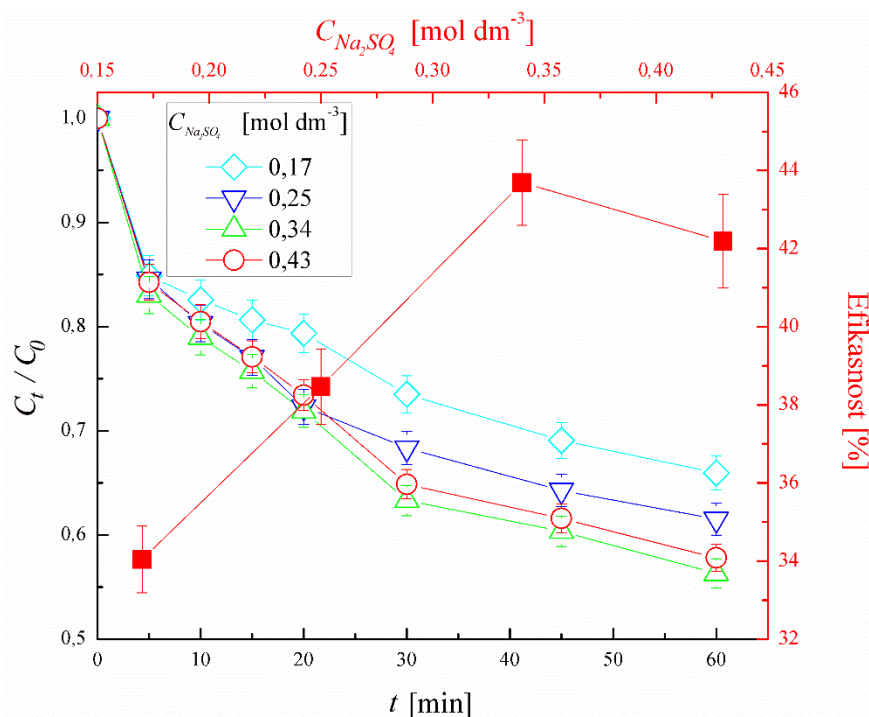
Uticaj početne koncentracije elektrolita ispitivan je u opsegu koncentracija od 0,17 do 0,43 mol dm⁻³ natrijum-sulfata. Na slici 4.26.a je prikazana promena relativne koncentracije AB111 tokom vremena obezbojavanja rastvora direktnom elektrohemijском oksidacijom (crno obojeni deo slike) i zavisnost efikasnosti procesa od početne koncentracije elektrolita (crveno obojeni deo slike). Kinetika obezbojavanja rastvora AB111 direktnom elektrohemijском oksidacijom za sisteme sa različitim početnim koncentracijama elektrolita prikazana je na slici 4.26.b.



Slika 4.26. (a) Promena relativne koncentracije tokom vremena obezbojavanja AB111 direktnom elektrohemijском oksidacijom (crno obojeni deo slike) i zavisnost efikasnosti obezbojavanja od početne koncentracije elektrolita (crveno obojeni deo slike); (b) Kinetika obezbojavanja rastvora direktnom elektrohemijском oksidacijom za sisteme sa različitim početnim koncentracijama elektrolita. Početni uslovi: [AB111] = 0,084 mmol dm⁻³, $I = 300$ mA.

Analizom rezultata prikazanih na slici 4.26., može se uočiti da je najefikasniji sistem onaj sa najmanjom koncentracijom elektrolita. U sistemu u kome je upotrebljeno 0,17 mol dm⁻³ natrijum-sulfata nakon 30 minuta, uklonjeno je 36,1% boje. Porastom početne koncentracije elektrolita do 0,43 mol dm⁻³ efikasnost procesa opada, do 31,2%. Ista zavisnost je potvrđena i prilikom određivanja vrednosti konstante brzine reakcije. Najveća konstanta brzine reakcije (0,0162 min⁻¹) dostignuta je u sistemu sa najmanjom koncentracijom elektrolita. Ova pojava je posledica povećanog stvaranja kiseonika (reakcija 3.7) kao i povećanog formiranja adsorbovanih radikala (reakcija 3.4). Dobijeni rezultati potvrđuju da se reakcija stvaranja kiseonika odvija pre nego oksidacija organskih molekula kada se koristi IrO_x anoda [327].

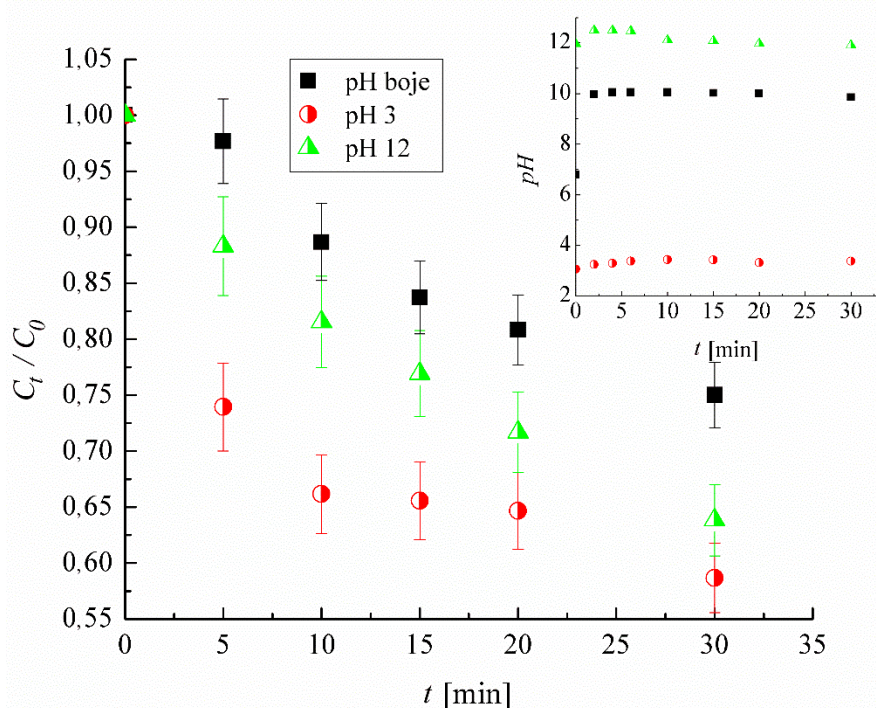
Uticaj početne koncentracije elektrolita na efikasnost obezbojavanja rastvora boje AV109 direktnom elektrohemijском oksidacijom ispitivan je u istom opsegu koncentracija natrijum-sulfata kao i tokom ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111. Na slici 4.27. prikazana je promena relativne koncentracije AV109 tokom vremena pri direktnoj elektrohemijскоj oksidaciji za sisteme sa različitim početnim koncentracijama elektrolita (crno obojeni deo slike) i zavisnost efikasnosti obezbojavanja od koncentracije elektrolita (crveno obojeni deo slike).



Slika 4.27. Promena relativne koncentracije AV109 tokom vremena pri direktnoj elektrohemijskoj oksidaciji za reakcione sisteme sa različitim koncentracijama elektrolita (crno obojeni deo slike) i zavisnost efikasnosti obezbojavanja AV109 od koncentracije elektrolita (crveno obojeni deo slike). Početni uslovi: $[AV109] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$, $\text{pH} = 5,5$.

Prema dobijenim rezultatima uticaja koncentracije natrijum-sulfata na efikasnost procesa, primećuje se da sa porastom koncentracije elektrolita od $0,17 \text{ mol dm}^{-3}$ do $0,34 \text{ mol dm}^{-3}$ raste efikasnost od 34,0 do 43,7% dok sa daljim povećanjem početne koncentracije elektrolita efikasnost opada do 42,2% u sistemu sa $0,43 \text{ mol dm}^{-3}$. Poređenjem dobijenih rezultata sa rezultatima ispitivanja uticaja koncentracije elektrolita na efikasnost obezbojavanja rastvora AB111 primećuje se da je efikasnost direktne elektrohemijske oksidacije u slučaju boje AB111 niža. U najefikasnijem sistemu ($C_{Na_2SO_4} = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$) nakon 30 minuta je uklonjeno 36,1% AB111.

Uticaj početne vrednosti pH rastvora na direktnu elektrohemijsku oksidaciju antrahinonske boje AB111 ispitivan je pri $\text{pH} = 3$, $\text{pH} = 12$ i na vrednosti pH rastvora boje ($\text{pH} = 6,8$). Početna pH vrednost podešavana je dodavanjem potrebne količine vodenih rastvora sumporne kiseline i natrijum-hidroksida. Dobijeni rezultati prikazani su na slici 4.28.



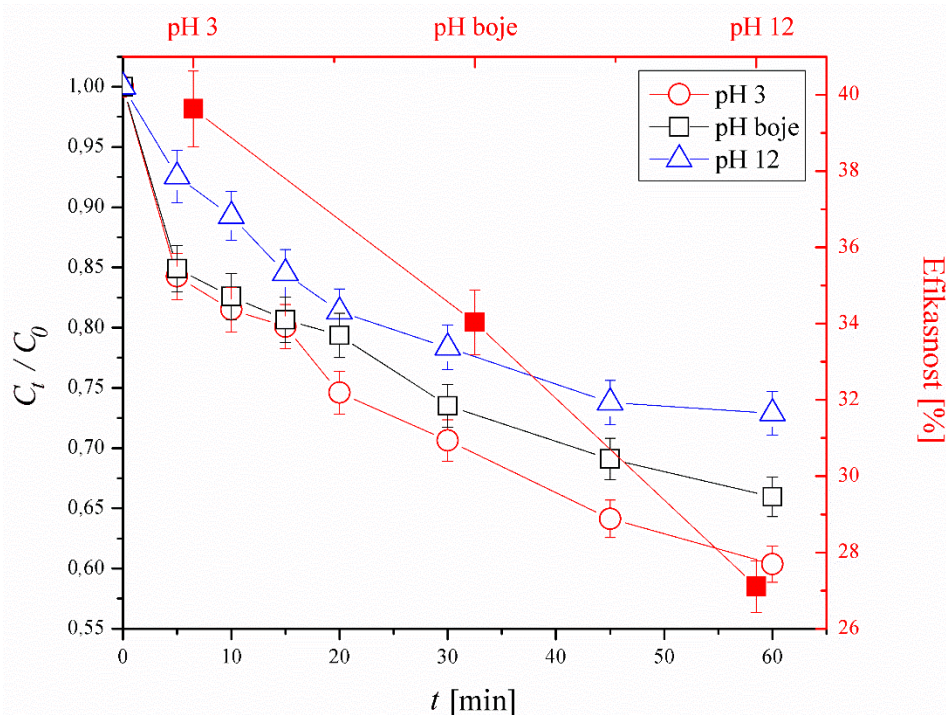
Slika 4.28. Promena relativne koncentracije tokom vremena obezbojavanja AB111 direktnom elektrohemijском oksidacijom za sisteme sa različitim početnim pH vrednostima.

Dodatak: promena pH vrednosti tokom procesa.

Početni uslovi: $[AB111] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[Na_2SO_4] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$.

Analizom dobijenih rezultata, primećuje se da je direktna elektrohemijска oksidacija najefikasnija u kiseloj sredini, dok sa porastom početne vrednosti pH efikasnost obezbojavanja rastvora opada. Efikasnost obezbojavanja rastvora boje AB111 u kiseloj sredini iznosi 41,4%. U sistemu u kome je početna pH vrednost 3, primećuje se porast vrednosti pH ispitivanog elektrolita usled nastanka OH^- jona tokom elektrolize boje (dodatak na slici 4.28.) [142]. Sa porastom vrednosti pH na $pH = 12$, efikasnost obezbojavanja rastvora opada na 25,0%. Razlika u efikasnosti procesa pri različitim početnim vrednostima pH elektrolita može se pripisati mogućoj amino-imino tautomerizaciji boje AB111 [109].

Zavisnost efikasnosti obezbojavanja rastvora boje AV109, pri direktnoj elektrohemijсkoj oksidaciji, od pH vrednost rastvora ispitivana je pri $pH = 3$, $pH_{boje} = 5,5$ i $pH = 12$. Promena relativne koncentracije AV109 tokom vremena pri direktnoj elektrohemijсkoj oksidaciji za sisteme sa različitim početnim vrednostima pH rastvora (crno obojeni deo slike) i zavisnost efikasnosti direktne elektrohemijсke oksidacije od početne vrednosti pH rastvora (crveno obojeni deo slike) prikazani su na slici 4.29.



Slika 4.29. Promena relativne koncentracije AV109 tokom vremena pri direktnoj elektrohemijskoj oksidaciji za sisteme sa različitim vrednostima pH rastvora (crno obojeni deo slike) i zavisnost efikasnosti obezbojavanja rastvora AV109 od vrednosti pH rastvora (crveno obojeni deo slike).

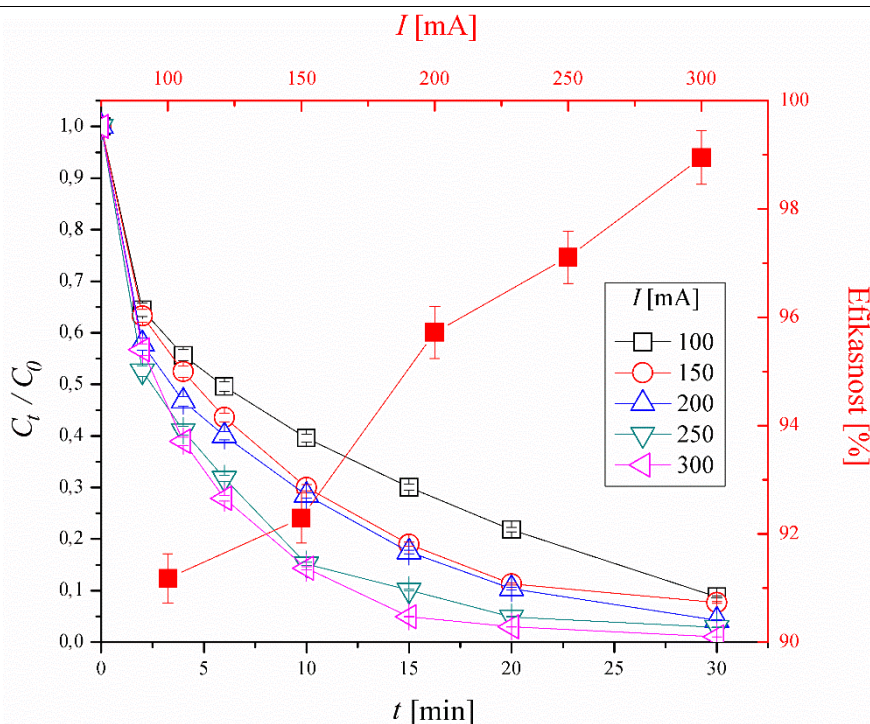
Početni uslovi: $[AV109] = 0,084 \text{ mol dm}^{-3}$, $[Na_2SO_4] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$ $I = 300 \text{ mA}$.

Prema prikazanim rezultatima može se zaključiti da je direktna elektrohemijska oksidacija boje AV109 najefikasnija u kiselj sredini. U reakcionom sistemu u kome je početna pH vrednosti $pH = 3,0$ nakon 30 minuta razgrađeno je 36,1% boje, a sa porastom pH vrednosti opada efikasnost tako da je pri $pH = 12$ za isti vremenski period razgrađeno 27,1% boje. Ista zavisnost je utvrđena prilikom obezbojavanja rastvora boje AB111. Pri $pH = 3$ efikasnost direktne elektrohemijske oksidacije AB111 je 41,4% dok je u sistemu sa početnom $pH = 12$ efikasnost iznosila 25,0%.

4.2.2. Ispitivanje efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 i AV109 indirektnom elektrohemijskom oksidacijom

Tokom ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora boja AB111 i AV109 indirektnom elektrohemijskom oksidacijom, kao elektrolit je upotrebljen natrijum-hlorid. Mehanizam nastanka „aktivnog“ hlora i razgradnja organskih zagađujućih materija indirektnom elektrohemijskom oksidacijom objašnjen je reakcijama 3.8–3.10, a šematski je prikazan na slici 3.7.

Kao i kod direktne elektrohemijske oksidacije, brzina indirektno elektrohemijske oksidacije boje AB111 se može opisati kinetičkim modelom pseudo-prvog reda, a AV109 kinetičkim modelom pseudo-drugog reda. Kinetika indirektno elektrohemijske oksidacije obe boje prikazani su u prilogu disertacije na slikama P.4.–P.9. Uticaj jačine struje na indirektnu elektrohemijsku oksidaciju ispitivan je u opsegu 100–300 mA. Na slici 4.30, prikazan je uticaj jačine struje na relativnu koncentraciju boje (crno obojeni deo slike) i na efikasnost indirektno elektrohemijske oksidacije AB111 nakon 30 minuta (crveno obojeni deo slike). Eksperimentalni podaci dobijeni ispitivanjem efikasnosti obezbojavanja rastvora boje AB111 indirektnom elektrohemijskom oksidacijom opisani kinetičkim modelima pseudo-prvog reda u sistemima sa različitim jačinom struje prikazani su u prilogu (slika P.4.).

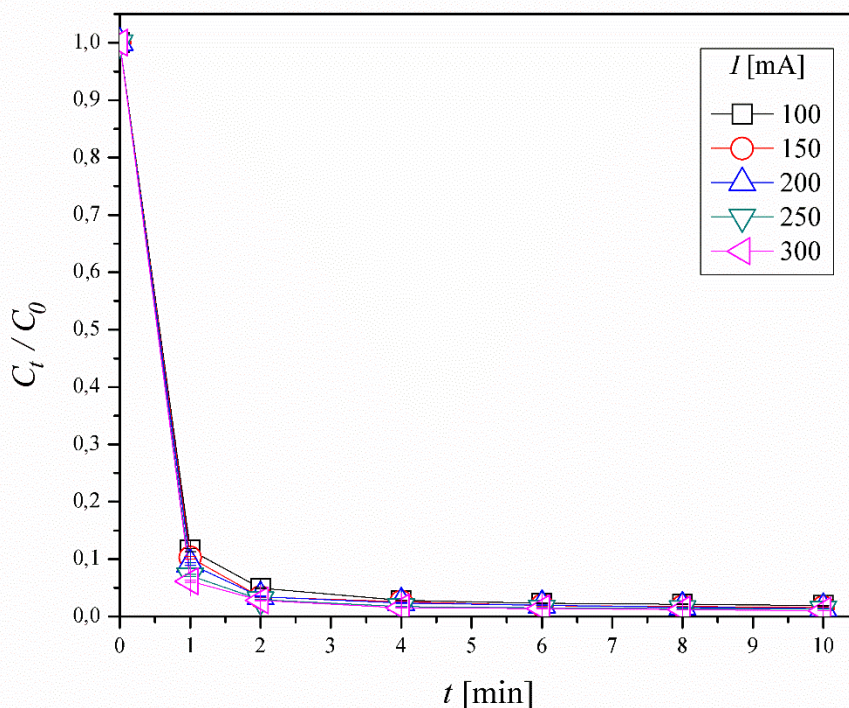


Slika 4.30. Promena relativne koncentracije boje tokom indirektno elektrohemijske oksidacije za sisteme pri različitim jačinama struje (crno obojeni deo slike) i zavisnost efikasnosti obezbojavanja od jačine struje (crveno obojeni deo slike).

Početni uslovi: $[AB111] = 0,084 \text{ mol dm}^{-3}$, $[NaCl] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $pH = 3$.

Analizom dobijenih rezultata (slika 4.30), može se primetiti da sa porastom jačine struje raste i efikasnost obezbojavanja rastvora boje AB111 indirektnom elektrohemijom oksidacijom. Pri najnižoj vrednosti primenjene struje (100 mA), nakon 30 minuta, uklonjeno je 91,1% boje. U sistemu u kome je primenjena jačina struje od 300 mA, uklonjeno je 98,9% boje. Ista zavisnost se primećuje i kod konstanti brzine reakcije indirektno elektrohemijske oksidacije. Takođe, proračunom specifičnog utroška električne energije potrebne za odigravanje procesa, primećuje se da povećanje konstante brzine reakcije od $0,0835 \text{ min}^{-1}$ (100 mA) do $0,1887 \text{ min}^{-1}$ (300 mA), povećava utrošak električne energije sa $0,875$ na $2,97 \text{ kWh m}^{-3}$ (promena napona u sistemu od 3,5 do 5,25 V). Kao i u slučaju direktno elektrohemijske oksidacije, konstanta brzine reakcije u sistemu u kome je jačina struje bila 300 mA bila je veća nego u sistemu sa najmanjom vrednosti jačine struje (2,25 puta), ali je sistem manje ekonomičan.

Uticaj jačine struje na efikasnost obezbojavanja rastvora AV109 ispitivan je u opsegu od 100 do 300 mA pri konstantnoj početnoj koncentraciji natrijum-hlorida korišćenog kao elektrolit i pri $pH = 5,5$. Na slici 4.31. prikazana je promena relativne koncentracije tokom vremena obezbojavanja rastvora AV109 indirektnom elektrohemijom oksidacijom za reakcione sisteme sa različitim jačinama struje.

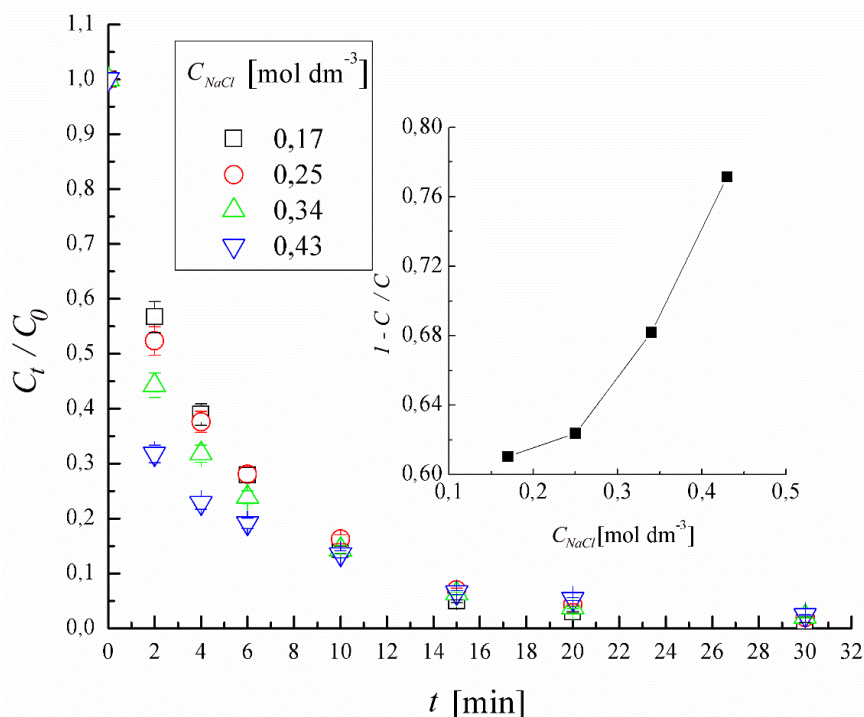


Slika 4.31. Promena relativne koncentracije boje AV109 tokom vremena pri indirektnoj elektrohemskoj oksidaciji za sisteme sa različitim jačinama struje.

Početni uslovi: $[AV109] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[NaCl] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $pH = 5,5$.

Prema rezultatima prikazanim na slici, primećuje se da je već nakon 10 minuta obezbojavanja rastvora AV109 efikasnost procesa viša od 98,0%. Nakon prvog minuta, u sistemu u kome je $I = 100 \text{ mA}$ efikasnost je 88,5%, a sa porastom jačine struje na 300 mA efikasnost je 92,8%. Pod istim početnim uslovima kod AB111 je pri $I = 100 \text{ mA}$ nakon 10 minuta koncentracija boje u rastvoru smanjena za 60,4%, a u sistemu sa primenjenom jačinom struje od 300 mA za isto vreme koncentracija AB111 je smanjena za 85,7%. Poređenjem prikazanih vrednosti, može se zaključiti da je indirektna elektrohemjska oksidacija daleko efikasnija u slučaju AV109.

Uticaj početne koncentracije soli na efikasnost obezbojavanja rastvora boje AB111 indirektnom elektrohemjskom oksidacijom ispitivan je pri pet različitim početnim koncentracijama soli u opsegu $0,17\text{--}0,51 \text{ mol dm}^{-3}$, pri konstantnoj jačini struje (300 mA). Promena relativne koncentracije boje tokom vremena obezbojavanja indirektnom elektrohemjskom oksidacijom i zavisnost efikasnosti indirektno elektrohemjske oksidacije od početne koncentracije elektrolita u prva dva minuta su prikazani na slici 4.32. Kinetika obezbojavanja rastvora AB111 indirektnom elektrohemjskom oksidacijom pri različitim početnim koncentracijama elektrolita prikazana je u prilogu (slika P.6.).



Slika 4.32. Promena relativne koncentracije boje AB111 tokom vremena obezbojavanja indirektnom elektrohemijom za sisteme sa različitim početnim koncentracijama elektrolita. Dodatak: zavisnost efikasnosti obezbojavanja od početne koncentracije elektrolita za sisteme sa različitim početnim koncentracijama elektrolita nakon 2 minuta.

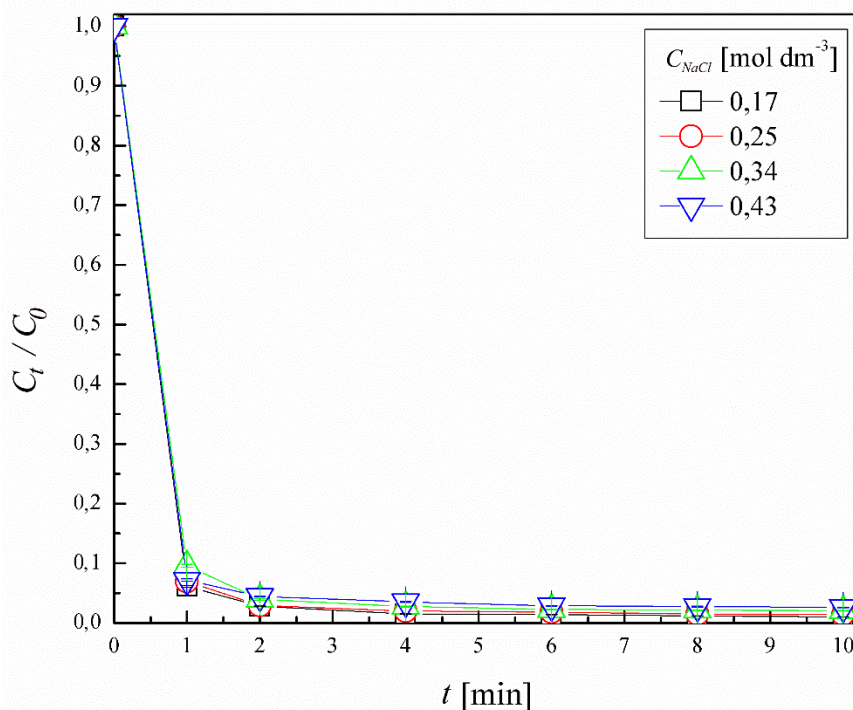
Početni uslovi: $[AB111] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$, $\text{pH} = 6,8$.

Rezultati dobijeni ispitivanjem uticaja koncentracije elektrolita na efikasnost indirektno elektrohemijske oksidacije (Slika 4.32.) pokazuju da sa povećanjem početne koncentracije natrijum-hlorida raste efikasnost procesa obezbojavanja rastvora boje. Dobijeni eksperimentalni podaci se mogu obrazložiti stvaranjem veće količine aktivnog hlora u reakcionom sistemu koji bi prema Faradejevom (Faraday) zakonu trebao biti proporcionalan struji, ali sa daljim povećanjem početne koncentracije elektrolita, može doći do smanjenja efikasnosti zbog ometanja generisanja aktivnog hlora reakcijom izdvajanja kiseonika [113]:



Razlika u efikasnosti obezbojavanja rastvora boje AB111 se primećuje već u toku prva dva minuta reakcije. Najveća efikasnost je u reakcionom sistemu sa najvećom početnom koncentracijom elektrolita ($0,43 \text{ mol dm}^{-3}$). U navedenom sistemu početna koncentracija je uvećana 2,5 puta, a efikasnost ovog sistema za 16,1% veća u odnosu na sistem sa najmanjom početnom koncentracijom soli. Takav trend se nastavlja i u početnom delu reakcije (prvih deset minuta). Analizom celokupnog toka obezbojavanja rastvora (30 minuta), može se zaključiti da je ekonomski isplativije koristiti manju koncentraciju soli.

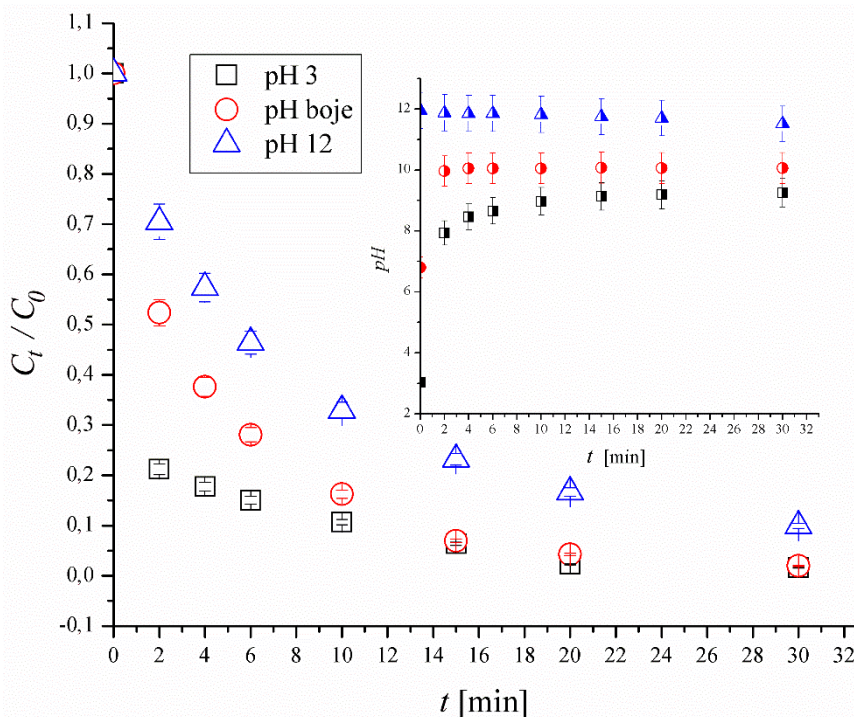
Uticaj početne koncentracije natrijum-hlorida na efikasnost indirektno elektrohemijske oksidacije AV109 ispitivana je u opsegu koncentracija od $0,17$ do $0,43 \text{ mol dm}^{-3}$. Promena relativne koncentracije boje AV109 tokom vremena obezbojavanja rastvora indirektnom elektrohemijom za sisteme sa različitim koncentracijama elektrolita prikazana je na slici 4.33.



Slika 4.33. Promena relativne koncentracije AV109 tokom vremena pri indirektnoj elektrohemijskoj oksidaciji za sisteme sa različitim koncentracijom elektrolita. Početni uslovi: $[AV109] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$, $\text{pH} = 5,5$.

Analizom prikazanih rezultata se, kao i prilikom ispitivanja uticaja jačine struje, primećuje visoka efikasnost već nakon prvog minuta obezbojavanja rastvora. U prvom minutu indirektno elektrohemijske oksidacije, u sistemu sa početnom koncentracijom natrijum-hlorida od $0,17 \text{ mol dm}^{-3}$ uklonjeno je 93,9% dok sa porastom početne koncentracije neznatno opada efikasnost do 92,9% u sistemu sa $0,43 \text{ mol dm}^{-3}$. Nakon 10 minuta procesa, efikasnost svih sistema veća je od 98%. Poređenjem dobijenih rezultata sa rezultatima ispitivanja obezbojavanja AB111 pri identičnim početnim uslovima, primećuje se da je indirektna elektrohemijska oksidacija efikasnija u slučaju boje AV109.

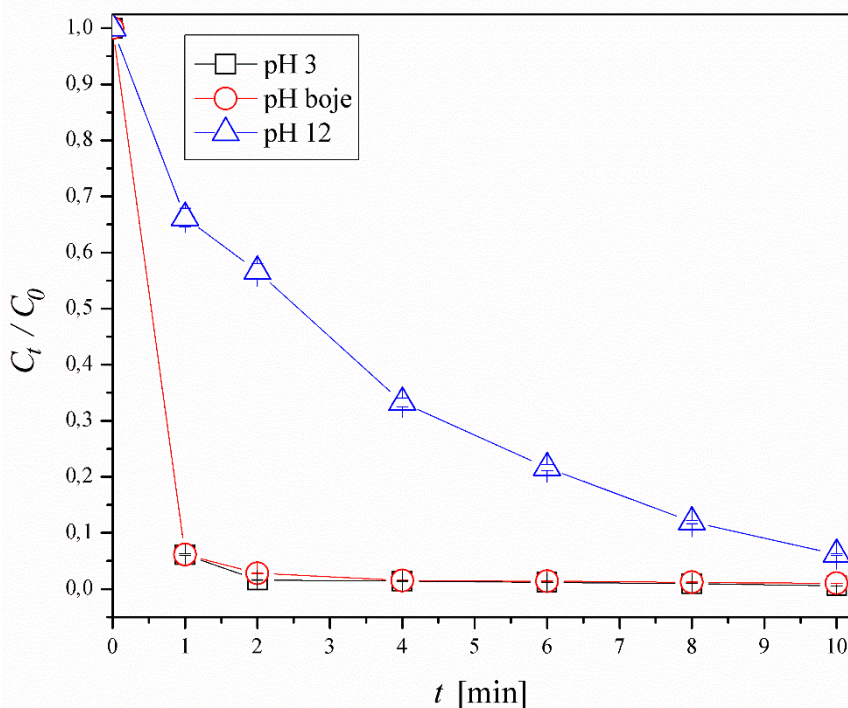
Uticaj početne vrednosti pH na efikasnost obezbojavanja rastvora AB111 indirektnom elektrohemijskom oksidacijom ispitivan je pri početnim vrednostima $\text{pH} = 3,0$, $6,8$ i 12 pri identičnim početnim uslovima ($[AB111] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[NaCl] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$). Na slici 4.34. prikazana je promena relativne koncentracije boje AB111 i vrednosti pH tokom vremena pri indirektnoj elektrohemijskoj oksidaciji i različitim početnim vrednostima pH sistema. U prilogu disertacije na slici P.8. prikazana je kinetika obezbojavanja rastvora AB111 indirektnom elektrohemijskom oksidacijom pri različitim početnim vrednostima pH rastvora.



Slika 4.34. Promena relativne koncentracije boje AB111 i (dodatak) vrednosti pH tokom vremena pri indirektnoj elektrohemijskoj oksidaciji i različitim početnim vrednostima pH sistema. Početni uslovi: $[AB111] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[NaCl] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$.

Ranijim ispitivanjima je pokazano da sastav smeše „aktivnog“ hlora u sistemu zavisi od vrednosti pH sistema [328]. U kiseloj sredini je potpuna iskorišćenost aktivne supstance, dok sa porastom vrednosti pH rastvora iz smeše „aktivnog“ hlora je jedino prisutan hipohlorit. Stoga, najveća efikasnost obezbojavanja rastvora AB111 jeste u sistemu sa početnom pH = 3 zbog veće količine generisanog „aktivnog“ hlora i reakcija se brže odigrava nego u neutralnoj i baznoj sredini. Povećanjem početne vrednosti pH, hipohlorasta kiselina disosuje na manje aktivan jon hipohlorita, što izaziva smanjenje efikasnosti procesa (u sistemu bez podešavanja vrednosti pH). Daljim povećanjem vrednosti pH, u baznoj sredini, povećava se disocijacija hipohloraste kiseline, što dodatno negativno utiče na efikasnost obezbojavanja rastvora boje indirektnom elektrohemijском oksidacijom. Slično ponašanje je primećeno u ispitivanjima efikasnosti elektrohemijske razgradnje C.I. bazno žuto 28 [329] i C.I. reaktivni oranž 16 [328]. Poređenjem dobijenih rezultata direktne i indirektno elektrohemijske oksidacije AB111 upotrebom aktivne IrO_x anode, indirektna elektrohemijška oksidacije u kojoj je kao elektrolit korišćen natrijum-hlorid jeste daleko efikasnija i već nakon 30 minuta u svim sistemima je efikasnost obezbojavanja najmanje 90%.

Uticaj vrednosti pH na efikasnost indirektno elektrohemijske oksidacije ispitivan je pri početnim vrednostima pH = 3,0, 5,5 i 12. Promena relativne koncentracije boje AV109 tokom vremena pri indirektnoj elektrohemijškoj oksidaciji pri različitim vrednostima pH rastvora, prikazana je na slici 4.35.



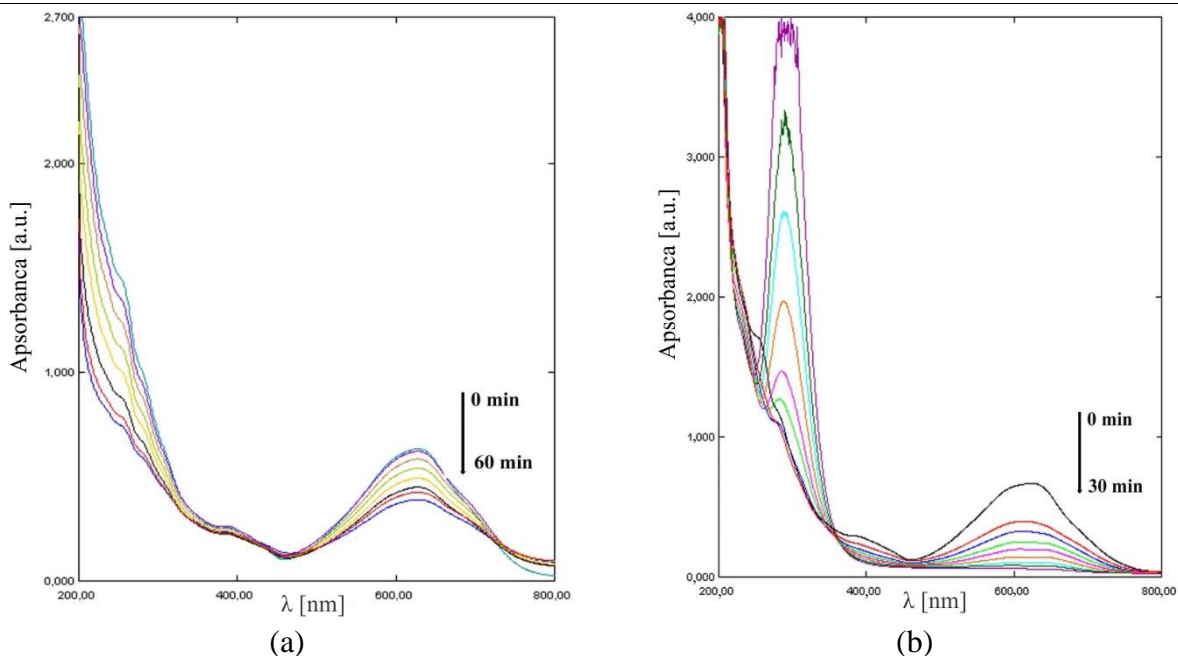
Slika 4.35. Promena relativne koncentracije boje AV109 tokom vremena pri indirektnoj elektrohemijskoj oksidaciji za reakcione sisteme sa različitim vrednostima pH. Početni uslovi: $[AV109] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[NaCl] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$.

Prema prikazanim rezultatima na slici 4.35., može se zaključiti da je efikasnost obezbojavanja rastvora AV109 indirektnom elektrohemijskom oksidacijom pri $\text{pH} = 3$ i $\text{pH} = 5,5$ približno ista, a da sa porastom vrednosti pH rastvora do 12 efikasnost procesa opada. Poređenjem efikasnosti posle prvog minuta obezbojavanja rastvora, u sistemu sa početnom pH vrednosti rastvora $\text{pH} = 3$ koncentracija boje je opala za 93,9%, dok je u sistemu u kome je početna vrednost bila $\text{pH} = 12$ efikasnost obezbojavanja rastvora bila 34,0%. Ista zavisnost efikasnosti od početne vrednosti pH rastvora je ustanovljena tokom ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 pod istim početnim uslovima. U sistemu sa početnom vrednosti $\text{pH} = 3$, nakon 10 minuta, efikasnost indirektno elektrohemijske oksidacije bila je 89,3%, dok je sa porastom do $\text{pH} = 12$, za isto vreme koncentracija opala za 67,1%. Jedan od mogućih razloga bržeg obezbojenja rastvora boje AV109 indirektnom elektrohemijskom oksidacijom u odnosu na rastvor AB111 jeste u boljoj solvataciji molekula AV109 i olakšanom napadu reaktivne čestice.

4.2.3. UV-Vis, FT-IR i analiza ukupnog sadržaja organskog ugljenika

4.2.3.1. UV-Vis spektri direktne i indirektno elektrohemijske oksidacije

Kinetika obezbojavanja rastvora antrahinonske boje AB111 praćena je UV-Vis spektroskopijom. Na slici 4.36. su prikazane promene koncentracije tokom elektrolize praćene slabljenjem trake na talasnoj dužini 634 nm na kojoj se nalazi apsorpcioni maksimum antrahinonske boje AB111 [137].

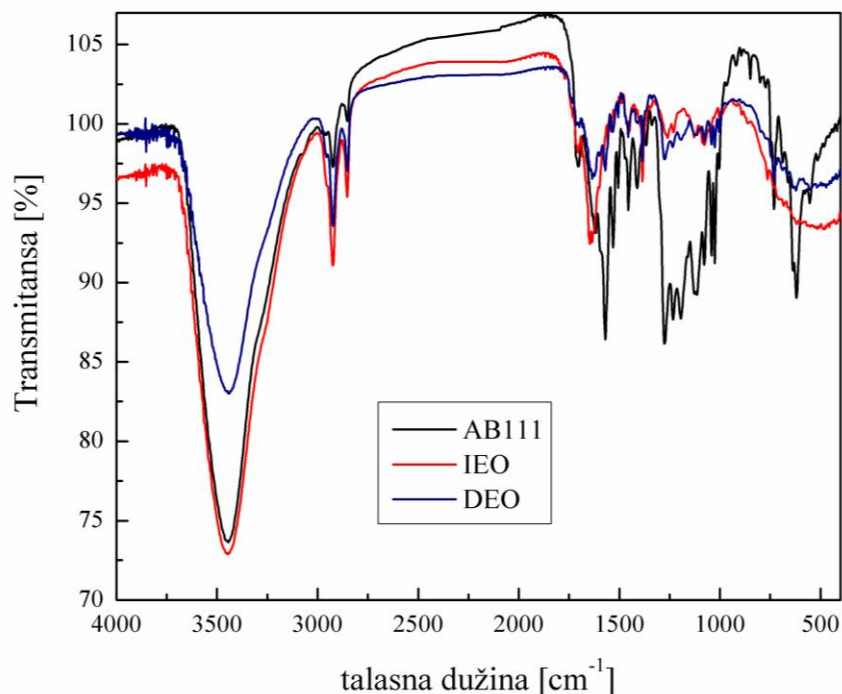


Slika 4.36. UV-Vis spektri sistema dobijeni tokom obezbojavanja rastvora AB111 (a) direktnom i (b) indirektnom elektrohemijom oksidacijom. Početni uslovi: $[AB111] = 0,084 \text{ mol dm}^{-3}$, $[Na_2SO_4] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$ (za DEO), $[NaCl] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$ (za IEO), $I = 300 \text{ mA}$, $pH = 3$.

Prilikom ispitivanja indirektno elektrohemijske oksidacije, potpuno obezbojavanja rastvora primećuje se već nakon 30 minuta tretmana (slika 4.36.). Proces direktne elektrohemijske oksidacije predstavlja manje efikasnu metodu jer se ne postiže potpuno obezbojavanje rastvora boje nakon 60 minuta (slika 4.36.a). Nastajanje hipohlorita tokom indirektno elektrolize (slika 4.36.b) može se primetiti na 292 nm talasne dužine (apsorpcioni maksimum hipohlorita) [330].

4.2.3.2. FT-IR analiza uzoraka dobijenih nakon elektrohemijske oksidacije

Proizvodi razgradnje boje AB111 dobijeni elektrohemijom razgradnjom boje AB111 ispitivani su upotrebom FT-IR spektroskopije. Uzorci su pripremljeni ekstrakcijom rastvora dietil-etrom kao što je objašnjeno u Eksperimentalnom delu rada. FT-IR spektar boje je prikazan na slikama 4.17a i 4.37, a FT-IR spektar boje je objašnjen u delu ispitivanja efikasnosti uklanjanja boje AB111 adsorpcijom česticama na bazi aluminijum-oksida dopiranih gvožđe(III)-oksidom u tački 4.2.3.

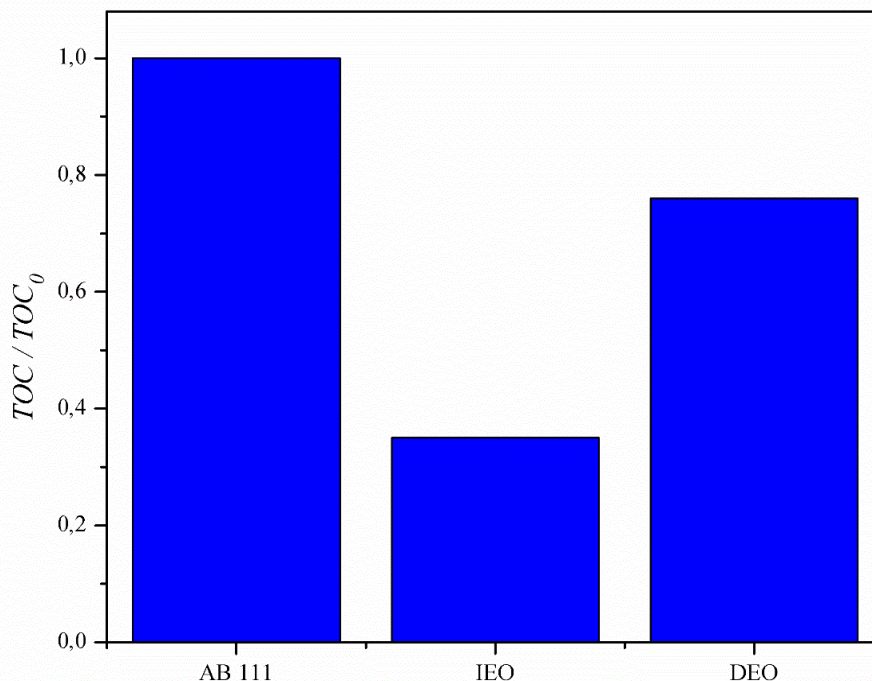


Slika 4.37. FT-IR spektri AB111 i ekstrahovanih proizvoda direktne i indirektno elektrohemijske oksidacije boje AB111. Početni uslovi: $[AB111] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[NaCl] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $[Na_2SO_4] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$.

Spektri dobijeni FT-IR spektroskopijom proizvoda direktne i indirektno elektrohemijske oksidacije u odnosu na spektar boje, razlikuju se po povećanju intenziteta apsorpcionih maksimuma na 2922 i 2855 cm^{-1} u proizvodima razgradnje koji pripadaju vibracijama alifatičnih veza. Takođe, u FT-IR spektru proizvoda indirektno elektrohemijske oksidacije se primećuje povećanje intenziteta apsorpcione trake na 1382 cm^{-1} ($-CH_3$) i nestanak trake na 729 cm^{-1} ($C-H$). Pored navedenih promena, nakon indirektno elektrohemijske oksidacije se primećuje promena u opsegu traka od 1630 do 1645 cm^{-1} koje se mogu pripisati vibracijama karbonilne grupe i koje ukazuju na promene u strukturi hinona. Nestanak apsorpcione trake na 1569 cm^{-1} ukazuje na promene u aromatičnoj strukturi tokom elektrohemijske oksidacije. Smanjenje intenziteta apsorpcione trake primećene u analizi spektara elektrohemijske oksidacije u opsegu od 1273 do 1115 cm^{-1} ukazuju na moguće odsustvo $C-O$ veza.

4.2.3.3. Određivanje ukupnog organskog ugljenika

Vrednost ukupnog organskog ugljenika predstavlja značajan parametar kvaliteta vode koji opisuje opterećenje vode organskim materijama. U nastavku, ispitivana je efikasnost direktne i indirektno elektrohemijske oksidacije analizom ukupnog organskog ugljenika uzoraka direktne (nakon 60 minuta) i indirektno (nakon 30 minuta) elektrohemijske oksidacije. Na slici 4.38. prikazan je grafik uticaja elektrohemijske metode na smanjenje vrednosti ukupnog sadržaja organskog ugljenika.



Slika 4.38. Vrednosti ukupnog organskog ugljenika rastvora boje AB111 i proizvoda razgradnje nakon indirektno i direktne elektrohemijske oksidacije.

Početni uslovi: $[AB111] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[NaCl] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $[Na_2SO_4] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$.

Analizom dobijenih rezultata (slika 4.38.), uočava se da je veći procenat mineralizacije postignut u sistemu podvrgnutom indirektnoj elektrohemijskoj oksidaciji, što se i moglo očekivati na osnovu rezultata dobijenih UV-Vis spektrometrijom. Nakon indirektno elektrohemijske oksidacije od 30 minuta, u rastvoru je izmerena vrednost ukupnog organskog ugljenika koja je bila niža za 65% od početne vrednosti. Dobijena vrednost ukupnog organskog ugljenika uzorka dobijenog posle 60 minuta direktne elektrohemijske oksidacije je očekivano bila viša u odnosu na indirektnu elektrohemijsku oksidaciju. Analizom ukupnog organskog ugljenika nakon direktne elektrohemijske oksidacije utvrđeno je da je 24% boje mineralizovano, dok je UV-Vis spektrometrijom utvrđena efikasnost obezbojavanja rastvora od približno 45%.

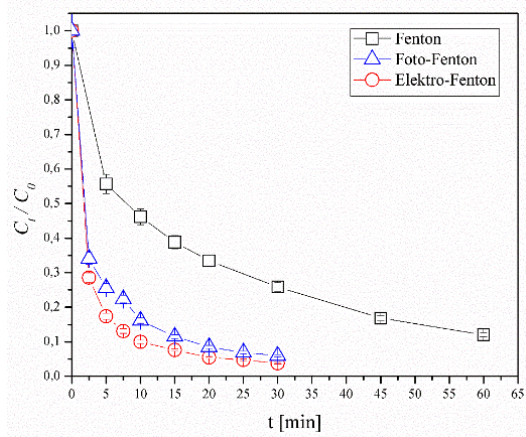
4.3. Razgradnja antrahinonskih boja višim oksidacionim procesima (Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesi)

4.3.1. Ispitivanje kinetike obezbojavanja rastvora antrahinonskih boja AB111 i AV109 višim oksidacionim procesima

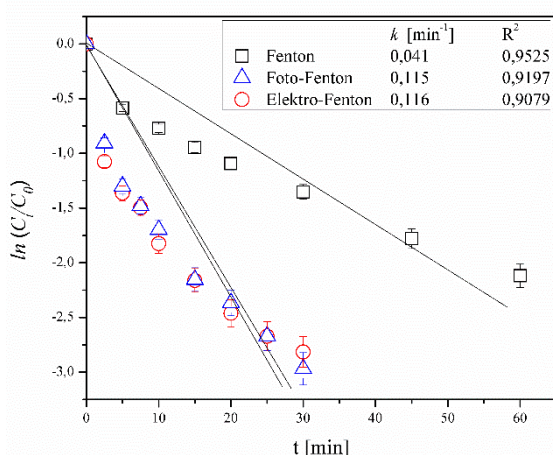
Tokom ispitivanja kinetike obezbojavanja rastvora antrahinonske boje AB111, dobijeni podaci su opisivani kinetičkim modelima prvog i drugog reda. Na slici 4.39. prikazani su izabrani rezultati opisani kinetičkim modelima prvog i drugog reda, a u tabeli 4.6. su dati kinetički parametri za deo ispitivanih reakcionih sistema. Svi grafici kinetike obezbojavanja rastvora boja AB111 i AV109 prikazani su u prilogu disertacije na slikama P.10.–P.27.

Tabela 4.6. Tabela prikaz kinetičkih parametara prvog i dugog reda dobijenih analizom rezultata Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa.

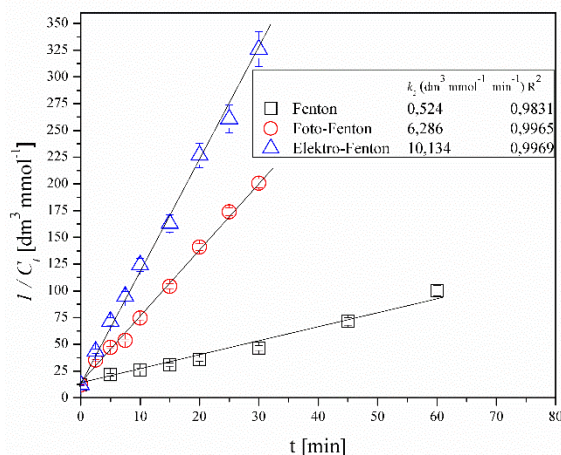
Broj	[Fe ²⁺] μmol dm ⁻³	[H ₂ O ₂] mmol dm ⁻³	[AB111] mmol dm ⁻³	Tip procesa	I mA	pH	Prvi red		Drugi red	
							k ₁ min ⁻¹	R ²	k ₂ dm ³ mmol ⁻¹ min ⁻¹	R ²
1.		1,96					0,026	0,9299	0,524	0,9783
2.	215,8	3,92				3,0	0,041	0,9525	1,402	0,9831
3.		5,88					0,035	0,9021	0,884	0,9782
4.	143,8						0,035	0,9394	1,043	0,9881
5.	287,7	3,92		Fenton		3,0	0,027	0,9151	0,508	0,9762
6.	359,7						0,023	0,9193	0,455	0,9670
7.						2,0	0,050	0,9222	2,047	0,9930
8.	215,8	3,92				2,5	0,057	0,9149	3,032	0,9970
9.						3,5	0,018	0,9332	0,274	0,9666
10.		1,96					0,095	0,9212	3,609	0,9958
11.	215,8	3,92				3,0	0,116	0,9197	6,286	0,9965
12.		5,88					0,127	0,9014	7,758	0,9971
13.	143,8						0,099	0,9182	4,451	0,9875
14.	287,7	3,92		Foto-Fenton		3,0	0,150	0,8987	13,527	0,9908
15.	359,7						0,163	0,9122	19,330	0,9951
16.			0,084			2,5	0,132	0,9136	9,532	0,9927
17.	215,8	3,92				3,5	0,117	0,9118	5,921	0,9960
18.						4,0	0,108	0,9145	4,807	0,9962
19.		1,96					0,116	0,9079	6,023	0,9960
20.	215,8	3,92				3,0	0,137	0,8982	10,134	0,9969
21.		5,88					0,142	0,8906	11,084	0,9969
22.	143,8						0,127	0,9051	7,850	0,9938
23.	287,7	3,92			300	3,0	0,145	0,8929	11,094	0,9965
24.	359,7			Elektro-Fenton			0,149	0,8947	12,903	0,9955
25.						2,0	0,140	0,9273	15,158	0,9932
26.	215,8	3,92				2,5	0,171	0,8915	21,223	0,9988
27.						3,5	0,125	0,8928	6,904	0,9969
28.					100		0,114	0,9049	5,715	0,9967
29.					150	3,0	0,119	0,9033	6,695	0,9958
30.	215,8	3,92			200		0,128	0,8935	7,769	0,9965
31.					250		0,131	0,9003	8,442	0,9974



(a)



(b)



(c)

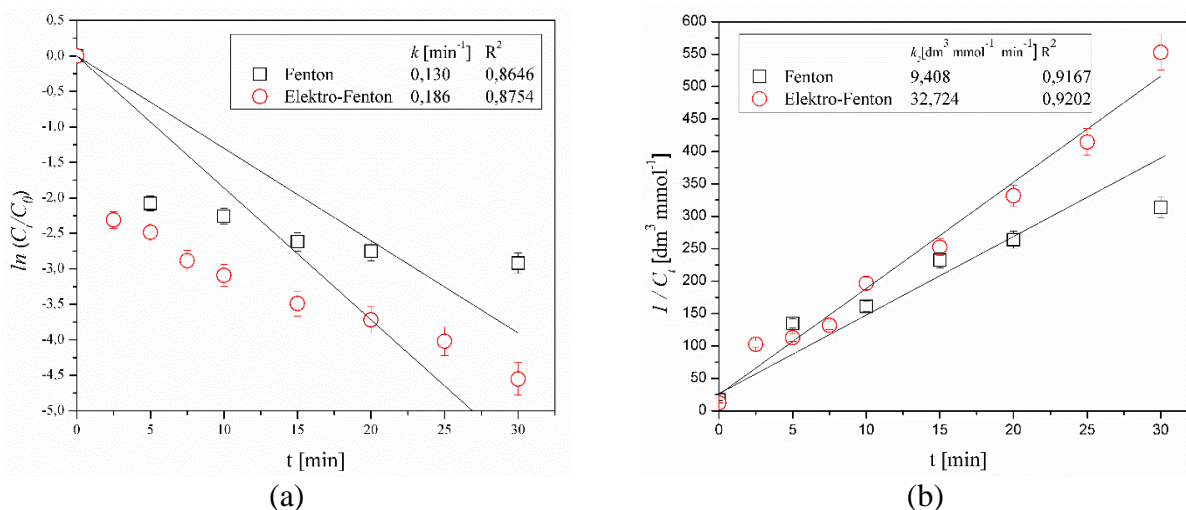
Slika 4.39. (a) Promena relativne koncentracije AB111 tokom vremena obezbojavanja rastvora Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa. Kinetički modeli (b) prvog i (c) drugog reda za obezbojavanja rastvora AV 111 Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesima.

Početni uslovi: $[AB111] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[Fe^{2+}] = 215,8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$,
 $[H_2O_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $pH = 3$, $I = 300 \text{ mA}$ (elektro-Fenton).

Na osnovu dobijenih rezultata u tabeli 4.6. i slici 4.39. svi procesi pokazuju dobro poklapanje sa kinetičkim modelom drugog reda ($R^2 > 0,99$) Vrednosti kinetičkih parametara pokazuju da je Fenton proces manje efikasan i sporiji od foto-Fenton i elektro-Fenton procesa. Poređenjem dobijenih rezultata za Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton pri istim početnim uslovima ($[AB111] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[Fe^{2+}] = 215,8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[H_2O_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $pH = 3$, $I = 300 \text{ mA}$), primećuje se da je za 60 minuta Fenton procesa efikasnost reakcije bila 87,9%, a da je nakon 30 minuta foto-Fenton i elektro-Fenton procesa efikasnost obezbojavanja bila 94,6% i 96,2%, redom. Vrednosti konstanti brzine reakcije dobijene kinetičkim modelom drugog reda prate trend efikasnosti obezbojavanja rastvora boje. Vrednost konstante brzine Fenton procesa iznosi $0,524 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, foto-Fenton $6,286 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ i elektro-Fenton $10,134 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Tokom Fenton procesa generiše se manja količina hidroksil-radikala za razliku od foto-Fenton i elektro-Fenton procesa tokom kojih se pomoću svetlosti (reakcije 3.23 i 3.24) ili struje (reakcija 3.4) generiše dodatna količina hidroksil-radikala čime se povećava efikasnost procesa.

Rezultati ispitivanja efikasnosti razgradnje boje AV109 Fenton i elektro-Fenton procesima opisivani su kinetičkim modelima prvog i drugog reda. Na slici 4.40. su prikazani reprezentativni

rezultati opisani kinetičkim modelima prvog i drugog reda, a u tabeli 4.7. su dati kinetički parametri za ispitivane reakcione sisteme.



Slika 4.40. Kinetički modeli (a) prvog i (b) drugog reda za obezbojavanje rastvora AV 111 Fenton i elektro-Fenton procesima. Početni uslovi: $[AV109] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[Fe^{2+}] = 215,8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[H_2O_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $pH = 3$, $I = 300 \text{ mA}$ (elektro-Fenton).

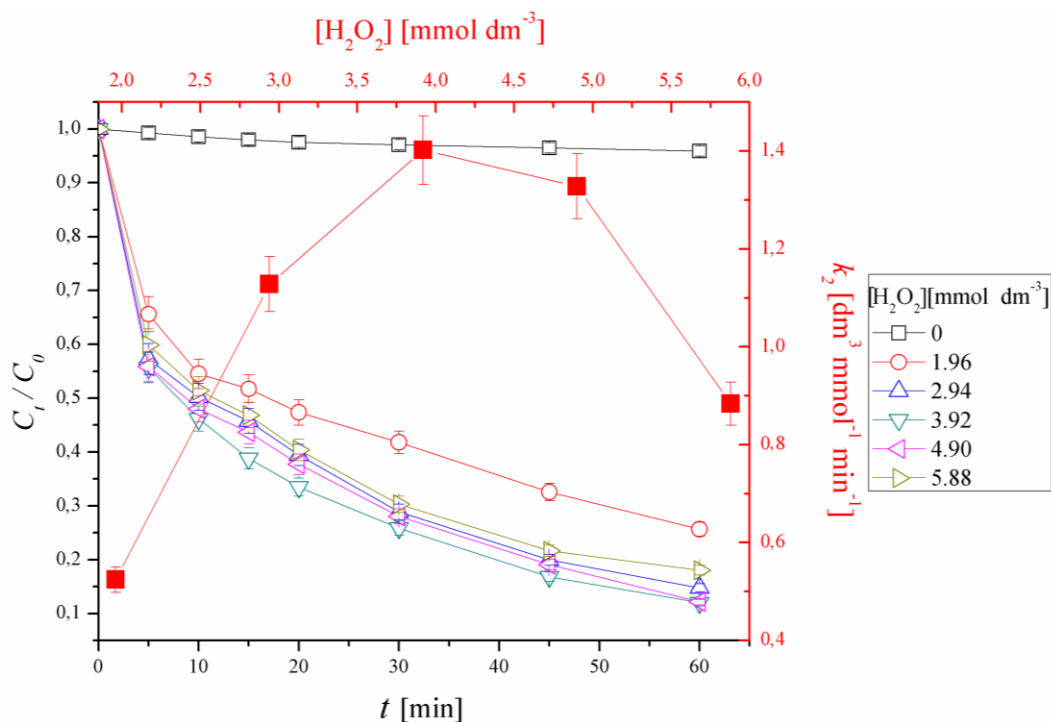
Tabela 4.7. Tabelarni prikaz kinetičkih parametara prvog i drugog reda dobijenih analizom rezultata ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AV109 Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa.

Broj	$[Fe^{2+}]$ $\mu\text{mol dm}^{-3}$	$[H_2O_2]$ mmol dm^{-3}	$[AV109]$ mmol dm^{-3}	Tip procesa	I mA	pH	Prvi red		Drugi red	
							K_1 min^{-1}	R^2	K_2 $\text{dm}^3\text{mmol}^{-1}\text{min}^{-1}$	R^2
1.		2,94					0,125	0,8610	8,124	0,9320
2.	215,8	3,92				3,0	0,130	0,8646	9,408	0,9443
3.		4,90					0,165	0,8958	8,566	0,9311
4.	143,8			Fenton		3,0	0,120	0,8751	8,160	0,9474
5.	287,7	3,92					0,123	0,8636	7,988	0,9179
6.	215,8					2,5	0,149	0,8500	14,009	0,9117
7.		3,92				3,5	0,108	0,8678	5,208	0,9386
8.		2,94					0,160	0,8657	16,376	0,9816
9.	215,8	3,92	0,084			3,0	0,186	0,8754	32,724	0,9800
10.		4,90					0,193	0,8572	32,99	0,9874
11.	143,8				300	3,0	0,127	0,9051	23,296	0,9895
12.	287,7	3,92		Elektro-Fenton		3,0	0,167	0,8466	26,697	0,9842
13.	215,8					2,5	0,186	0,8754	36,725	0,9864
14.		3,92				3,5	0,134	0,8876	12,669	0,9842
15.	215,8				100	3,0	0,157	0,8550	14,484	0,9881
16.		3,92			200	3,0	166	0,8495	16,808	0,9902

Prema podacima prikazanim na slici 4.40. i tabeli 4.7. rezultati ispitivanja kinetike obezbojavanje rastvora AV109 Fenton i elektro-Fenton procesima pokazuju bolje poklapanje sa kinetičkim modelom drugog reda ($R^2 > 0,9$). Kao i prilikom ispitivanja obezbojavanja rastvora AB111, u slučaju AV109, vrednost konstante brzine Fenton procesa je niža ($k_2 = 9,408 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$) u odnosu na konstantu brzine elektro-Fenton procesa ($k_2 = 32,724 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

4.3.2. Uticaj početnih uslova reakcije na efikasnost obezbojavanja rastvora boje AB111 primenom Fenton procesa

Efikasnost obezbojavanja rastvora organskih zagađujućih materija Fenton procesom zavisi od početne koncentracije hidroksil-radikala, jona metala (uglavnom gvožđa) koji učestvuju u stvaranju oksidacionog sredstva (reakcije 3.12 i 3.13) i početne vrednosti pH sredine. Efikasnost Fenton procesa u velikoj meri zavisi od početne koncentracije vodonik-peroksida čije niske koncentracije ne omogućavaju generisanje dovoljne količine oksidacionog sredstva, a veće koncentracije vodonik-peroksida ometaju proces zbog inhibitorских svojstava („hvatač” hidroksil-radikala). Stoga je potrebno odrediti optimalnu koncentraciju vodonik-peroksida. Ispitivanje uticaja vodonik-peroksida na efikasnost Fenton procesa vršeno je variranjem početne koncentracije vodonik-peroksida u opsegu od 1,96 do 5,88 mmol dm⁻³. Početna pH vrednost u svim sistemima bila je 3. Slika 4.41. prikazuje promenu relativne koncentracije boje tokom vremena za sisteme sa različitim početnim koncentracijama vodonik-peroksida (crno obojeni deo slike) i uticaj početne koncentracije vodonik-peroksida na konstantu brzine reakcije (crveno obojeni deo slike). Rezultati ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 Fenton procesom opisani kinetičkim modelom drugog reda pri različitim početnim koncentracijama vodonik-peroksida prikazani su u prilogu disertacije (slika P.10.a).

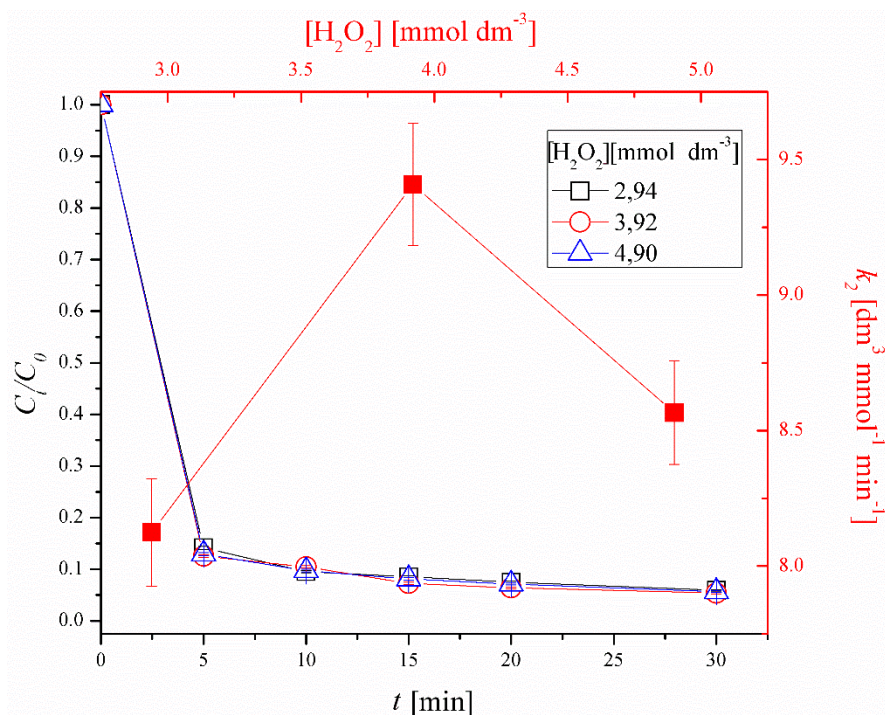


Slika 4.41. Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora Fenton procesom pri različitim početnim koncentracijama vodonik-peroksida (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije vodonik-peroksida (crveno obojeni deo slike). Početni uslovi: $[AB111] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[Fe^{2+}] = 215,8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, pH = 3.

Na osnovu dobijenih rezultata, uočava se da sa porastom početne koncentracije vodonik-peroksida do 3,92 mmol dm⁻³ raste i efikasnost Fenton procesa. U reakciji sa 3,92 mmol dm⁻³ vodonik-peroksida, nakon 60 minuta je uklonjeno 87,9% boje, a konstanta brzine reakcije je 1,402 dm³ mmol⁻¹ min⁻¹. Dalji porast početne koncentracije vodonik-peroksida izaziva smanjenje efikasnosti procesa (82,0%) kao i smanjenje vrednosti konstante brzine reakcije (0,884 dm³ mmol⁻¹ min⁻¹). Dobijene vrednosti pokazuju da je optimalna koncentracija vodonik-peroksida za obezbojavanja rastvora AB111 Fenton procesom, 3,92 mmol dm⁻³, jer upotrebom većih koncentracija dolazi do inhibicije hidroksil-radikala (reakcije 2.17–2.20) [148,225,226]. U

odsustvu vodonik-peroksida odigrava se kisela hidroliza boje tokom koje je rastvor obezbojen za 4,1% nakon 60 min.

Uticaj početne koncentracije vodonik-peroksida na efikasnost obezbojavanja rastvora boje AV109 elektro-Fenton procesom ispitivan je u opsegu koncentracija vodonik-peroksida od 2,94 do 4,90. Na slici 4.42. prikazana je promena relativne koncentracije boje AV109 za sisteme sa različitim početnim koncentracijama vodonik-peroksida (crno obojeni deo slike) i uticaj početne koncentracije vodonik-peroksida na konstantu brzine reakcije (crveno obojeni deo slike). Na slici P.10.b (prilog), prikazani su rezultati ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AV109 Fenton procesom opisani kinetičkim modelom drugog reda pri različitim početnim koncentracijama vodonik-peroksida.



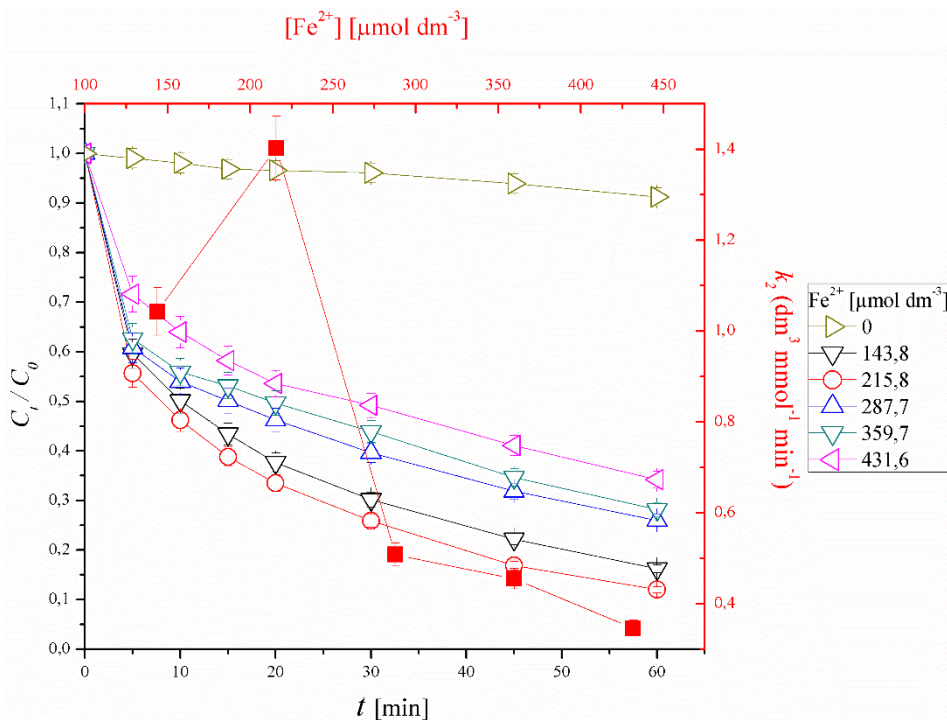
Slika 4.42. Promena relativne koncentracije AV109 tokom vremena obezbojavanja Fenton procesom pri različitim koncentracijama vodonik-peroksida (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije vodonik-peroksida.

Početni uslovi: $[AV109] = 0,084\ mmol\ dm^{-3}$, $[Fe^{2+}] = 215,8\ \mu mol\ dm^{-3}$, $pH = 3$.

Analizom prikazanih rezultata uočava se da se već nakon 10 minuta koncentracija boje smanjila za ~90%. U nastavku obezbojavanja rastvora, nakon 30 minuta, efikasnost svih procesa je približno ista (~94%). Poređenjem prikazanih rezultata sa rezultatima efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 Fenton procesom primećuje se da je nakon 10 minuta koncentracija AB111 u rastvoru 33,8% u najefikasnijem sistemu ($[AB111] = 0,084\ mmol\ dm^{-3}$, $[H_2O_2] = 3,92\ mmol\ dm^{-3}$, $[Fe^{2+}] = 215,8\ \mu mol\ dm^{-3}$, $pH = 3$), a nakon 60 minuta efikasnost procesa raste do 87,9% što je niže od efikasnosti obezbojavanja rastvora AV109 pod istim početnim uslovima. Analizom izračunatih vrednosti konstanti brzine reakcije pri obezbojavanju rastvora obe boje Fenton procesom primećuje se da je optimalna početna koncentracija vodonik-peroksida $3,92\ mmol\ dm^{-3}$. U slučaju razgradnje AV109 vrednost konstante brzine reakcije najveća pri $[H_2O_2] = 3,92\ mmol\ dm^{-3}$ ($k_2 = 9,408\ dm^3\ mmol^{-1}\ min^{-1}$), dok je u sistemima sa nižom i višom koncentracijom vodonik-peroksida vrednost konstante brzine reakcije iznosila 8,124 i 8,566 $dm^3\ mmol^{-1}\ min^{-1}$, redom.

Prisustvo Fe^{2+} jona u nižoj ili višoj koncentraciji od optimalne takođe može imati negativan uticaj na efikasnost Fenton procesa [225]. Uticaj početne koncentracije Fe^{2+} jona na efikasnost

procesa ispitivana je u opsegu 143,8–431,6 $\mu\text{mol dm}^{-3}$. Na slici 4.43. prikazana je promena relativne koncentracije boje AB111 tokom vremena za sisteme sa različitim koncentracijama Fe^{2+} jona (crno obojeni deo slike) i uticaj početne koncentracije Fe^{2+} jona na konstantu brzine reakcije (crveno obojeni deo slike). U prilogu disertacije, na slici P.11.a, prikazani su rezultati ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 Fenton procesom opisani kinetičkim modelom drugog reda pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} jona.

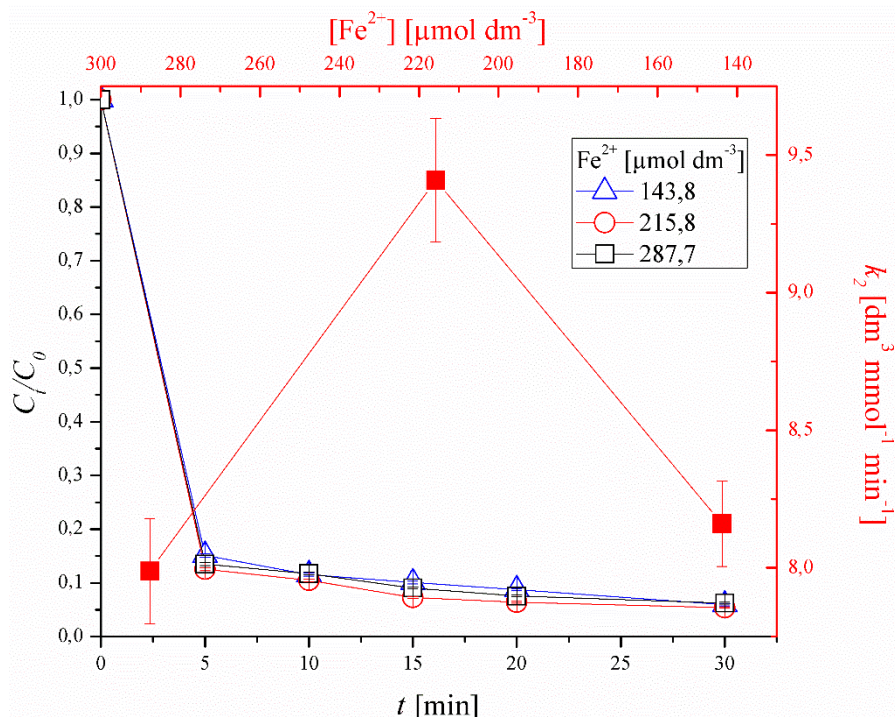


Slika 4.43. Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora Fenton procesom pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} jona (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije Fe^{2+} jona (crveno obojeni deo slike).

Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.

Na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem uticaja početne koncentracije Fe^{2+} jona na efikasnost obezbojavanja rastvora boje AB111 Fenton procesom i brzinu reakcije, može se zaključiti da sa porastom početne koncentracije Fe^{2+} jona do 215,8 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ raste i efikasnost procesa (87,9%) dok sa daljim povećanjem početne koncentracije opada efikasnost (pri $[\text{Fe}^{2+}] = 431,6 \mu\text{mol dm}^{-3}$ je 64,6%). Ista zavisnost je uočena i kod uticaja početne koncentracije Fe^{2+} jona na brzinu reakcije, odnosno sa porastom početne koncentracije Fe^{2+} jona, vrednost konstante brzine reakcije raste od 1,043 ($[\text{Fe}^{2+}] = 143,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$) do 1,403 $\text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ($[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$). Daljim porastom početne koncentracije jona do 431,6 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ brzina reakcije opada tako da konstanta brzine reakcije opada do 0,346 $\text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Prema dobijenim rezultatima, može se zaključiti da je optimalna koncentracija jona gvožđa za obezbojavanja rastvora AB111 215,8 $\mu\text{mol dm}^{-3}$. Negativan uticaj veće koncentracije jona gvožđa od optimalne vrednosti se može objasniti reakcijom oksidacije Fe^{2+} jona tokom koje se troše hidroksil-radikali, pri čemu kao proizvod nastaju manje reaktivni Fe^{3+} joni čime se smanjuje efikasnost procesa (reakcija 3.12). Tokom ispitivanja je korišćen $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ kao izvor jona gvožđa koji u reakcioni sistem otpušta i sulfatne jone koji, takođe, mogu negativno uticati na koncentraciju generisanih hidroksil-radikala (reakcija 3.39) [171]. U odsustvu jona gvožđa, a samo u prisustvu vodonik-peroksida dolazi do neznatnog obezbojavanja rastvora AB111 usled reakcije vodonik-peroksida i sumporne kiseline kojom je podešavana pH vrednost rastvora a kao proizvod reakcije nastaje mala količina oksidacionog sredstva, Karoove (Caro) kiseline [331].

Uticaj početne koncentracije Fe^{2+} jona na efikasnost obezbojavanja rastvora AV109 Fenton procesom ispitivan je u opsegu koncentracija jona od 143,8 do 287,7 $\mu\text{mol dm}^{-3}$. Na slici 4.44. prikazana je promena relativne koncentracije boje AB111 tokom vremena za sisteme sa različitim koncentracijama Fe^{2+} jona (crno obojeni deo slike) i uticaj početne koncentracije Fe^{2+} jona na konstantu brzine reakcije (crveno obojeni deo slike). U prilogu disertacije, na slici P.11.b, prikazani su rezultati ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AV109 Fenton procesom opisani kinetičkim modelom drugog reda pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} jona.



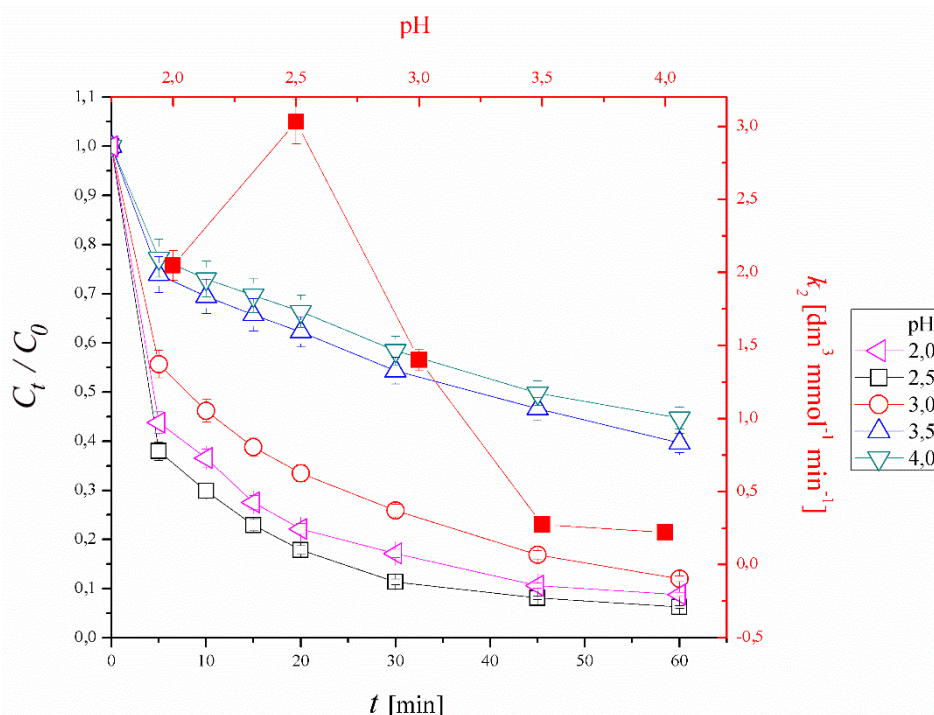
Slika 4.44. Promena relativne koncentracije AV109 tokom obezbojavanja rastvora Fenton procesom pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} jona (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije Fe^{2+} jona (crveni deo slike).

Početni uslovi: $[\text{AV109}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.

Na osnovu rezultata dobijenih ispitivanjem uticaja koncentracije Fe^{2+} jona na efikasnost Fenton procesa i brzinu reakcije prikazanih na slici 4.44., može se zaključiti da je efikasnost obezbojavanja rastvora visoka u sva tri ispitivana sistema u opsegu od 92,8 do 94,6% nakon 30 minuta, a da sa porastom početne koncentracije Fe^{2+} jona do 215,8 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ raste i brzina reakcije ($9,408 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$), dok u sistemu sa najvećom koncentracijom brzina reakcije iznosi $k_2 = 7,988 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Poređenjem sa rezultatima obezbojavanja rastvora AB111 pri identičnim uslovima, primećuje se da je obezbojavanja rastvora AV109 Fenton procesom efikasnije. S obzirom da je zavisnost efikasnosti obezbojavanja rastvora od koncentracije Fe^{2+} jona u oba slučaja ista, poređenjem rezultata sistema pri optimalnoj koncentraciji Fe^{2+} jona ($215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$) nakon 60 minuta koncentracija boje je smanjena za 87,9% što je za 5,8% manja efikasnost nego nakon 30 minuta obezbojavanja rastvora AV109.

Oksidacioni procesi mogu direktno ili indirektno zavisiti od vrednosti pH sredine. U slučaju Fenton procesa, pH vrednost utiče indirektno na efikasnost procesa, jer je početna koncentracija Fe^{2+} jona koji su neophodni za odigravanje redoks reakcija direktno zavisna od vrednosti pH [332]. Vrednost pH utiče i na oksidacioni potencijal hidroksil-radikala ($E^0 = 2,8 \text{ V}$ i $E^0_{\text{pH}=14} = 1,95 \text{ V}$) [332]. Uticaj vrednosti pH na obezbojavanje rastvora AB111 ispitivan je u opsegu od 2,0 do 4,0. Na slici 4.45. je prikazana promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora Fenton procesom pri različitim početnim vrednostima pH (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne vrednosti pH (crveno obojeni deo slike). U prilogu disertacije,

na slici P.12.a, prikazani su rezultati ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 Fenton procesom opisani kinetičkim modelom drugog reda pri različitim početnim vrednostima pH rastvora.



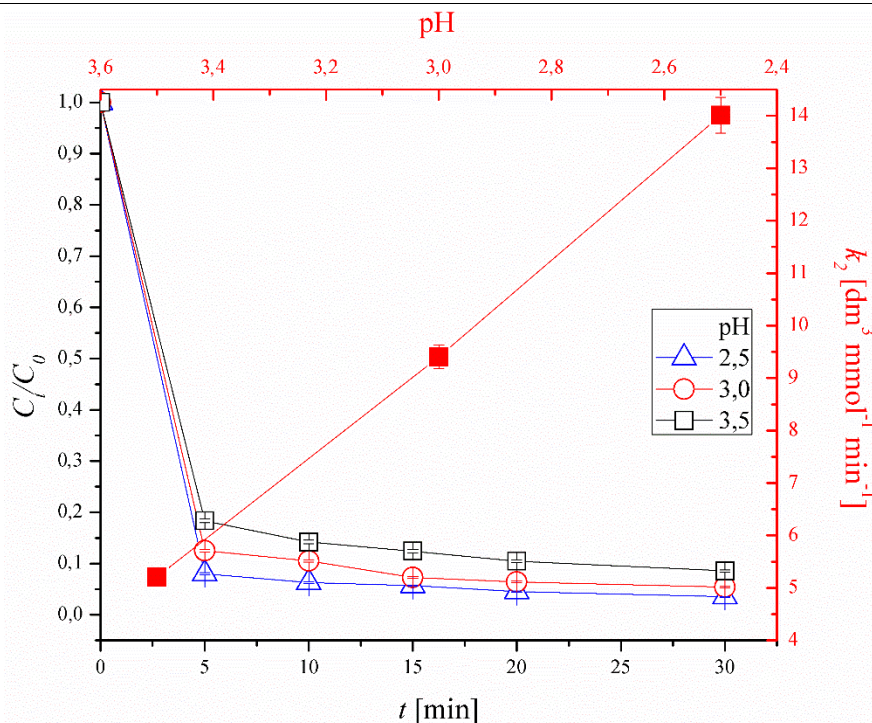
Slika 4.45. Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora Fenton procesom pri različitim početnim pH vrednostima (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne vrednosti pH (crveno obojeni deo slike).

Početni uslovi: [AB111] = 0,084 μmol dm⁻³, [H₂O₂] = 3,92, [Fe²⁺] = 215,8 μmol dm⁻³, pH = 3.

Rezultati prikazani na slici 4.45. pokazuju da je pri nižim vrednostima pH efikasnost obezbojavanja rastvora veća. U sistemu u kome je pH = 4, nakon 60 minuta efikasnost je 55,3% dok je efikasnost obezbojavanja rastvora AB111 najveća pri pH = 2,5 u kome je nakon 60 minuta koncentracija boje AB111 smanjena za 93,7%. Dalje snižavanje vrednosti pH ima negativan uticaj na efikasnost procesa (91,2%). Vrednost konstante brzine reakcije pri pH = 4 iznosi 0,221 dm³ mmol⁻¹ min⁻¹, a pri pH = 2,5 iznosi 3,032 dm³ mmol⁻¹ min⁻¹. Prema dobijenim rezultatima, optimalna vrednost pH iznosi 2,5. Smanjenje efikasnosti i brzine reakcije pri višim vrednostima pH uzrokovano je taloženjem jona gvožđa u obliku hidroksida [225]. Takođe, vrednost oksidacionog potencijala hidroksil-radikala se smanjuje sa povećanjem vrednosti pH. U sredinama čija je pH vrednost veća od 3, vodonik-peroksid se uglavnom razlaže na peroksidni anjon (HO₂⁻) umesto na hidroksil-radikale [333,334]. U jako kiseljoj sredini, reaktivnost vodonik-peroksida se smanjuje usled solvatacije i nastanka H₃O₂⁺ [200]:



Uticaj vrednosti pH na efikasnost obezbojavanja rastvora AV109 ispitivan je u opsegu vrednosti pH od 2,5 do 3,5. Na slici 4.46. je prikazana promena relativne koncentracije AV109 tokom obezbojavanja rastvora pri različitim početnim vrednostima pH (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne vrednosti pH (crveno obojeni deo slike). Na slici P.12.b priloga disertacije, prikazani su rezultati ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 opisani kinetičkim modelom drugog reda pri različitim početnim vrednostima pH rastvora.

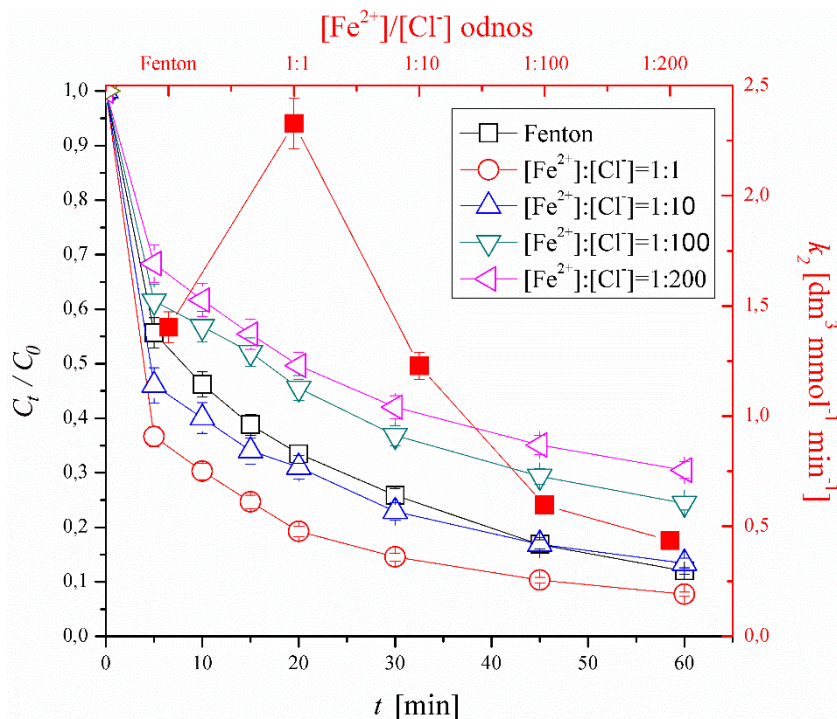


Slika 4.46. Promena relativne koncentracije AV109 tokom obezbojavanja rastvora Fenton procesom pri različitim početnim pH vrednostima (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne vrednosti pH (crveno obojeni deo slike).

Početni uslovi: $[\text{AV109}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.

Prema prikazanim rezultatima (slika 4.46.), primećuje se da sa opadanjem vrednosti pH rastvora od 3,5 do 2,5 raste i efikasnost obezbojavanja boje od 91,5 do 96,4%, a da brzina reakcije raste od $5,208$ do $14,009 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$. Slična zavisnost efikasnosti procesa od početne vrednosti pH rastvora je dobijena i tokom ispitivanja obezbojavanja rastvora AB111 pod identičnim početnim uslovima, gde je efikasnost nakon 60 minuta povećana sa 60,4 na 93,7%, a brzina reakcije sa $0,274$ na $3,032 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$.

U otpadnim vodama tekstilne industrije, pored molekula boje mogu se pronaći i druga jedinjenja. U toku ispitivanja efikasnosti Fenton procesa, ispitan je i uticaj prisustva hloridnih jona, 2-propanola i natrijum-sulfata. Na slici 4.47. prikazana je promena relativne koncentracije boje, u prisustvu različitih odnosa koncentracija jona $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od odnosa $\text{Fe}^{2+}/\text{Cl}^-$ u rastvoru (crveno obojeni deo slike). Na slici P.13. priloga disertacije prikazani su rezultati ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 opisani kinetičkim modelom drugog reda pri različitim $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cl}^-]$ odnosima.



Slika 4.47. Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora Fenton procesom pri različitim $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cl}^-]$ odnosima (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cl}^-]$ odnosa (crveno obojeni deo slike).

Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.

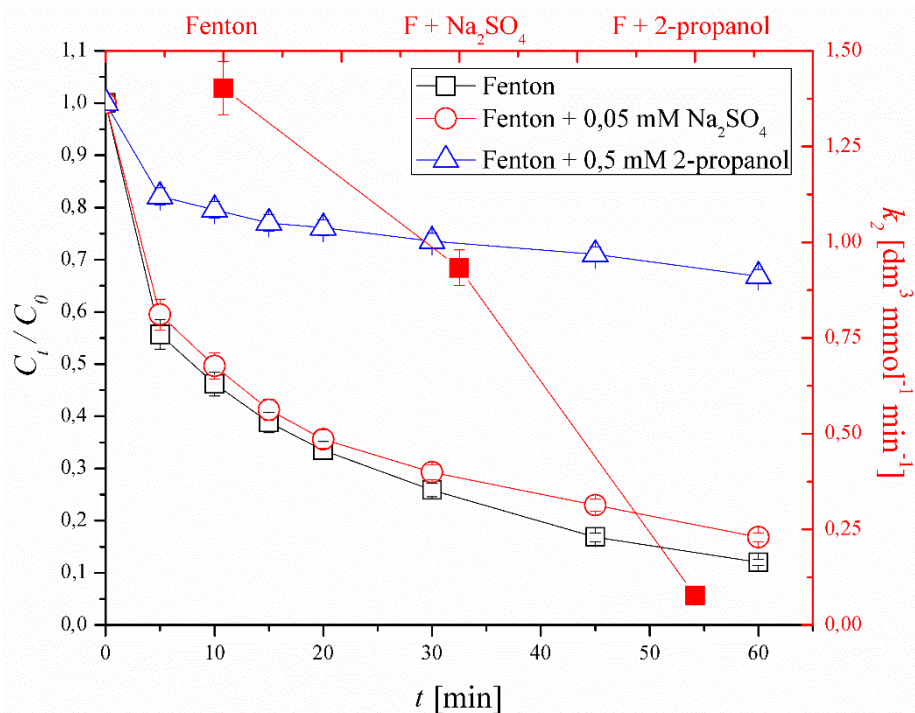
Kada je početna koncentracija hloridnih jona jednaka koncentraciji Fe^{2+} , Fenton proces je najefikasniji. Nakon 60 minuta u sistemu sa istim odnosom početnih koncentracija oba jona, efikasnost procesa je 90,3%, što je više nego u odsustvu Cl^- jona. Sa povećanjem prisustva hloridnih jona u rastvoru, efikasnost procesa opada, pa u sistemu sa odnosom koncentracija $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Cl}^-] = 1:200$ efikasnost Fenton procesa iznosi 69,6%. Vrednosti konstanti brzine reakcije prate utvrđenu zavisnost efikasnosti obezbojavanja: u sistemu pri odnosu $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Cl}^-] = 1:1$ vrednost konstante brzine reakcije je $2,328 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$, a sa porastom udela hloridnih jona, konstanta opada na $0,435 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$. Razlog povećanja efikasnosti sistema pri $[\text{Fe}^{2+}]:[\text{Cl}^-] = 1:1$ jeste u interakciji SO_4^{2-} jona (poreklom iz FeSO_4) što dovodi do generisanja sulfat-anjon-radikala (reakcija 4.19) koji u sledećem koraku Fenton procesa reaguju sa molekulima vode i generišu hidroksil-radikale (reakcija 4.20) [165]:



Sa daljim porastom koncentracije Cl^- jona, efikasnost i konstanta brzine reakcije drastično opadaju zbog izraženog „hvatanja” hidroksil-radikala koju poseduju hloridni joni u kiselj sredini (reakcija 2.35) nakon čega se generišu hlor-hidroksil-anjon-radikali (ClOH^\bullet) koji u redoks reakciji sa Fe^{2+} jonima (reakcija 2.36) redukuju jone gvožđa u manje reaktivne Fe^{3+} jone što takođe ima negativan uticaj na efikasnost obezbojavanja rastvora [165].

Pored uticaja hloridnih jona, u odvojenim reakcionim sistemima, ispitivan je uticaj $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ 2-propanola i $0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ natrijum-sulfata na efikasnost procesa. Na slici 4.48. prikazana je promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora u prisustvu navedenih koncentracija 2-propanola i natrijum-sulfata (crno obojeni deo slike) kao i zavisnost konstante brzine reakcije dodatog jedinjenja (crveno obojeni deo slike). Na slici P.14. priloga

disertacije prikazani su rezultati ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 opisani kinetičkim modelom drugog reda pri različitim $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cl}^-]$ odnosima.



Slika 4.48. Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora Fenton procesom pri $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ 2-propanola i $0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ Na_2SO_4 (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od dodatog jedinjenja (crveno obojeni deo slike). Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.

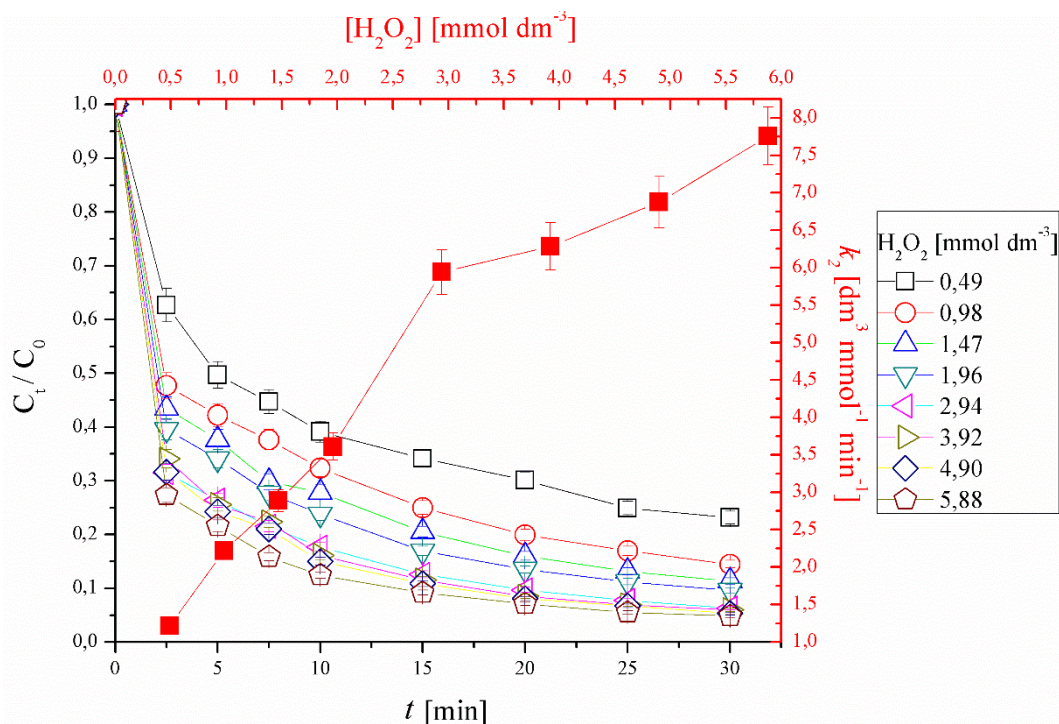
Prema rezultatima ispitivanja uticaja 2-propanola i dodatne količine sulfatnih jona, primećuje se da njihovo prisustvo značajno umanjuje efikasnost samog procesa. U Fenton procesu sa dodatih $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ 2-propanola smanjuje se efikasnost na 33,2%, dok se u sistemu u koji je dodato $0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ natrijum-sulfata smanjuje efikasnost obezbojavanja na 83,2% nakon 60 minuta. Pri istim uslovima, bez dodatka ovih jedinjenja, efikasnost Fenton procesa je 87,9%. Vrednost konstante brzine reakcije za sistem sa $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ 2-propanola iznosila je $0,076 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ dok je u sistemu sa $0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ natrijum-sulfata iznosila $0,933 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Negativni uticaj veće količine prisutnih sulfatnih jona je ranije objašnjen (reakcija 2.39), a ranijim istraživanjima su dokazana jaka svojstva „hvatanja” hidroksil-radikala pomoću 2-propanola [335].

4.3.3. Uticaj početnih uslova reakcije na efikasnost obezbojavanja rastvora boje AB111 primenom foto-Fenton procesa

Prednost foto-Fenton procesa u odnosu na Fenton proces jeste da se u prisustvu svetlosti vrši regeneracija katalizatora i homolitičko raskidanje veza u molekulima vodonik-peroksida nakon čega se generišu hidroksil-radikali [190]. Kao i kod ispitivanja uticaja početnih uslova reakcije na efikasnost Fenton procesa, i tokom ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora foto-Fenton procesom ispitan je uticaj početne koncentracije H_2O_2 , Fe^{2+} jona kao i uticaj vrednosti pH sredine.

Ispitivanje uticaja početne koncentracije vodonik-peroksida na efikasnost procesa je izvršeno u opsegu koncentracija od $0,49$ do $5,88 \text{ mmol dm}^{-3}$ pod identičnim početnim uslovima ($[\text{AB111}] = 0,084 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$) kao i u prethodnom delu rada. Na slici 4.49. je prikazana promena relativne koncentracije AB111 pri različitim početnim

koncentracijama vodonik-peroksida (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije vodonik-peroksida (crveno obojeni deo slike). Na slici P.15. priloga disertacije prikazani su rezultati ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 opisani kinetičkim modelom drugog reda pri različitim koncentracijama vodonik-peroksida u opsegu od 0,49 do 5,88 mmol dm⁻³.

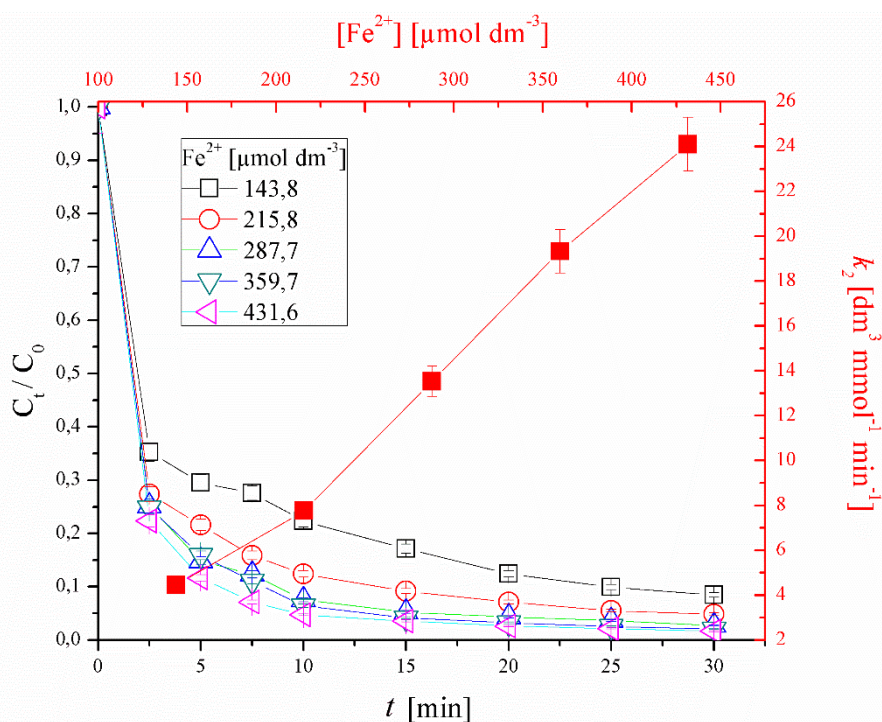


Slika 4.49. Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora foto-Fenton procesom pri različitim početnim koncentracijama vodonik-peroksida (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije vodonik-peroksida (crveno obojeni deo slike). Početni uslovi: [AB111] = 0,084 mmol dm⁻³, [Fe²⁺] = 215,8 μmol dm⁻³, pH = 3.

Na osnovu dobijenih rezultata (slika 4.49.), uočava se da sa porastom početne koncentracije vodonik-peroksida, raste i efikasnost foto-Fenton procesa. U reakciji sa početnom koncentracijom od 0,49 mmol dm⁻³ vodonik-peroksida nakon 30 minuta uklonjeno je 76,8% od ukupne količine rastvorene boje, dok sa porastom početne koncentracije vodonik-peroksida do 5,88 mmol dm⁻³ i efikasnost raste do 95,2%. Vrednost konstante brzine reakcije u sistemu sa najmanje vodonik-peroksida iznosila je 1,217 dm³ mmol⁻¹ min⁻¹, a u sistemu sa najvećom početnom koncentracijom vodonik-peroksida, konstanta brzine reakcije je iznosila 7,758 dm³ mmol⁻¹ min⁻¹. Objašnjenje dobijene zavisnosti jeste u tome da se za razliku od Fenton procesa, usled fotolitičkog razlaganja vodonik-peroksida (reakcija 3.23), postiže veća potrošnja vodonik-peroksida zbog čega je smanjena mogućnost odigravanja reakcija „hvatanja” generisanih hidrosil-radikala [336]. Takođe, može se primetiti da u sistemima u kojima su početne koncentracije vodonik-peroksida bile od 0,49 do 2,94 mmol dm⁻³ vrednosti efikasnosti obezbojavanja i konstante brzine reakcije naglo rastu, ali da se sa daljim povećavanjem početne koncentracije vodonik-peroksida taj rast usporava, što ukazuje na to da se pri višim koncentracijama vodonik-peroksida lakše odvijaju reakcije „hvatanja” hidrosil-radikala.

Uticao početne koncentracije jona gvožđa na efikasnost foto-Fenton procesa ispitivan je u opsegu koncentracija od 143,8 do 431,6 μmol dm⁻³. Na slici 4.50. prikazana je promena relativne koncentracije boje tokom obezbojavanja rastvora boje AB111 pri različitim koncentracijama jona gvožđa (crno obojeni deo slike) i uticaj početne koncentracije jona gvožđa na vrednost konstante brzine reakcije (crveno obojeni deo slike). Na slici P.16. priloga disertacije prikazani su rezultati

ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 opisani kinetičkim modelom drugog reda pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} jona.

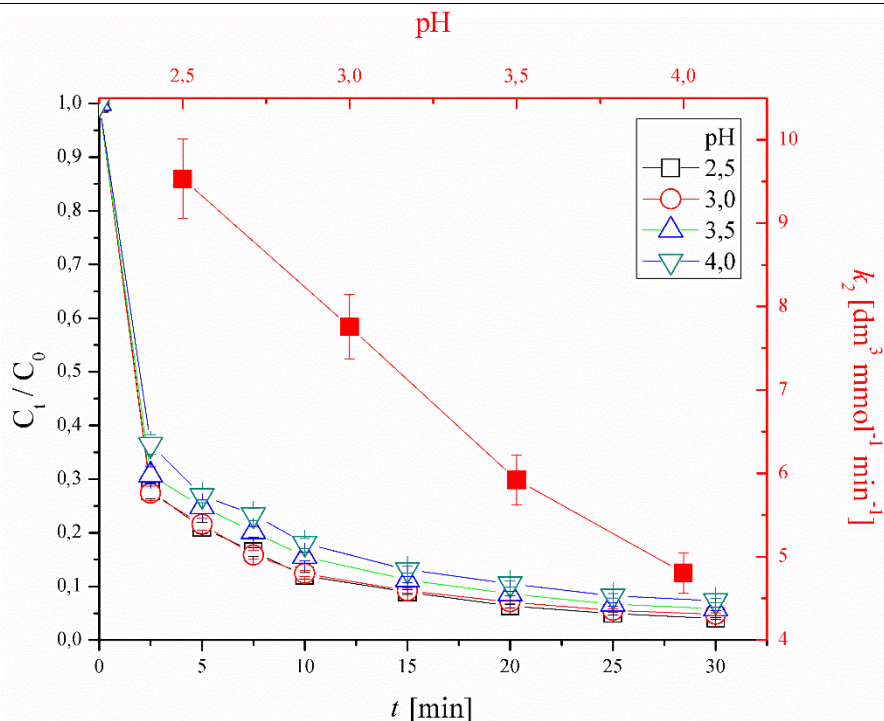


Slika 4.50. Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora foto-Fenton procesom pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} jona (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije Fe^{2+} jona (crveno obojeni deo slike).

Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,88 \text{mmol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.

Za razliku od Fenton procesa u kome je određena optimalna koncentracija Fe^{2+} jona, kod foto-Fenton procesa pri istim koncentracijama jona gvožđa, primećuje se da nije utvrđena optimalna koncentracija Fe^{2+} jona i da sa porastom početne koncentracije raste i efikasnost procesa. Razlog ovakve zavisnosti jeste da se tokom foto-Fenton procesa u prisustvu svetlosti vrši regeneracija jona gvožđa (reakcija 3.24) [337]. U sistemu sa najmanjom početnom koncentracijom Fe^{2+} jona ($143,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$) nakon 30 minuta efikasnost obezbojavanja je 91,6% AB111, a sa porastom koncentracije Fe^{2+} jona do $431,6 \mu\text{mol dm}^{-3}$ efikasnost raste do 98,3%. Vrednost konstante brzine reakcije raste sa porastom početne koncentracije Fe^{2+} jona od $4,451 \text{dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ (najniža koncentracija jona gvožđa), do $24,095 \text{dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ (najveća koncentracija Fe^{2+} jona).

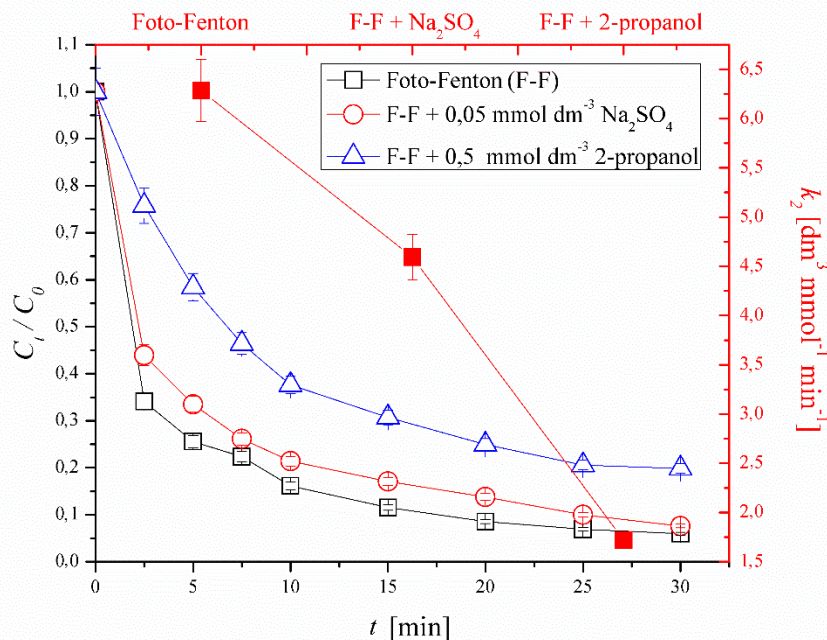
Uticaj početne vrednosti pH sredine na efikasnost foto-Fenton procesa ispitivana je u opsegu od 2,5 do 4,0. Promena relativne koncentracije boje tokom foto-Fenton procesa pri različitim početnim pH vrednostima sistema (crno obojeni deo slike) i uticaj početne vrednosti pH na vrednost konstante brzine reakcije (crveno obojeni deo slike) prikazani su na slici 4.51. Na slici P.17. priloga disertacije prikazani su rezultati ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 opisani kinetičkim modelom drugog reda pri različitim početnim vrednostima pH rastvora.



Slika 4.51. Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora foto-Fenton procesom pri različitim početnim vrednostima pH (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne vrednosti pH (crveno obojeni deo slike). Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,88 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$.

Na osnovu dobijenih rezultata (slika 4.51.) uočava se da kao i kod Fenton procesa efikasnost foto-Fenton procesa zavisi od vrednosti pH rastvora. Sa snižavanjem početne vrednosti pH raste i efikasnost foto-Fenton procesa. Pri početnoj vrednosti pH od 4,0 nakon 30 minuta razgrađeno je 92,6% boje, a kada je pH = 2,5 za isto vreme razgradi se 96,0% boje. Vrednost konstante brzine reakcije u sistemu u kome je pH = 4 iznosi $4,806 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$, dok se sa snižavanjem početne vrednosti pH na 2,5 vrednost konstante povećava na $9,538 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$.

U nastavku su izvršena i ispitivanja uticaja 2-propanola kao i dodatnih količina sulfatnih jona na efikasnost foto-Fenton procesa. Koncentracije natrijum-sulfata i propanola iznosile su $0,05$, odnosno $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$, redom. Promena relativne koncentracije boje tokom procesa pri $0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ natrijum-sulfata odnosno $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ 2-propanola (crno obojeni deo slike) kao i promena vrednosti konstante brzine reakcije (crveno obojeni deo slike), data je na slici 4.52. U prilogu disertacije (slika P.18.) prikazani su rezultati ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 foto-Fenton procesom opisani kinetičkim modelom drugog reda pri $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ 2-propanola odnosno $0,05 \text{ mmol dm}^{-3}$ natrijum-sulfata.



Slika 4.52. Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora foto-Fenton procesom pri 0,5 mmol dm⁻³ 2-propanola odnosno 0,05 mmol dm⁻³ natrijum-sulfata (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od dodatog jedinjenja (crveno obojeni deo slike). Početni uslovi: [AB111] = 0,084 μmol dm⁻³, [H₂O₂] = 3,92, [Fe²⁺] = 215,8 μmol dm⁻³, pH = 3.

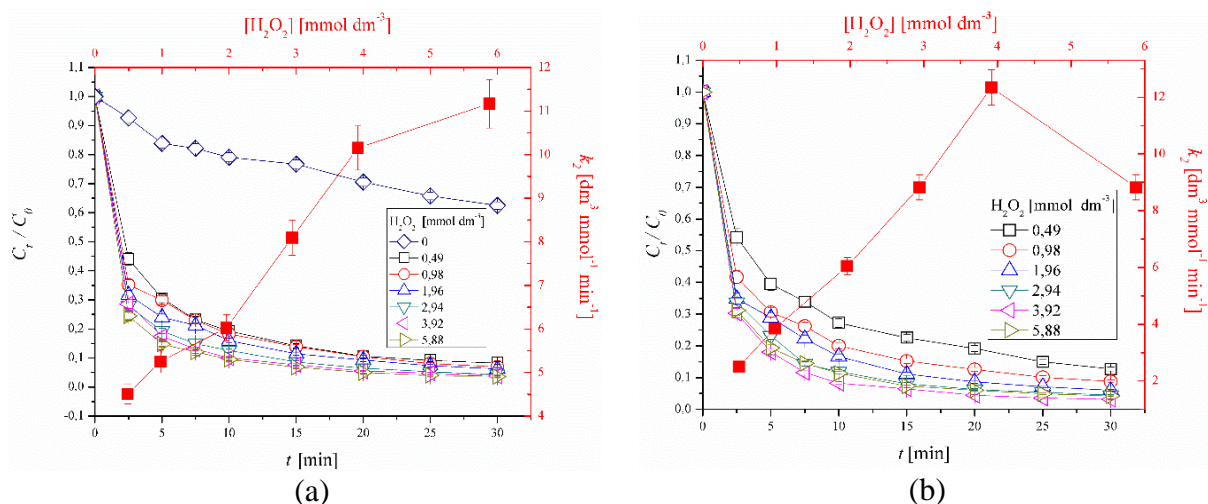
U foto-Fenton reakcijama sa 0,5 mmol dm⁻³ 2-propanola i 0,05 mmol dm⁻³ natrijum-sulfata efikasnost procesa opada, kao i u Fenton procesu. Nakon 30 minuta procesa u prisustvu 0,05 mmol dm⁻³ natrijum-sulfata efikasnost obezbojavanja rastvora AB111 je 92,4% što je za 1,7% manje od foto-Fenton procesa. U reakcionom sistemu sa 0,5 mmol dm⁻³ 2-propanola, nakon 30 minuta efikasnost obezbojavanja rastvora AB111 je 80,2% (efikasnost je manja za 13,9% u odnosu na foto-Fenton proces bez 2-propanola). Vrednosti konstanti brzine reakcije u oba slučaja su manje u odnosu na reakciju bez 2-propanola, odnosno dodatih sulfatnih jona 0,05 mmol dm⁻³ natrijum-sulfata iznosi 4,594 dm³ mmol⁻¹ min⁻¹, a kada je dodato 0,5 mmol dm⁻³ 2-propanola konstanta iznosila je 1,719 dm³ mmol⁻¹ min⁻¹. Efikasnost obezbojavanja AB111 foto-Fenton procesom u prisustvu navedenih koncentracija natrijum-sulfata i 2-propanola viša je od utvrđene efikasnosti obezbojavanja Fenton procesom zbog brzih reakcija razgradnje boje usled homolitičkog razlaganja vodonik-peroksida i redukcije gvožđa u prisustvu svetlosti pa je smanjena mogućnost „hvatanja” generisanih hidrosil-radikala tokom foto-Fenton procesa [171].

4.3.4. Uticaj početnih uslova reakcije na efikasnost obezbojavanja rastvora boja AB111 i AV109 elektro-Fenton procesom

Tokom ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora antrahinonske boje AB111 elektro-Fenton procesa upotrebljene su dve elektrode od različitih materijala: IrO_x i Pt. Oba tipa anoda spadaju u aktivne i odlikuju se velikom elektro-katalitičkom aktivnošću [221,338]. Za razliku od ispitivanja obezbojavanja rastvora boje AB111, u sistemima u kojima je ispitivana efikasnost obezbojavanja AV109 korišćena je IrO_x anoda. Tokom rada ispitana je zavisnost efikasnosti obezbojavanja rastvora elektro-Fenton procesom od primenjene jačine struje, početne koncentracije vodonik-peroksida i Fe²⁺ jona, početne vrednosti pH i vrste materijala od koga je izrađena anoda.

Uticaj početne koncentracije vodonik-peroksida ispitivan je u opsegu 0,4–5,88 mmol dm⁻³. Na slici 4.53. prikazana je promena relativne koncentracije AB111 tokom elektro-Fenton procesa

kao i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije vodonik-peroksida korišćenjem (a) IrO_x i (b) Pt anode. Kinetika obezbojavanja pod navedenim uslovima prikazana je u prilogu disertacije na slici P.19.



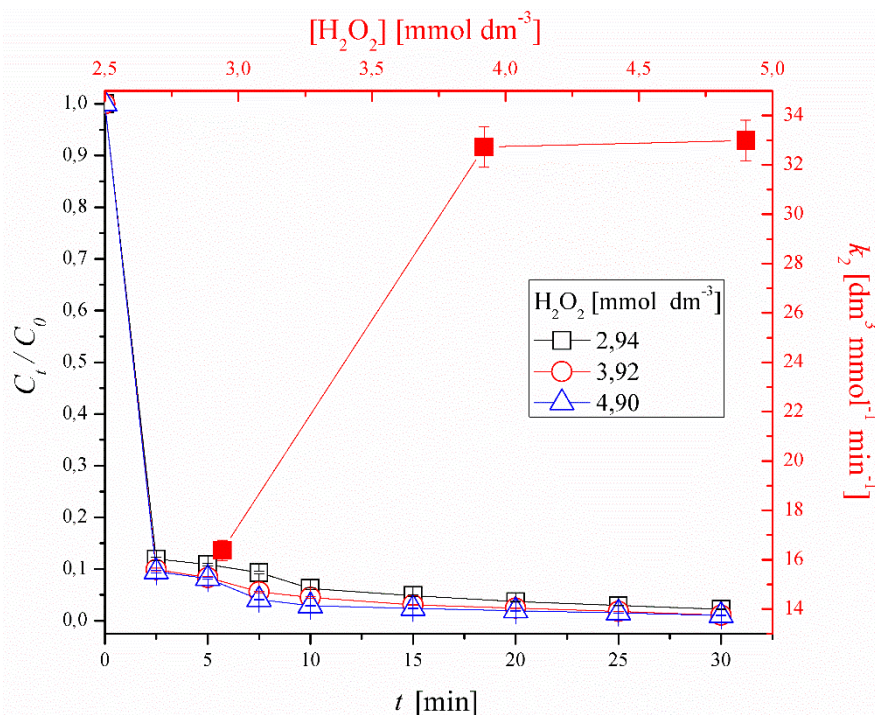
Slika 4.53. Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora elektro-Fenton procesom pri različitim početnim koncentracijama H₂O₂ (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije H₂O₂ (crveno obojeni deo slike) za reakcione sisteme u kojima je upotrebljena (a) IrO_x i (b) Pt anoda.

Početni uslovi: [AB111] = 0,084 $\mu mol\ dm^{-3}$, [Fe²⁺] = 215,8 $\mu mol\ dm^{-3}$, pH = 3, I = 300 mA.

Na osnovu dobijenih rezultata korišćenjem IrO_x anode, primećuje se da sa porastom početne koncentracije vodonik-peroksida raste i efikasnost procesa. U sistemu sa najmanjom koncentracijom vodonik-peroksida (0,49 $mmol\ dm^{-3}$) nakon 30 minuta uklonjeno je 91,7% boje. Sa porastom početne koncentracije vodonik-peroksida do najveće koncentracije vodonik-peroksida (5,88 $mmol\ dm^{-3}$) raste i efikasnost do 96,4%. Vrednost konstante brzine reakcije prati ista zavisnost, tako da pri koncentraciji od 0,49 $mmol\ dm^{-3}$ iznosi 4,5 $dm^3\ mmol^{-1}\ min^{-1}$, a sa porastom koncentracije vodonik-peroksida do 5,88 $mmol\ dm^{-3}$ raste do 11,16 $dm^3\ mmol^{-1}\ min^{-1}$. Prema ranijim istraživanjima, korišćenjem aktivne Ti/RuO₂-IrO₂ anode, efikasnost uklanjanja citrata nakon 420 minuta je 95% pri sledećim početnim uslovima: [Citrat] = 20 $mmol\ dm^{-3}$, [Fe²⁺] = 30 $mmol\ dm^{-3}$, pH = 3,0 uz kontinuirano doziranje vodonik-peroksida [339].

Za razliku od IrO_x anode, korišćenjem Pt anode, primećuje se pojava maksimuma tokom ispitivanja uticaja koncentracije vodonik-peroksida na efikasnost reakcije (slika 4.53.b). Sa porastom početne koncentracije vodonik-peroksida do 3,92 $mmol\ dm^{-3}$ raste i efikasnost procesa i vrednost konstante brzine reakcije (od 94,0% i $k_2 = 2,512\ dm^3\ mmol^{-1}\ min^{-1}$ do 96,9% i $k_2 = 12,346\ dm^3\ mmol^{-1}\ min^{-1}$). Daljim porastom početne koncentracije vodonik-peroksida smanjuje se efikasnost reakcije kao i vrednost konstante brzine reakcije. Razlog veće efikasnosti i brzine reakcije kod elektro-Fenton procesa u odnosu na Fenton proces jeste redukcija jona gvožđa pomoću struje (reakcija 3.29) i reakcijama na samoj anodi (reakcije 3.4–3.7). Poređenjem dobijenih rezultata, u reakcionom sistemu sa Pt anodom pri višim početnim koncentracijama H₂O₂ dolazi verovatno do pojave „hvatanja“ hidroksil-radikala, dok to nije slučaj za IrO_x anodu u kojoj je veća potrošnja vodonik-peroksida. Poređenjem elektrodnih potencijala izdvajanja kiseonika oba materijala, Pt anoda ima nešto nižu vrednost elektrodnog potencijala izdvajanja kiseonika (*O₂ evolution overpotential*) što znači da se u reakcijama na anodi generiše veća količina molekula kiseonika koji prema reakciji 2.27 učestvuje u generisanju vodonik-peroksida [115] koji u većim koncentracijama od optimalne pokazuje svoja „hvatačka“ svojstva, ili se dodatno oksidiše do kiseonika čime mu se smanjuje efektivna koncentracija.

Uticaj početne koncentracije vodonik-peroksida na efikasnost obezbojavanja rastvora boje AV109 elektro-Fenton procesom ispitivan je u opsegu koncentracija vodonik-peroksida od 2,94 do 4,90. Na slici 4.54. prikazana je promena relativne koncentracije boje AV109 tokom vremena obezbojavanja rastvora AV109 elektro-Fenton procesom za sisteme sa različitim početnim koncentracijama vodonik-peroksida (crno obojeni deo slike) kao i uticaj početne koncentracije vodonik-peroksida na konstantu brzine reakcije (crveno obojeni deo slike), a na slici P.20. priloga disertacije prikazana je kinetika obezbojavanja pri navedenim uslovima.

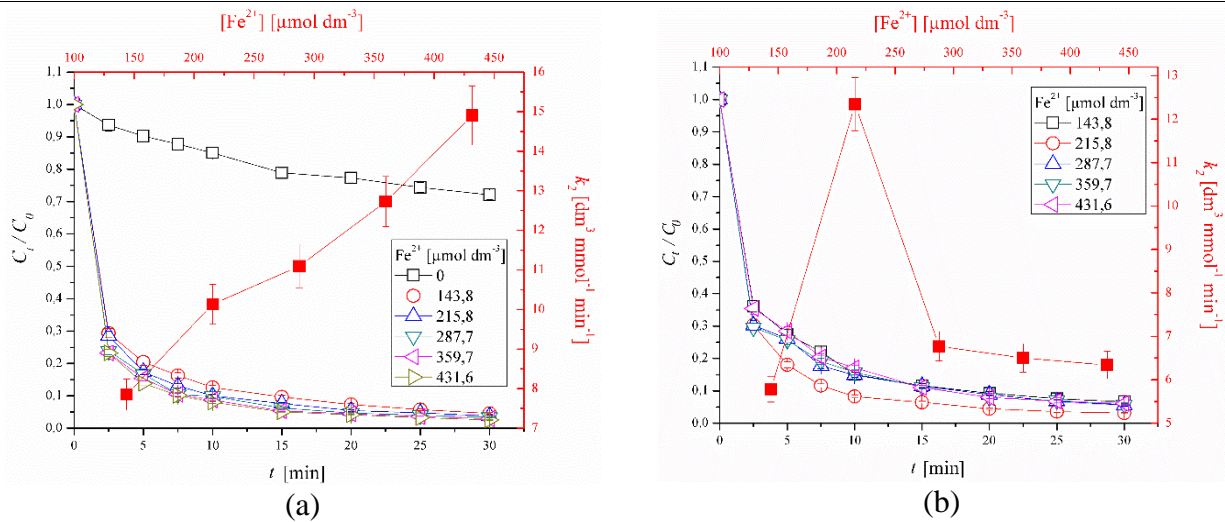


Slika 4.54. Promena relativne koncentracije AV109 tokom obezbojavanja rastvora elektro-Fenton procesom (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije vodonik-peroksida (crveno obojeni deo slike) korišćenjem IrO_x anode.

Početni uslovi: $[AV109] = 0,084 \mu mol dm^{-3}$, $[Fe^{2+}] = 215,8 \mu mol dm^{-3}$, $pH = 3$, $I = 300 mA$.

Kao u slučaju AB111, sa porastom početne koncentracije vodonik-peroksida od 2,94 do 4,90 $mmol dm^{-3}$ efikasnost procesa primećuje se porast efikasnosti obezbojavanja rastvora raste od 97,8 do 98,8% što je u okviru greške, a vrednost konstante brzine reakcije raste od 16,376 do 32,990 $dm^3 mmol^{-1} min^{-1}$. Poređenjem rezultata ispitivanja obezbojavanja rastvora AB111 elektro-Fenton procesom sa rezultatima prikazanim na slici 4.54., može se zaključiti da je obezbojavanje rastvora AV109 efikasnije pri sve tri jačine struje, a vrednosti konstanti brzine reakcije u sva tri slučaja su više od izračunatih vrednosti za AB111. U slučaju obezbojavanja rastvora AB111, u najefikasnijem sistemu ($[H_2O_2] = 5,88 mmol dm^{-3}$) nakon 30 minuta je koncentracija boje smanjena za 96,4% što je niža efikasnost nego u svim prikazanim sistemima u kojima je ispitivana efikasnost obezbojavanja rastvora AV109, a vrednost konstante brzine reakcije obezbojavanja rastvora AB111 niža je oko 2,95 puta ($k_2 = 11,16 dm^3 mmol^{-1} min^{-1}$).

Uticaj početne koncentracije Fe^{2+} jona na efikasnost elektro-Fenton procesa u kojima su upotrebljene IrO_x i Pt anoda ispitivan je u opsegu koncentracija 143,8–431,6 $\mu mol dm^{-3}$ pri identičnim početnim uslovima ($[AB111] = 0,084 \mu mol dm^{-3}$, $[H_2O_2] = 3,92$, $pH = 3$, $I = 300 mA$). Na slici 4.55. prikazana je promena relativne koncentracije boje tokom elektro-Fenton procesa za sisteme sa različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} jona (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije Fe^{2+} jona (crveno obojeni deo slike) za reakcione sisteme u kojima su korišćene (a) IrO_x i (b) Pt anode, a kinetika je prikazana u prilogu disertacije na slici P.21.

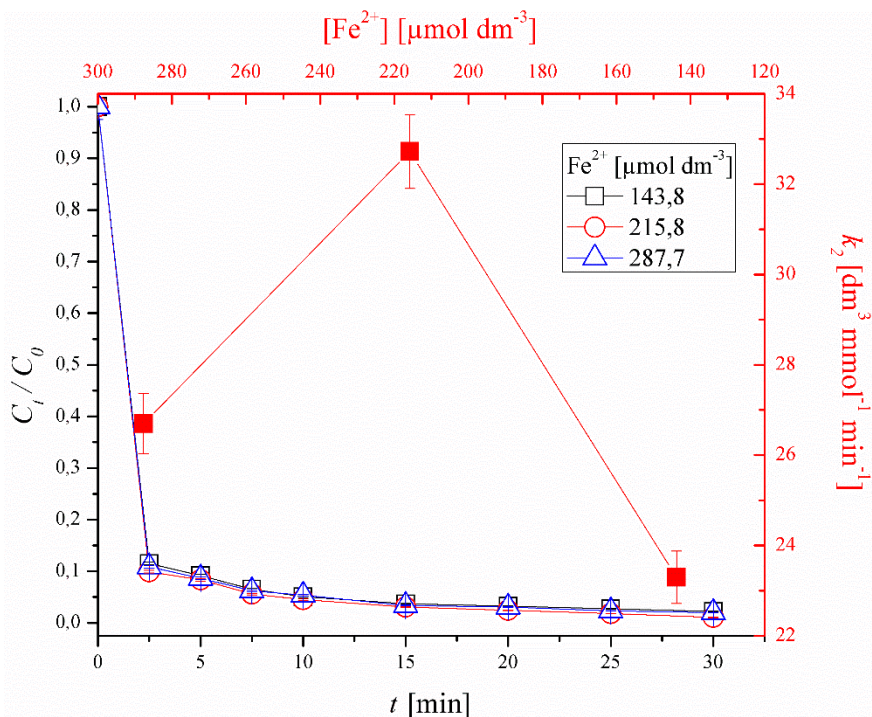


Slika 4.55. Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora elektro-Fenton procesom pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} jona (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije Fe^{2+} jona (crveno obojeni deo slike) za sisteme u kojima su upotrebljene (a) IrO_x i (b) Pt anoda.

Početni uslovi: $[AB111] = 0,084 \mu mol dm^{-3}$, $[H_2O_2] = 3,92 mmol dm^{-3}$, $I = 300 mA$, $pH = 3$.

Prema dobijenim rezultatima prikazanim na slici 4.55.a, sa povećanjem početne koncentracije jona gvožđa povećava se i efikasnost procesa. U reakcionom sistemu bez jona gvožđa, nakon 30 minuta efikasnost obezbojavanja bila je 31,9% boje, dok je korišćenjem najniže koncentracije Fe^{2+} jona ($[Fe^{2+}] = 143,8 \mu mol dm^{-3}$), uklonjeno 95,4%. Vrednost konstante brzine reakcije pri toj koncentraciji Fe^{2+} jona iznosi $7,85 dm^3 mmol^{-1} min^{-1}$. Povećanjem koncentracije Fe^{2+} jona do koncentracije od $431,6 \mu mol dm^{-3}$, raste efikasnost procesa do 97,1%, a vrednost konstante brzine reakcije do $14,903 dm^3 mmol^{-1} min^{-1}$. Korišćenjem Pt anode (slika 4.55.b), uočava se da povećanjem početne koncentracije Fe^{2+} jona do $215,8 \mu mol dm^{-3}$ raste i efikasnost procesa do 96,9% ($k_2 = 12,346 dm^3 mmol^{-1} min^{-1}$). Daljim povećanjem početne koncentracije jona gvožđa smanjuje se efikasnost procesa i vrednost konstante brzine reakcije što dovodi do zaključka da se u sistemima u kojima je korišćena Pt anoda postoji mogućnost kompeticije između formiranja hidroksi-radikala koji oksidišu Fe^{2+} i oksidacije boje, zbog čega dolazi do pojave nagomilavanja Fe^{3+} jona koji su manje reaktivni [340].

Uticaj početne koncentracije Fe^{2+} jona na efikasnost obezbojavanja rastvora AV109 ispitan je pri tri različite koncentracije jona ($143,8$, $215,8$ i $287,7 \mu mol dm^{-3}$) pri konstantim početnim uslovima na IrO_x anodi. Na slici 4.56. prikazana je promena relativne koncentracije boje AV109 tokom elektro-Fenton procesa za sisteme sa različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} jona (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije Fe^{2+} jona (crveno obojeni deo slike) za reakcione sisteme u kojima je korišćena IrO_x anoda. U prilogu disertacije, na slici P.22. prikazana je kinetika obezbojavanja rastvora AV109 elektro-Fenton procesom pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} jona.

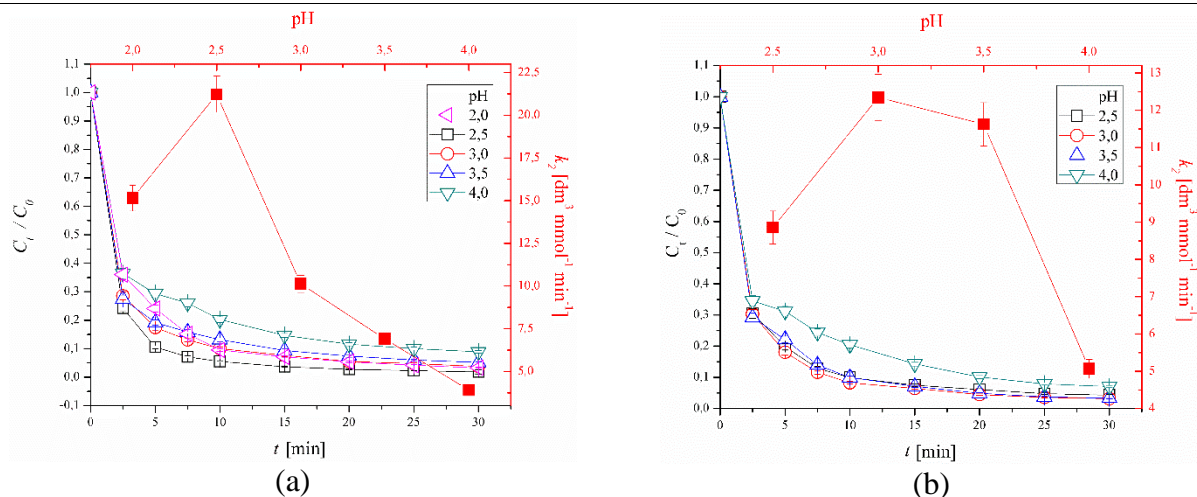


Slika 4.56. Promena relativne koncentracije AV109 tokom obezbojavanja rastvora elektro-Fenton procesom pri različitim početnim koncentracijama Fe^{2+} jona (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne koncentracije Fe^{2+} jona (crveno obojeni deo slike) za sisteme u kojima je upotrebljene IrO_x anoda.

Početni uslovi: $[AV109] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[H_2O_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$, $\text{pH} = 3$.

Analizom rezultata prikazanih na slici 4.56., može se zaključiti da sa porastom početne koncentracije Fe^{2+} jona od 143,8 do 215,8 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ efikasnost nakon 30 minuta raste od 97,8 do 98,5%, dok vrednost konstante brzine reakcije raste od 23,296 do 32,724 $\text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Daljim povećanjem početne koncentracije Fe^{2+} jona na 287,7 $\mu\text{mol dm}^{-3}$ smanjuje se efikasnost procesa na 98,0% i vrednost konstante brzine reakcije na $k_2 = 26,697 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Poređenjem dobijenih rezultata sa rezultatima obezbojavanja rastvora AB111, kao i ranije, elektro-Fenton proces je efikasniji u reakcijama obezbojavanja boje AV109. Radi poređenja, u najefikasnijem sistemu nakon 30 minuta koncentracija AB111 smanjena je za 97,1%, a vrednost konstante brzine reakcije iznosi 14,903 $\text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$, što je niže nego kod sva tri ispitivana reakciona sistema boje AV109, ali je razlika efikasnosti u okviru greške (1,4%).

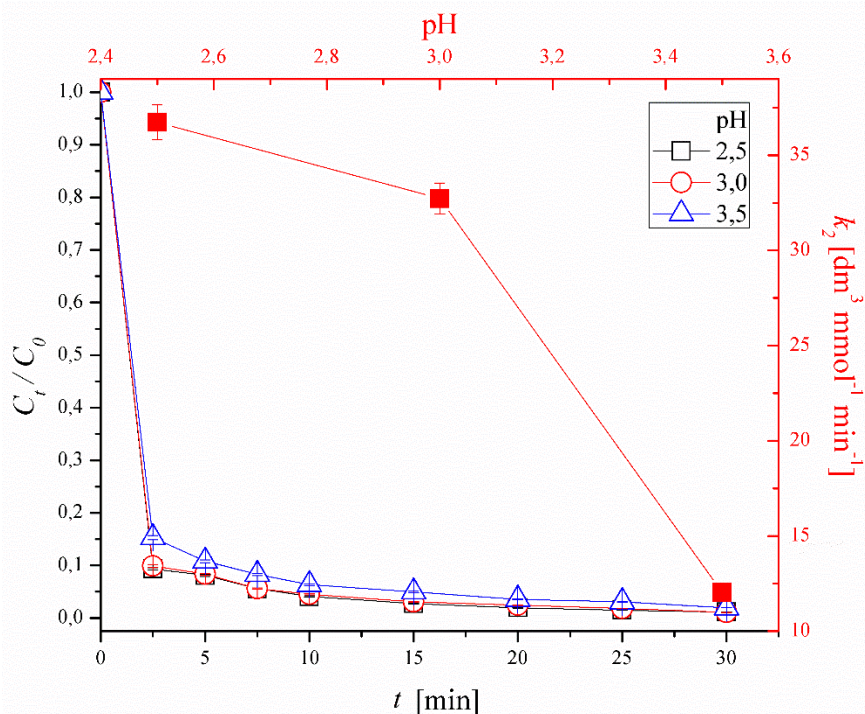
Ispitivanje uticaja vrednosti pH rastvora na efikasnost uklanjanja boje AB111 elektro-Fenton procesom korišćenjem IrO_x i Pt anoda ispitivan je u opsegu 2,0–4,0. Na slici 4.57. prikazana je promena relativne koncentracije boje tokom elektro-Fenton procesa (crno obojeni deo slike) kao i zavisnosti konstante brzine reakcije od početne vrednosti pH (crveno obojeni deo slike) korišćenjem (a) IrO_x i (b) Pt anode, a kinetika je prikazana u prilogu disertacije, na slici P.23.



Slika 4.57. Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora elektro-Fenton procesom pri različitim početnim vrednostima pH (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne vrednosti pH (crveno obojeni deo slike) korišćenjem (a) IrO_x i (b) Pt anode. Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$.

Kao i kod ostalih Fenton procesa, i elektro-Fenton proces je zavistan od vrednosti pH sredine. Prema dobijenim rezultatima ispitivanja uticaja vrednosti pH na efikasnost elektro-Fenton procesa u kojima je upotrebljena IrO_x anoda, primećuje se da je optimalna pH vrednost rastvora 2,5 kao i kod Fenton i foto-Fenton procesa. Kada je početna pH vrednost bila 4, nakon 30 minuta reakcije, efikasnost obezbojenja rastvora AB111 je 92,2%, a vrednost konstante brzine reakcije je iznosila $3,899 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$. Snižavanjem početne vrednosti pH (pH = 2,5), efikasnost elektro-Fenton procesa raste do 98,2%, a vrednost konstante brzine reakcije do $21,233 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$. Daljim snižavanjem vrednosti pH do 2,0 snižava se efikasnost procesa (96,7%) kao i vrednost konstante brzine reakcije ($k_2 = 15,158 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$). Prema dobijenim rezultatima (slika 4.57.b), korišćenjem Pt anode optimalna pH vrednost je 3,0. Povećavanjem vrednosti pH na 4 efikasnost procesa opada sa 96,9% na 93,0% kao i vrednost konstante brzine reakcije (sa $12,346 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$ na $5,065 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$). Snižavanjem vrednosti pH do 2,5 efikasnost procesa opada na 95,8%, a konstanta brzine reakcije do $8,856 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$.

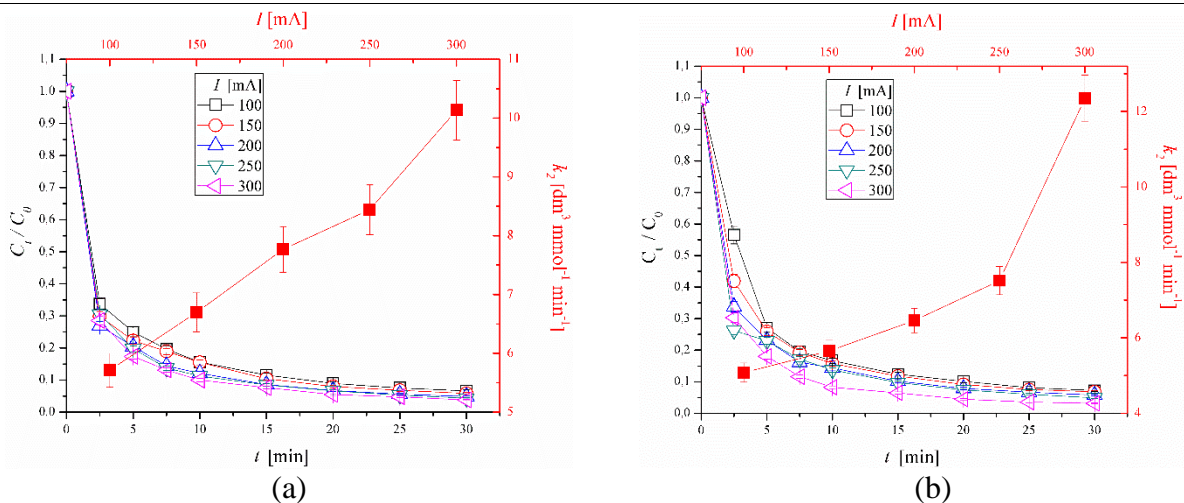
Zavisnost efikasnosti obezbojavanja AV109 elektro-Fenton procesom i konstante brzine reakcije od vrednosti pH rastvora ispitivan je u opsegu 2,5–3,5 korišćenjem IrO_x anode. Na slici 4.58. prikazana je promena relativne koncentracije AV109 tokom elektro-Fenton procesa (crno obojeni deo slike) kao i zavisnosti konstante brzine reakcije od početne pH vrednosti rastvora (crveno obojeni deo slike) korišćenjem IrO_x anode. Kinetika obezbojavanja rastvora AV109 elektro-Fenton procesom pri različitim vrednostima pH prikazani su u prilogu na slici P.24.



Slika 4.58. Promena relativne koncentracije AV109 tokom obezbojavanja rastvora elektro-Fenton procesom pri različitim početnim vrednostima pH rastvora (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od početne vrednosti pH rastvora (crveno obojeni deo slike) korišćenjem IrO_x anode. Početni uslovi: $[\text{AV109}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$.

Analizom rezultata prikazanih na slici 4.58., primećuje se da je nakon 30 minuta procesa u svim sistemima efikasnost viša od 98,0%, a da sa opadanjem vrednosti pH rastvora od 3,5 do 2,5 raste vrednost konstante brzine reakcije od 12,047 do 36,725 $\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$. Poređenjem dobijenih rezultata sa rezultatima ispitivanja uticaja vrednosti pH rastvora na efikasnost obezbojavanja rastvora AB111, primećuje se da je elektro-Fenton proces efikasniji u slučaju obezbojavanja rastvora AV109. Ranije je utvrđeno da je $\text{pH} = 2,5$ optimalna za obezbojavanje rastvora boje AB111 upotrebom IrO_x anode, takođe, parametri pokazuju da je pri istoj vrednosti pH rastvora najefikasnije obezbojavanje rastvora AV109 pri identičnim početnim uslovima. U slučaju AB111, nakon 30 minuta obezbojavanja rastvora pri $\text{pH} = 2,5$ uklonjeno je 98,2%, a vrednost konstante brzine reakcije bila je 21,233 $\text{dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$. Ovo znači da je efikasnost nakon 30 minuta približno ista, ali vrednost konstante brzine reakcije je 42,2% niža od vrednosti dobijene ispitivanjem obezbojavanja AV109 pri identičnim uslovima.

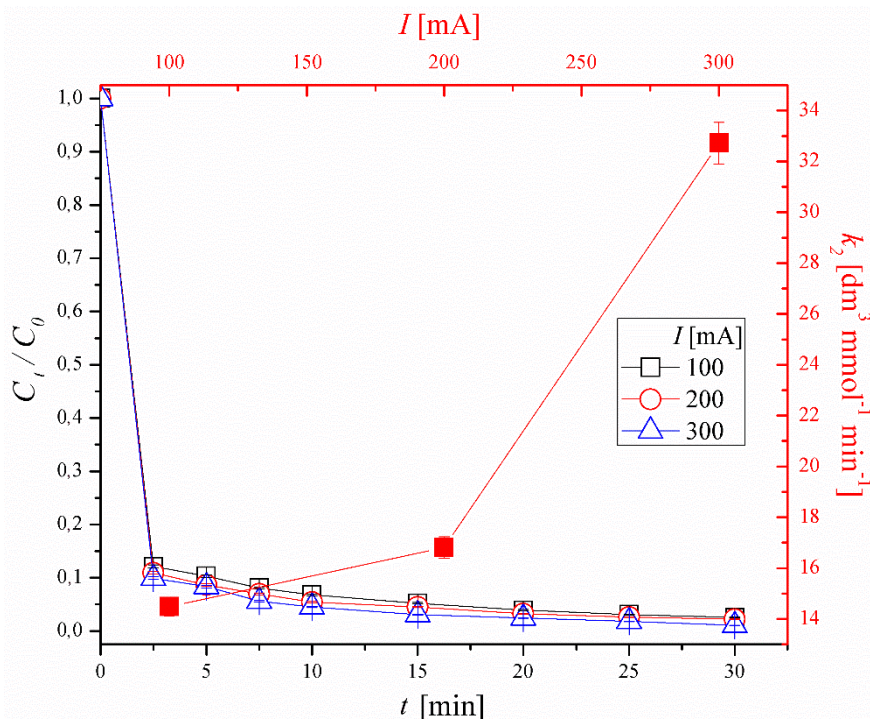
Određivanje uticaja jačine struje je od velikog značaja kako za efikasnost procesa, tako i za definisanje troškova tretmana otpadnih voda elektro-Fenton procesima. Uticaj jačine struje na efikasnost obezbojavanja rastvora AB111 i AV109 ispitivan je u opsegu 100–300 mA. Tokom ispitivanja efikasnosti obezbojenja rastvora AB111 korišćene su IrO_x i Pt anode, a tokom ispitivanja efikasnosti obezbojenja rastvora AV109 korišćena je IrO_x anoda. Na slici 4.59. prikazana je promena relativne koncentracije boje AB111 tokom elektro-Fenton procesa (crno obojeni deo slike) i zavisnosti konstante brzine reakcije u zavisnosti od jačine struje (crveno obojeni deo slike) korišćenjem (a) IrO_x i (b) Pt anode, a kinetika navedenih ispitivanja prikazana je u prilogu (slika P.25.).



Slika 4.59. Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora elektro-Fenton procesom (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od jačine struje (crveno obojeni deo slike) korišćenjem (a) IrO_x i (b) Pt anode. Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.

Prema dobijenim rezultatima prikazanim na slici 4.59., uočava se povećanje efikasnosti obezbojenja rastvora AB111 elektro-Fenton procesom sa porastom upotrebljene jačine struje. Kada je korišćena IrO_x anoda (slika 4.59.a), povećanjem jačine struje do 300 mA dolazi do povećanja efikasnosti reakcije do 96,2% i vrednosti konstante brzine reakcije do $10,134 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$. Ista zavisnost se uočava i kod rezultata prikazanih na slici 4.59.b. Kada je korišćena Pt anoda i kada je jačina struje 300 mA, nakon 30 minuta je uklonjeno 96,9% boje a vrednost konstante brzine reakcije je $12,346 \text{ dm}^3 \text{mmol}^{-1} \text{min}^{-1}$. Povećanje efikasnosti elektro-Fenton procesa sa porastom vrednosti primenjene jačine struje je rezultat povećane redukcije jona gvožđa u Fe^{2+} jone i manja mogućnost stvaranja taloga $\text{Fe}(\text{OH})_3$ koji ne učestvuje u elektro-Fenton procesu.

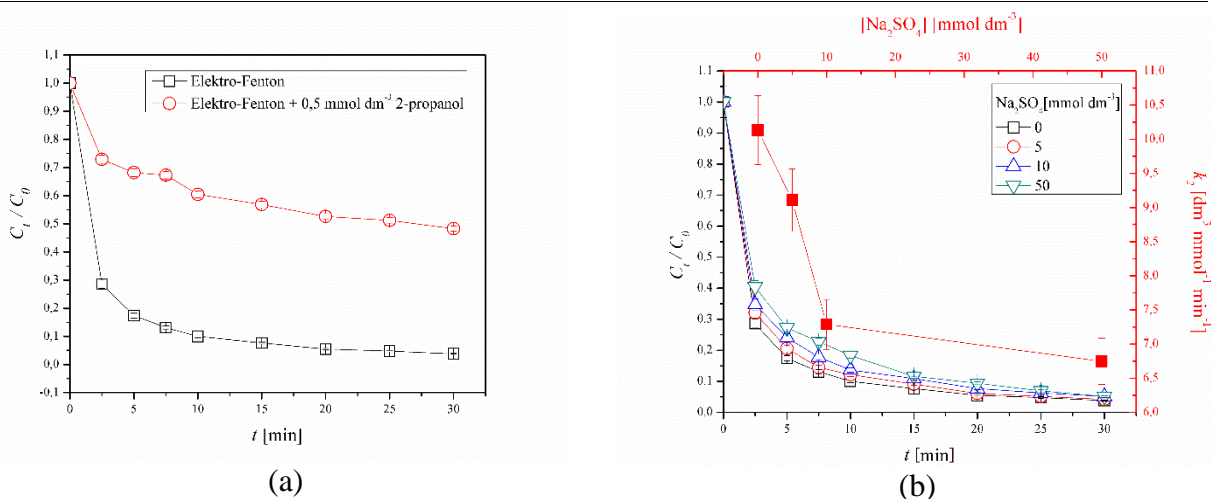
Promena relativne koncentracije boje AV109 tokom vremena pri elektro-Fenton procesu od jačine struje i brzine reakcije od jačine struje ispitivana je u rasponu od 100 do 300 mA u prisustvu IrO_x anode. Na slici 4.60. prikazana je promena relativne koncentracije boje tokom elektro-Fenton procesa (crno obojeni deo slike) i zavisnosti konstante brzine reakcije u zavisnosti od jačine struje (crveno obojeni deo slike). Rezultati ispitivanja uticaja navedenog parametra na efikasnost obezbojavanja AV109 opisani kinetičkim modelom drugog reda prikazani su na slici P.26. priloga.



Slika 4.60. Promena relativne koncentracije AV109 tokom obezbojavanja rastvora elektro-Fenton procesom (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od jačine struje (crveno obojeni deo slike). Početni uslovi: $[AV109] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[H_2O_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[Fe^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.

Kao i prilikom ispitivanja efikasnosti elektrohemijske oksidacije i elektro-Fenton procesa, prikazani rezultati pokazuju da sa porastom primenjene jačine struje rastu efikasnost i vrednost brzine reakcije. U slučaju obezbojavanja rastvora AV109 elektro-Fenton procesom, sa porastom jačine struje raste i efikasnost od 97,5 do 98,5% dok brzina reakcije raste od 14,480 do 32,724 $\text{dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Poređenjem rezultata obezbojavanja rastvora obe boje pri 300 mA kada je u sistem uronjena IrO_x anoda, primećuje se da je obezbojavanje rastvora AV109 efikasnija za 2,3% što je u okviru statističke greške ali je razlika u vrednosti konstanti brzine reakcije daleko veća. Vrednost konstante brzine reakcije obezbojavanja rastvora AB111 je oko 3,2 puta manja i iznosi $k_2 = 10,134 \text{ dm}^3 \text{ mmol}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

Kao i u prethodnim ispitivanjima viših oksidacionih procesa, ispitivan je uticaj 2-propanola ($0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$) i natrijum-sulfata ($0-0,05 \text{ mol dm}^{-3}$) na efikasnost elektro-Fenton procesa. Ova ispitivanja su izvršena samo korišćenjem IrO_x anode kao efikasnije. Promene relativne koncentracije boje tokom elektro-Fenton procesa u prisustvu 2-propanola kao i različitih početnih koncentracija natrijum-sulfata prikazane su na slici 4.61.



Slika 4.61. Promena relativne koncentracije boje tokom elektro-Fenton procesa u prisustvu (a) 2-propanola i (b) različitih početnih koncentracija Na₂SO₄.

Početni uslovi: [AB111] = 0,084 mmol dm⁻³, [H₂O₂] = 3,92 mmol dm⁻³, [Fe²⁺] = 215,8 μmol dm⁻³, pH = 3, I = 300 mA.

Prema rezultatima prikazanim na slici 4.61. može se zaključiti da prisustvo 2-propanola negativno utiče na efikasnost elektro-Fenton procesa, kao i u ostalim ispitivanim višim oksidacionim procesima. Efikasnost uklanjanja AB111 elektro-Fenton procesom u prisustvu 2-propanola nakon 30 minuta iznosi 51,7% što je za 44,5% niža efikasnost u odnosu na elektro-Fenton proces bez 2-propanola. Poređenjem dobijenih rezultata u prisustvu 2-propanola, efikasnost elektro-Fenton procesa je viša od Fenton procesa (33,2%), ali je niža od foto-Fenton procesa (80,2%). Analizom dobijenih rezultata Fenton reakcija u prisustvu različitih koncentracija natrijum-sulfata, takođe se uočava negativan uticaj soli na efikasnost procesa. Pri koncentraciji natrijum-sulfata od 0,05 mol dm⁻³ efikasnost reakcije elektro-Fenton procesa niža je za 1,3% u odnosu na sistem u koji nije dodat natrijum-sulfat, a vrednost konstante brzine reakcije iznosi 6,747 dm³ mmol⁻¹ min⁻¹. U odnosu na ostale ispitivane više oksidacione procese, prisustvo natrijum-sulfata u sistemu ima neznatan negativan uticaj na efikasnost reakcije zbog paralelnog odigravanja reakcije direktne elektrohemijske oksidacije tokom elektro-Fenton procesa.

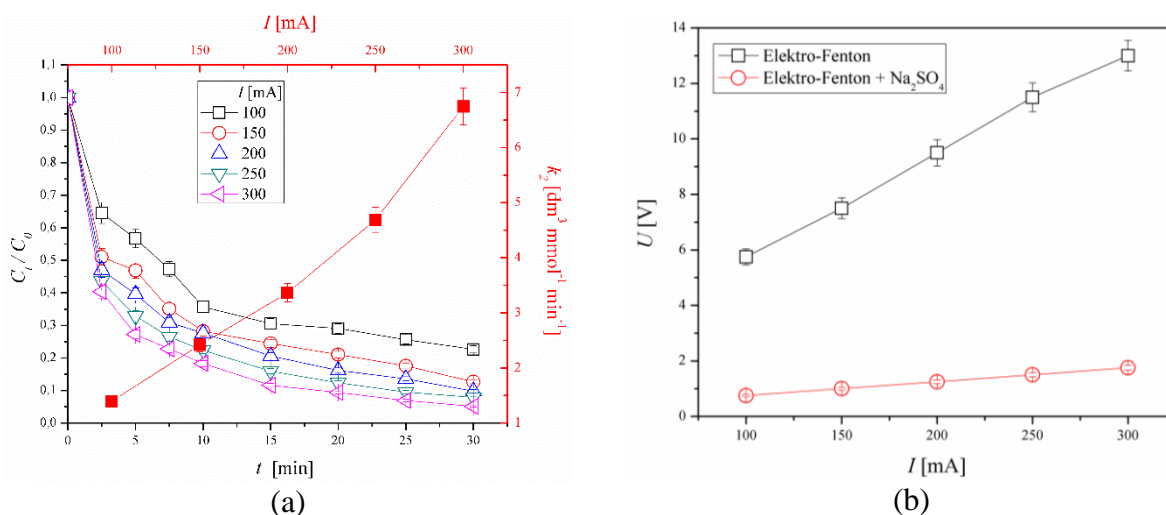
4.3.5. Određivanje specifičnog utroška električne energije tokom obezbojavanja rastvora AB111 elektro-Fenton procesom

Radi određivanja ekonomske isplativosti obezbojavanja rastvora AB111 elektro-Fenton procesom, važan faktor jeste vrednost specifičnog utroška električne energije tokom odigravanja procesa. Specifična potrošnja električne energije određena je jednačinom 4.16. Povećanjem vrednosti primenjene struje povećava se i redukcija jona gvožđa čime se povećava i efikasnost procesa obezbojavanja rastvora AB111, ali se takođe povećavaju i troškovi procesa [202]. Proračun specifičnog utroška električne energije vršen je prema parametrima dobijenim za dva sistema u kojima je korišćena IrO_x anoda (sa i bez Na₂SO₄ (0,05 mol dm⁻³)) pri početnim uslovima: [AB111] = 0,084 mmol dm⁻³, [H₂O₂] = 3,92 mmol dm⁻³ i [Fe²⁺] = 215,8 μmol dm⁻³, pH = 3. U tabeli 4.8. su prikazane vrednosti primenjene jačine struje, napona i specifičnog utroška električne energije.

Tabela 4.8. Specifični utrošak električne energije elektro-Fenton procesa

I [A]	U [V]	Specifični utrošak struje [kWh m ⁻³]
Bez Na ₂ SO ₄ ($V_s = 200$ dm ³)		
0,10	5,75	1,44
0,15	7,50	2,81
0,20	9,50	4,75
0,25	11,50	7,19
0,30	13,00	9,75
sa Na ₂ SO ₄ ($V_s = 200$ dm ³)		
0,10	0,75	0,19
0,15	1,00	0,37
0,20	1,25	0,62
0,25	1,50	0,94
0,30	1,75	1,31

Dodavanjem natrijum-sulfata postiže se smanjenje specifičnog utroška električne energije jer natrijum-sulfat kao elektrolit smanjuje omski pad napon u reakcionom sistemu. Zbog ranije utvrđenog i objašnjelog negativnog uticaja prisustva sulfatnih jona u reakcionom sistemu, na slici 4.62. prikazani su rezultati ispitivanja uticaja jačine struje na efikasnost elektro-Fenton procesa u prisustvu soli ($[Na_2SO_4] = 0,05$ mol dm⁻³) i zavisnost napona od jačine struje u ispitivanim sistemima.



Slika 4.62. (a) Promena relativne koncentracije AB111 tokom obezbojavanja rastvora elektro-Fenton procesom u prisustvu natrijum-sulfata pri različitim jačinama struje (crno obojeni deo slike) i zavisnost konstante brzine reakcije od jačine struje (crveno obojeni deo slike) i (b) zavisnost napona od jačine struje u sistemima sa i bez natrijum-sulfata.

Početni uslovi: $[AB111] = 0,084$ mmol dm⁻³, $[H_2O_2] = 3,92$ mmol dm⁻³, $[Fe^{2+}] = 215,8$ μ mol dm⁻³, $[Na_2SO_4] = 0,05$ mol dm⁻³, pH = 3.

Prema dobijenim rezultatima prikazanim na slici 4.62.a, primećuje se da su efikasnost elektro-Fenton procesa i vrednost konstante brzine reakcije niži nego u sistemima u kojima nije dodat natrijum-sulfat. Poređenjem rezultata dobijenih pri 300 mA, primećuje se da je nakon 30 minuta procesa u prisustvu natrijum-sulfata efikasnost opala na 94,9% što je za 1,5% niže nego u sistemu bez dodatog natrijum-sulfata što je u okviru greške merenja. Poređenjem vrednosti konstanti brzine reakcije primećuje se da je u sistemu bez dodatke soli vrednost niža. Poređenjem napona (slika 4.62.b) i izračunate vrednosti specifičnog utroška struje može se zaključiti da je relativni odnos cene i efikasnosti obezbojavanja ekonomski isplativiji kada je u sistem dodat

elektrolit. Vrednost napona u sistemu ($I = 300$ mA) u koji nije dodat elektrolit iznosi $U = 13,00$ V, a izračunata vrednost specifičnog utroška električne energije iznosi $9,75$ kWh m^{-3} . Vrednosti napona i specifičnog utroška električne energije kada je u sistem ($I = 300$ mA) dodat elektrolit (natrijum-sulfat) su značajno niže u odnosu na sistem sa istom jačinom struje i bez dodatog elektrolita i iznose: $U = 1,75$ V, specifični utrošak električne energije $1,31$ kWh m^{-3} .

U cilju određivanja ekonomske isplativosti obezbojavanja rastvora AB111 višim oksidacionim procesima izvršen je proračun operativnih troškova Fenton i elektro-Fenton procesa. Foto-Fenton proces nije analiziran zbog nepotpunog iskorišćenja svetlosti tokom procesa. U proračunu troškova procesa nije razmatran trošak elektrode zbog dugog životnog ciklusa (12000 časova). U tabeli 4.9. prikazani su operativni troškovi obezbojavanja rastvora AB111 elektro-Fenton i Fenton procesima.

Na osnovu poređenja proračuna troškova Fenton i elektro-Fenton procesa, može se zaključiti da je Fenton proces manje ekonomski isplativ u poređenju sa elektro-Fenton procesom u koji nije dodat elektrolit. Poređenjem troškova i efikasnosti elektro-Fenton procesa sa i bez dodatog elektrolita, elektro-Fenton proces u koji je dodat elektrolit, predstavlja najmanje ekonomski isplativ proces od svih ispitivanih procesa.

Tabela 4.9. Pregled operativnih troškova obezbojavanja rastvora AB111 elektro-Fenton i Fenton procesima.

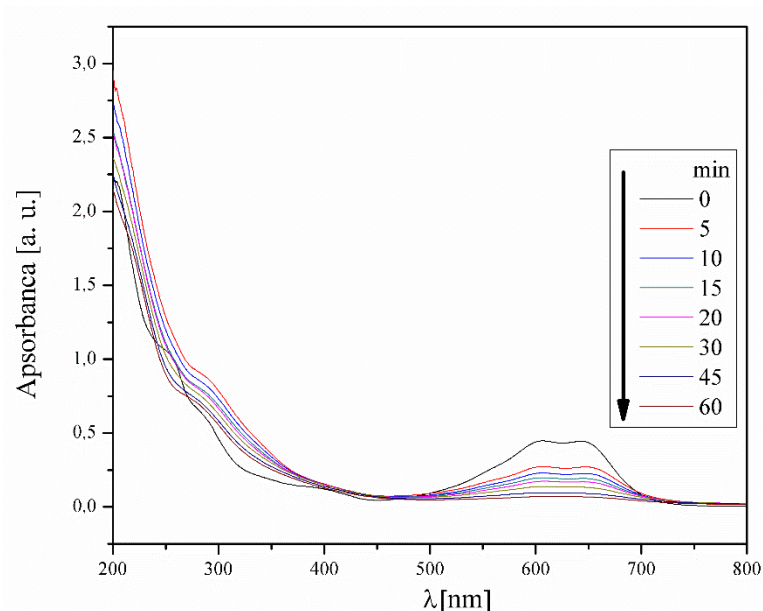
	Specifični utrošak	Troškovi energije	Troškovi mešanja	H ₂ O ₂	Fe ²⁺	Na ₂ SO ₄	Ukupna cena	Efikasnost	troškovi / efikasnost
	kW h m ⁻³			\$ / kg AB111				%	
Elektro-Fenton proces									
<i>I</i> [mA]									
100	1,437	0,510					8,187	93,39	8,88
150	2,812	0,998					8,675	94,17	9,21
200	4,750	1,686	7,1	0,533	0,044	/	9,363	95,11	9,84
250	7,187	2,551					10,228	95,64	10,69
300	9,750	3,461					11,138	96,30	11,56
<i>I</i> [mA] + 0,05 mol dm ⁻³ Na ₂ SO ₄									
100	0,187	0,066					16,263	77,34	21,03
150	0,375	0,133					16,330	87,29	18,70
200	0,625	0,221	7,1	0,533	0,044	8.52	16,418	90,16	18,21
250	0,937	0,333					16,530	92,31	17,91
300	1,312	0,465					16,662	94,86	17,56
[H ₂ O ₂] [mmol dm ⁻³]									
0,49				0,067			10,671	91,70	11,63
0,98				0,133			10,737	93,06	11,54
1,96	9,750	3,461	7,1	0,267	0,044	/	10,871	93,81	11,59
2,94				0,400			11,004	95,67	11,50
3,92				0,533			11,137	96,30	11,54
5,88				0,800			11,404	96,40	11,83
[Fe ²⁺] [μmol dm ⁻³]									
143,8					0,029		11,136	95,14	11,70
215,8					0,044		11,165	96,30	11,59
287,7	9,750	3,461	7,1	0,533	0,058	/	11,194	96,65	11,58
359,7					0,073		11,224	97,09	11,56
431,6					0,087		11,253	97,50	11,54
Fenton proces									
[H ₂ O ₂] [mmol dm ⁻³]									
1,96				0,067			14,311	74,36	19,24
2,94				0,133			14,377	85,21	16,87
3,92	/	/	14,2	0,267	0,044	/	14,511	87,90	16,51
4,90				0,400			14,644	87,81	16,67
5,88				0,533			14,777	82,0	18,02
6,86				0,800			15,044	81,26	18,51
[Fe ²⁺] [μmol dm ⁻³]									
143,8					0,029		14,796	83,79	17,66
215,8					0,044		14,825	87,90	16,87
287,8	/	/	14,2	0,533	0,058	/	14,854	74,03	20,06
359,7					0,073		14,884	72,39	20,56
431,6					0,087		14,913	64,59	23,08

H₂O₂ (30%) – 0,4 \$/kg
 FeSO₄ x 7 H₂O – 0,073 \$/kg
 Cena struje – 0,071 \$/kW h
 Na₂SO₄ – 0,12 \$/kg.

4.3.6. UV-Vis i FT-IR analize

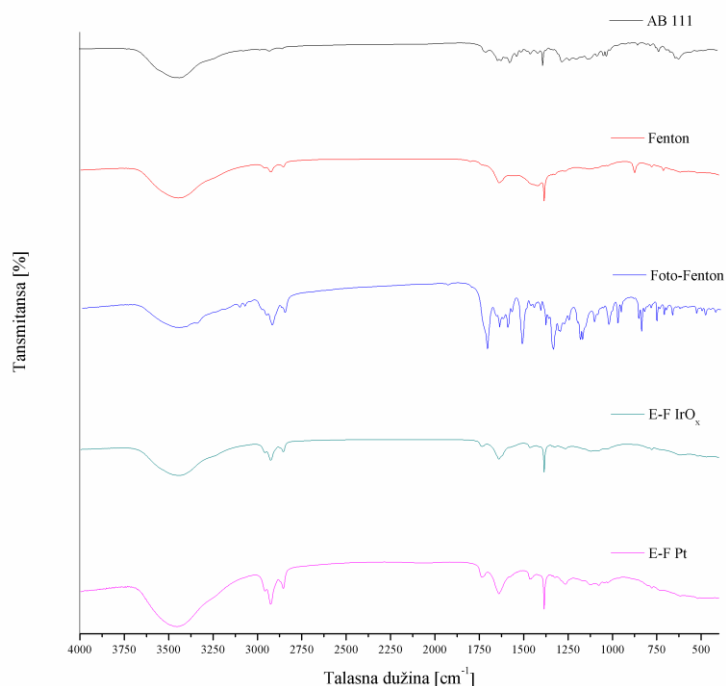
Promena koncentracije boje AB111 u vodenom rastvoru praćena je UV-Vis spektrofotometrijom, na 634 nm [137]. Karakteristični UV-Vis spektri boje pre i tokom procesa obezbojavanja rastvora boje AB111 Fenton procesom prikazani su na slici 4.63., a ostali UV-Vis

spektri dobijeni obezbojavanjem rastvora foto-Fenton i elektro-Fenton procesima prikazani su u prilogu (slika P.28.).



Slika 4.63. UV-Vis spektri boje pre i tokom obezbojavanja Fenton procesom.

Razgradnja boje AB111 Fenton procesima je, dodatno praćena FT-IR spektroskopijom. Uzorci su pripremljeni ekstrakcijom rastvora nakon reakcije dietil-etrom, kao što je objašnjeno u Eksperimentalnom delu. Dobijeni rezultati FT-IR analize prikazani su na slici 4.64.



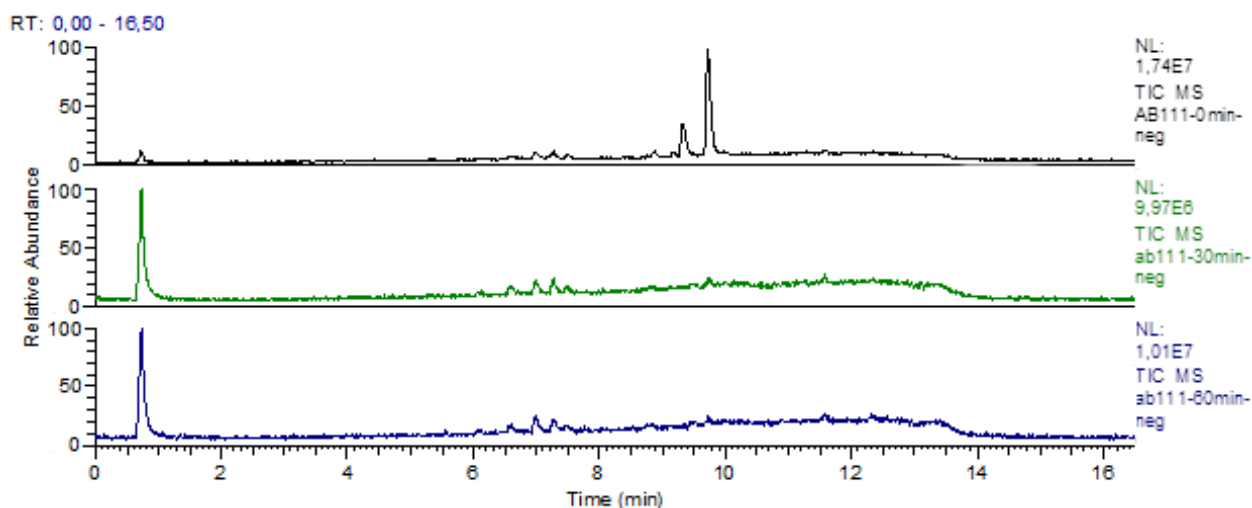
Slika 4.64. FT-IR ATR spektri AB111 i uzoraka dobijenih nakon Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa (E-F) (IrO_x i Pt anode). Početni uslovi $[\text{AB111}] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, $I = 300 \text{ mA}$.

Analiza FT-IR spektra boje AB111 data je u tački 4.1.9, u okviru ispitivanja efikasnosti adsorpcije boje AB111 različitim adsorbentima. Prva razlika između spektara boje i ekstrakata jeste povećanje apsorpcionog maksimuma na 3448 cm^{-1} koji pripada vibracijama $-\text{OH}$ i $-\text{NH}_2$, i

vibracijama alifatičnih veza na trakama 2922 i 2855 cm^{-1} u uzorcima proizvoda reakcija. U uzorcima proizvoda razgradnje uočava se povećanje apsorpcionog maksimuma na 1382 cm^{-1} koji pripada vibracijama $-\text{CH}_3$ grupe. Povećanje inteziteta trake na $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ i pomeranje ka višem talasnom broju, kao i traka jakog inteziteta na $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ ukazuju na razgradnju boje usled oksidacije. Nov ili intezivniji pik u oblasti između 1273 i 1115 cm^{-1} u uzorku foto-Fenton reakcije ukazuje na stvaranje novih C–O veza. Suprotno tome, u ostalim FT-IR spektrima proizvoda razgradnje primećuje se nestajanje apsorpcionih traka, ostalim glavnih što ukazuje na raskidanje C–O veza. Prema rezultatima FT-IR analize, najintenzivnije promene u strukturi boje, zabeležene su u foto-Fenton procesu.

4.3.7. HPLC-MS i GC-MS analize proizvoda nastalih razgradnjom AB111 Fenton i elektro-Fenton procesima

Uzorci upotrebljeni za HPLC-MS analizu dobijeni su razgradnjom AB111 Fenton i elektro-Fenton procesima pri identičnim početnim uslovima ($[\text{AB111}] = 0,084\text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92\text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8\text{ }\mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 2,5$). Uzorak dobijen razgradnjom AB111 elektro-Fenton procesom, je dobijen pri $I = 300\text{ mA}$ i bez dodatog elektrolita (Na_2SO_4). Na slici 4.65. prikazani su HPLC-MS hromatogrami AB111 i proizvoda razgradnje nakon 30 i 60 minuta procesa, a u prilogu (slika P.29.) prikazani su MS spektri zabeleženi na $\text{RT} = 9,73\text{ min}$. Glavni pik je zabeležen nakon 9,73 minuta, a analizom pikova na prikazanom HPLC hromatogramu potvrđena je visoka efikasnost procesa razgradnje.

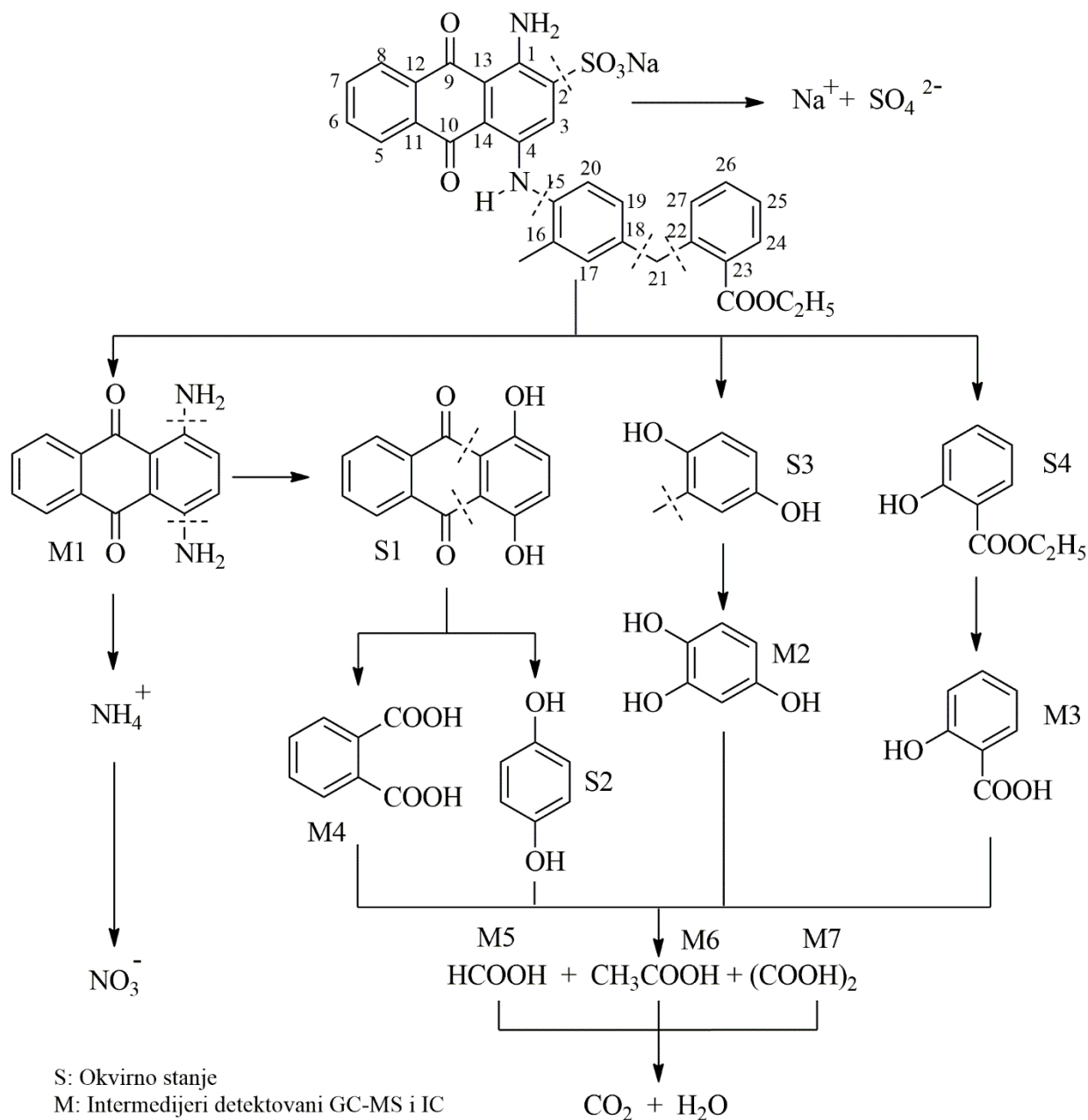


Slika 4.65. HPLC hromatogram razgradnje AB111.

Radi preciznijeg određivanja strukture proizvoda razgradnje, dobijeni uzorci su analizirani GC-MS analizom. Uzorci analizirani GC-MS su dobijeni pod istim početnim uslovima kao i uzorci za HPLC-MS analizu.

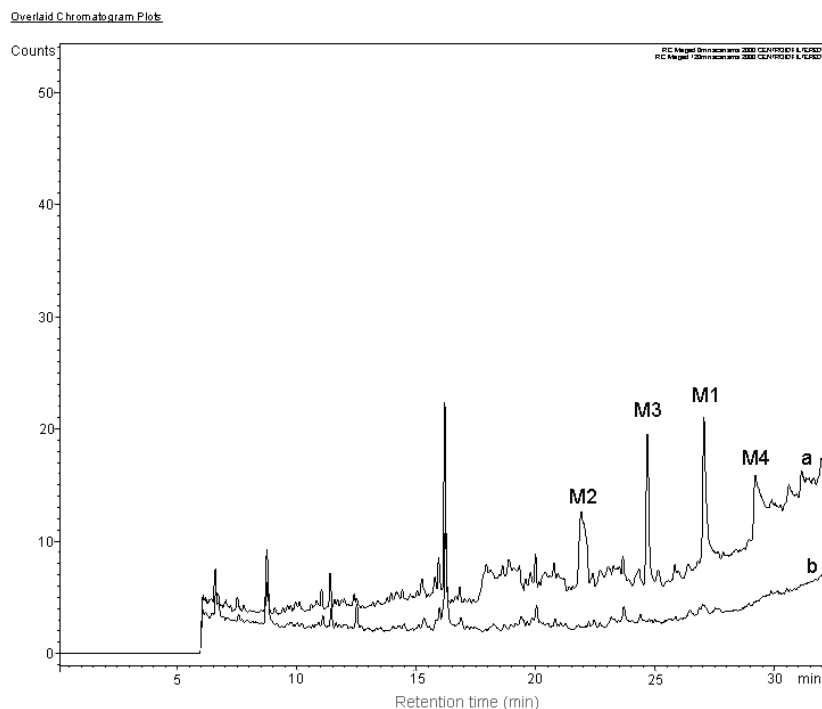
Na osnovu literaturno datih puteva razgradnje antrahinonskih boja [165, 211,341], može se pretpostaviti da se iz molekula boje prvo oslobađa SO_4^{2-} (slika 4.66.). U istom stupnju razgradnje se raskida i veza C(15)–N, a kao proizvod nastaje 1,4-diaminoantrahinon (M1) čije je retenciono vreme 27,0 minuta. Ovaj proizvod razgradnje nastaje i tokom ispitivanja razgradnje boje C.I. kiselo plavo 80 [341]. Raskidanjem veza C(1)–N i C(4)–N nastaju NH_4^+ i NO_3^- joni, što je utvrđeno jonskom hromatografijom. Daljim raskidanjem veza nastalog 1,4-diaminoantrahinona nastaje ftalna kiselina (M4) ($\text{RT}=29,2\text{ min}$) i 1,4-dihidroksibenzen. Raskidanjem veza C(15)–N, C(18)–C(21) i C(21)–C(22) nastaje 1,2,4-trihidroksibenzen (M2) sa retencionim vremenom $\text{RT} = 21,9\text{ min}$ i salicilna kiselina (M3) ($\text{RT} = 24,7\text{ min}$). Nastali molekuli 1,4-diaminoantrahinona, salicilne i ftalne

kiseline detektovani su tokom ispitivanja razgradnje boje C.I. reaktivno plave 19 elektro-Fenton procesom [211]. Nastajanje ftalne kiseline utvrđeno je tokom ispitivanja razgradnje molekula boje Alizarin crveno S (C.I. Mordant Red 3, 58003) foto-Fenton procesom [165] i razgradnje C.I. kiselo plavo 80 ozon/Fenton [341]. Raskidanjem veza u aromatičnom prstenu nastaju karboksilne kiseline (mravlja, sirćetna i oksalna) koje se na kraju razgrađuju na ugljen(IV)-oksid i vodu.



Slika 4.66. Mogući tok razgradnje boje AB111 Fenton i elektro-Fenton procesima

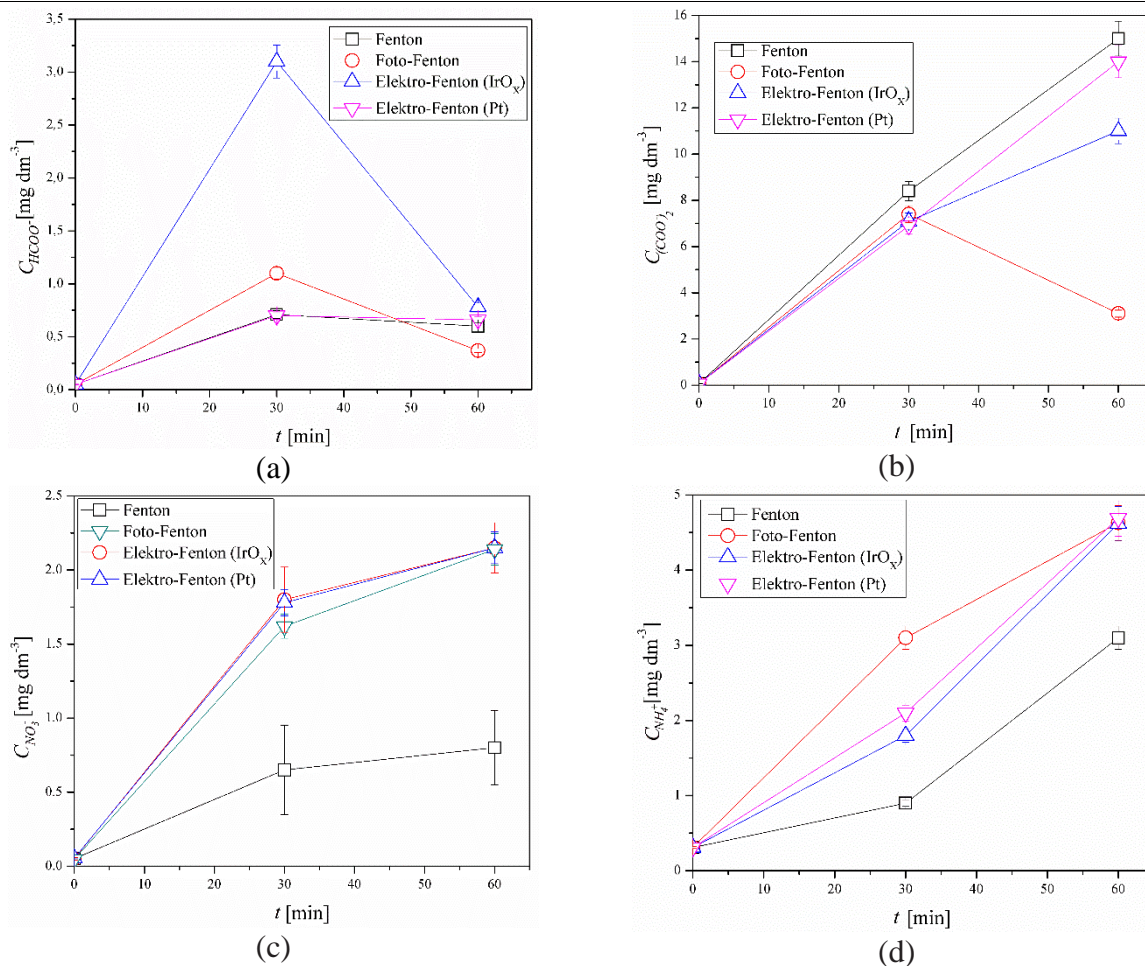
HPLC-MS analizom je potvrđeno prisustvo intermedijera razgradnje boje AB111, 1,4-diaminoantrahinona, 1,2,4-trihidoksibenzena, salicilne i ftalne kiseline, u uzorcima dobijenim razgradnjom elektro-Fenton procesom, dok u uzorku nakon Fenton procesa nije potvrđeno prisustvo ftalne kiseline. Tečni hromatogrami uzoraka nakon 15 i 60 minuta elektro-Fenton procesa prikazani su na slici 4.67.



Slika 4.67. HPLC-MS hromatogrami razgradnje AB111 nakon (a) 15 i 60 (b) minuta elektro-Fenton procesa.

4.3.8. Jonska hromatografija i određivanje ukupnog organskog ugljenika

Efikasnost razgradnje antrahinonske boje AB111 Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesom ispitivana je jonskom hromatografijom. Prema strukturnoj formuli molekula AB111 (slika 2.3.a), primećuje se da su pored atoma ugljenika, kiseonika i vodonika prisutni i atomi azota i sumpora. Na osnovu strukture molekula, kao proizvodi razgradnje mogu se očekivati SO_4^{2-} , NO_3^- i NH_4^+ joni. Rezultati analize uzoraka nakon Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa jonskom hromatografijom prikazani su na slici 4.68.



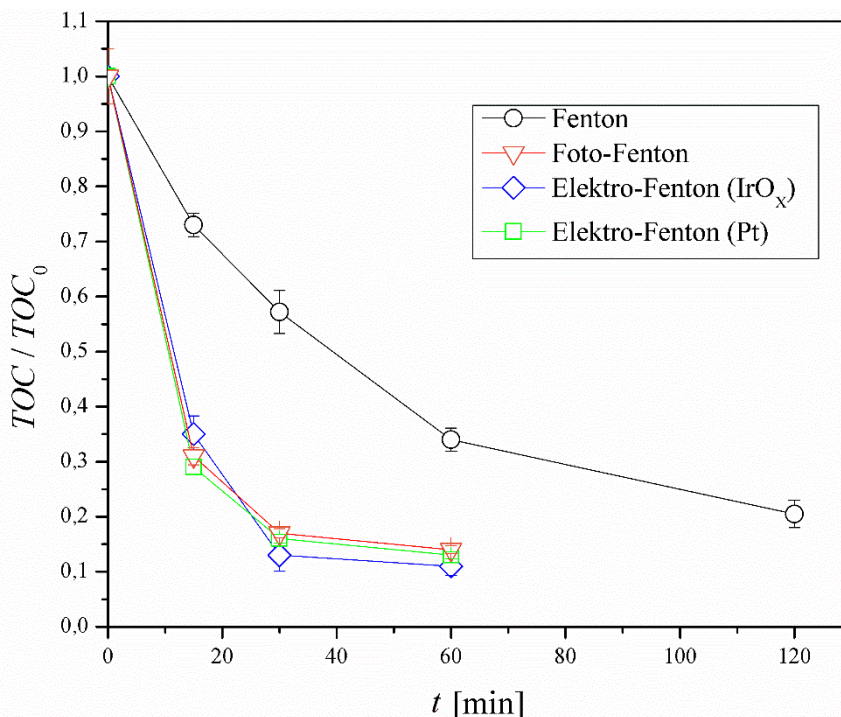
Slika 4.68. Promena koncentracije (a) formijatnih, (b) oksalatnih, (c) nitratnih i (d) amonijum- jona tokom Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa.

Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 2,5$, $I = 300 \text{ mA}$.

Koncentracija amonijumovih jona nakon 60 minuta razgradnje AB111 elektro-Fenton procesom tokom kojeg je korišćena IrO_x anoda bila je $2,32 \text{ mg dm}^{-3}$, dok je kod Fenton procesa bila $1,55 \text{ mg dm}^{-3}$. Koncentracija nitratnih jona nakon 60 minuta razgradnje elektro-Fenton procesom (IrO_x) iznosila je $2,15 \text{ mg dm}^{-3}$, a kod Fenton procesa $0,80 \text{ mg dm}^{-3}$. S obzirom da molekul boje ima dva molekula azota od kojih mogu nastati navedeni joni, pri potpunoj razgradnji maksimalna koncentracija azota bi bila $2,36 \text{ mg dm}^{-3}$. Poređenjem maksimalne moguće koncentracije azota sa vrednostima dobijenim jonskom hromatografijom, nakon 60 minuta elektro-Fenton procesa (IrO_x anoda) utvrđeno je da je mineralizovano 97% azota u obliku NH_4^+ i NO_3^- jona što potvrđuje da su ti delovi molekula skoro u potpunosti razgrađeni. Sa druge strane, u najmanje efikasnom sistemu (Fenton proces), mineralizovano je 59% azota u obliku NH_4^+ i NO_3^- jona. U navedenim Višim oksidacionim procesima kao izvor jona gvožđa korišćen je FeSO_4 , a vrednost pH je podešavana korišćenjem H_2SO_4 zbog čega nije bilo moguće precizno odrediti koncentraciju sulfatnih jona nastalih razgradnjom boje AB111. Prikazani grafici na slici 4.68.a i 4.68.b pokazuju da je u završnoj fazi, pre potpune razgradnje AB111 nastalo nekoliko organskih kiselina manje molarne mase (mravlja, oksalna i sirćetna kiselina). Poređenjem procesa primećuje se da je tokom elektro-Fenton procesa u kome je korišćena IrO_x anoda u prvih 30 minuta generisana najveća količina navedenih intermedijera koji se nakon toga lako razgrađuju do CO_2 i H_2O [342]. Prema rezultatima prikazanim na slici 4.68.b, primećuje se da koncentracija oksalatnih jona u svim procesima raste tokom 60 minuta, izuzev u foto-Fenton procesu u kojem se oksalatni joni razgrađuju nakon 30 minuta. U ostalim sistemima koncentracija oksalatnih jona raste tokom

reakcije jer se Fenton procesima teško razgrađuje formirani $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ kompleksi [216]. Na osnovu rezultata jonske hromatografije prikazanih na slici 4.68.b, može se zaključiti da su oksalati glavni proizvodi razgradnje boje koji utiču na vrednost ukupnog organskog ugljenika.

Analiza ukupnog organskog ugljenika ispitivana je pri početnim uslovima $[\text{AB111}] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 2,5$, $I = 300 \text{ mA}$. Razgradnja je praćena određivanjem relativne vrednosti ukupnog organskog ugljenika tokom procesa. Rezultati promene relativne vrednosti ukupnog organskog ugljenika prikazani su na slici 4.69.



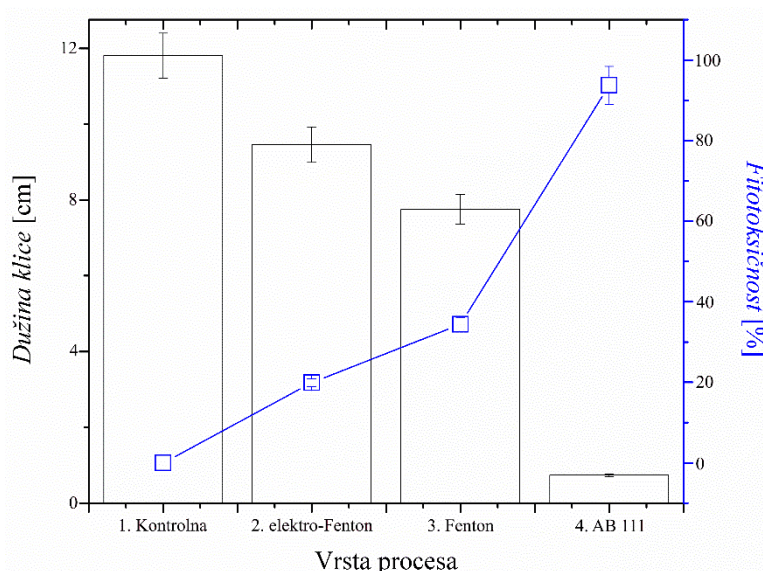
Slika 4.69. Promena relativne vrednosti ukupnog organskog ugljenika tokom Fenton, foto-Fenton i elektro-Fenton procesa.

Na osnovu rezultata prikazanih na slici 4.69., primećuje se da je najmanja promena relativne vrednosti ukupnog organskog ugljenika utvrđena u sistemu u kom je korišćen Fenton proces, u kome je vrednost TOC bila smanjena za 69,5% nakon 120 minuta. Reakcija razgradnje boje AB111 je bila najefikasnija kada je korišćen elektro-Fenton procesom i IrO_x anoda: nakon 60 minuta relativna vrednost ukupnog organskog ugljenika je umanjena za 91%. Poređem efikasnosti obezbojavanja (UV-Vis analiza) i efikasnosti razgradnje na osnovu umanjjenja ukupnog organskog ugljenika, primećuje se da je efikasnost razgradnje niža od efikasnosti obezbojavanja zbog nepotpune razgradnje intermedijera (uglavnom oksalata) nastalih tokom elektro-Fenton procesa. S obzirom da se ispitivanim procesima mogu generisati intermedijeri štetni po ekosistem potrebno je izvršiti i toksikološka ispitivanja.

4.3.9. Ispitivanje fitotoksičnosti nastalih proizvoda razgradnje antrahinonske boje AB111

Otpuštanje netretiranih otpadnih voda iz tekstilne industrije može imati višestruke negativne efekte što je objašnjeno u Teorijskom delu rada. Jedno od svojstava netretiranih otpadnih voda jeste visoka vrednost fitotoksičnosti [343]. Fitotoksikološka ispitivanja su vršena sa rastvorima boje AB111 i rastvorima boje koji su dobijeni nakon Fenton i elektro-Fenton procesa, u kome je korišćena IrO_x anoda. Fitotoksičnost boje kao i proizvoda njene razgradnje ispitivani su korišćenjem Mung pasulja rastvorima boje i rastvorima nastalim nakon razgradnje boje, merenjem

dužine klice i izračunavanjem fitotoksičnosti (jednačina 3.1). Rezultati toksikoloških ispitivanja su prikazani na slici 4.70.



Slika 4.70. Rezultati fitotoksikoloških ispitivanja izvedenih na semenu Mung pasulja. Početni uslovi: $[AB111] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[Fe^{2+}] = 215,8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[H_2O_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $pH = 2,5$, $I = 300 \text{ mA}$ (za elektro-Fenton, IrOx).

Rezultati ispitivanja fitotoksičnosti pokazuju da je najveća toksičnost utvrđena kod vodenog rastvora boje AB111. Prosečna dužina klice Mung pasulja nakon pet dana je iznosila samo 0,75 cm. S druge strane, kada su za zalivanje korišćeni rastvori boje dobijeni Fenton i elektro-Fenton procesima, prosečna dužina klice Mung pasulja koji je zalivan rastvorom nakon Fenton procesa je iznosila 7,75 cm, a nakon elektro-Fenton procesa 9,46 cm. Prikazane vrednosti ukazuju da su rastvori boje AB111 nakon razgradnje primenom Fenton i elektro-Fenton procesa manje toksični od početnog rastvora boje. U poređenju sa kontrolnim uzorcima Mung pasulja koji su zalivani dejonizovanom vodom, prosečna dužina klice Mung pasulja koji je zalivan rastvorom boje nakon elektro-Fenton procesa bila je za de jonizovanom 19,9% manja. Prosečna dužina klice Mung pasulja koji je zalivan rastvorom boje nakon Fenton procesa bila je za 34,4% manja u odnosu na kontrolni uzorak, a prosečna dužina klice Mung pasulja koji je zalivan početnim rastvorom boje bila je za 93,6% manja u odnosu na kontrolni uzorak.

5. Zaključak

U okviru doktorske disertacije ispitana je mogućnost primene adsorpcije, elektrohemijske oksidacije, Fenton, foto-Fenton i elektroasistirano-Fenton procesa za obezbojavanje odnosno razgradnju antrahinonskih boja C.I. kiselo plavo 111 i C.I. kiselo ljubičasto 109 u vodenoj sredini, a na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti sledeće:

1. Svi rezultati dobijeni ispitivanjem efikasnosti uklanjanja navedenih antrahinonskih boja adsorbentima na bazi aluminijum-oksida dopiranog gvožđe(III)-oksida pokazuju dobro poklapanje sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda sa visokom vrednosti korelacionog faktora ($R^2 > 0,99$), a parametri unutarčestične difuzije za adsorpciju boje AB111 pokazuju da se u prvih 20 minuta adsorpcija odigrava na lakše dostupnim površinama čestica, a nakon toga se vrši adsorpcija unutar pora čestica.

Sistem adsorbent-adsorbat u slučaju adsorpcije AB111 česticama $Al_2O_3-Fe_2O_3$ (4 mas. %) 800 °C pokazuje dobro poklapanje sa Lengmirovim izotermnim modelom što ukazuje da se tokom adsorpcije formira jedan sloj adsorbata na površini upotrebljenog adsorbenta.

Poređenjem uticaja temperature termičke obrade i masenog udela gvožđe(III)-oksida u česticama adsorbenta, može se zaključiti da je najefikasniji adsorbent $Al_2O_3-Fe_2O_3$ (4 mas. %) termički obrađen na 700 °C.

Poređenjem rezultata efikasnosti uklanjanja boja AB111 i AV109 adsorpcijom česticama $Al_2O_3-Fe_2O_3$ (4 mas. %) 800 °C u svim sistemima se primećuje da je adsorpcija efikasnija pri uklanjanju boje AB111 što se može objasniti manjom molarnom masom molekula boje AB111 i lakšom dostupnošću adsorpcionih mesta na površini čestica adsorbenta.

Ispitivanjem uticaja početnih uslova na efikasnost adsorpcije boja, primećuje se da sa porastom koncentracije upotrebljenog adsorbenta raste i efikasnost adsorpcije. Pri nižim koncentracijama boje adsorpcija boja je veća, a zbog naelektrisanja površine adsorbenta efikasnost adsorpcije raste u kiseljoj sredini.

Analizom utvrđenih vrednosti termodinamičkih parametara može se zaključiti da je adsorpcija boje AB111 spontana i da se sa porastom temperature olakšava adsorpcija zbog povećanja pokretljivosti čestica u sistemu i da je proces egzoterman. Prema vrednosti entalpije, može se zaključiti da proces adsorpcije odgovara mehanizmu fizisorpcije.

2. Rezultati dobijeni tokom ispitivanja efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 elektrohemijom oksidacijom pokazuju dobro poklapanje sa kinetičkim modelom pseudo-prvog reda, dok rezultati ispitivanja efikasnosti elektrohemijske oksidacije boje AV109 pokazuju poklapanje sa kinetičkim modelom pseudo-drugog reda.

Indirektna elektrohemijom oksidacija se pokazala efikasnijom u odnosu na direktnu, kod obe boje. S druge strane, direktna i indirektna elektrohemijom oksidacija efikasnije su u slučaju obezbojavanja AV109, nego AB111.

Ispitivanjem uticaja početnih uslova na efikasnost obezbojavanja rastvora, može se zaključiti da sa porastom jačine struje i u kiseljoj sredini, efikasnost obezbojavanja raste, a da se optimalna koncentracija elektrolita razlikuje u ispitivanim sistemima. Poređenjem vrednosti TOC dobijenih nakon elektrohemijske oksidacije potvrđuje se da je razgradnja molekula AB111 efikasnija indirektnom elektrohemijom oksidacijom.

3. Viši oksidacioni procesi (Fenton, foto-Fenton i elektroasistirani-Fenton procesi) pokazali su visoku efikasnost obezbojavanja rastvora i razgradnje antrahinonskih boja. Dobijeni rezultati ispitivanja pokazuju dobro poklapanje sa kinetičkim modelom drugog reda.

Analizom rezultata može se zaključiti da je najmanja efikasnost obezbojavanja upotrebom Fenton procesa, dok su vrednosti efikasnosti foto-Fenton i elektroasistirano-Fenton procesa približne zbog homolitičkog razlaganja vodonik-peroksida i redukcije jona gvožđa prilikom izlaganja rastvora svetlosti ili struji.

Poređenjem efikasnosti obezbojavanja rastvora ispitivanih antrahinonskih boja, može se zaključiti da su viši oksidacioni procesi efikasniji u obezbojavanju rastvora boje AV109. Ispitivanjem uticaja početnih parametara na efikasnost viših oksidacionih procesa, primećuje se da je svaki proces efikasniji u opsegu pH vrednosti od 2,5 do 3,0 a da su različite optimalne koncentracije vodonik-peroksida i Fe^{2+} jona. Tokom ispitivanja efikasnosti elektroasistirano-Fenton procesa utvrđeno je da sa porastom jačine struje raste i efikasnost obezbojavanja rastvora. Ispitivanjem uticaja Cl^- , SO_4^{2-} i 2-propanola na efikasnost obezbojavanja rastvora AB111 Fenton i elektroasistiranim-Fenton procesom, se zaključuje da jedino joni hlora u molskom odnosu 1:1 doprinose povećanju efikasnosti obezbojavanja rastvora Fenton procesom, dok u ostalim slučajevima efikasnost opada.

Proizvodi razgradnje boje AB111 višim oksidacionim procesima određeni su HPLC-MS, GC-MS analizom i jonskom hromatografijom i prikazan je mogući tok razgradnje boje. Jonskom hromatografijom utvrđeno je da koncentracija formijatnih, oksalatnih, nitratnih i amonijum-jona u prvih 30 minuta razgradnje u svim procesima raste. Nakon 30 minuta, koncentracija formijatnih jona se smanjuje u svim procesima, dok je kod oksalatnih jona utvrđen rast koncentracije u svim sistemima osim u sistemu tretiranom foto-Fenton procesom. Koncentracija nitratnih i amonijum-jona nakon 60 minuta u svim sistemima takođe raste. Rezultati HPLC-MS, GC-MS analize i jonske hromatografije potvrđuju da se tokom viših oksidacionih procesa vrši razgradnja molekula boje AB111. Analizom dobijenih rezultata određivanja vrednosti ukupnog organskog ugljenika, primećuje se manja efikasnost razgradnje višim oksidacionim procesima u poređenju sa efikasnosti obezbojavanja što je posledica nepotpune razgradnje intermedijera. Ispitivanjem fitotoksičnosti, utvrđeno je da se nakon Fenton i elektroasistirano Fenton procesa dobijaju proizvodi koji su manje toksični od početnog rastvora boje. Određivanjem operativnih troškova Fenton i elektroasistirano-Fenton procesa i efikasnosti obezbojavanja rastvora AB111 navedenim procesima, zaključeno je da je Fenton proces manje isplativ nego elektroasistirani-Fenton proces.

Literatura:

- [1] World Health Organization, *Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture by World Health Organization*, World Health Organization, Geneva, 1990.
- [2] G.W.A. Milne, *Handbook of pesticides*, CRC Press, Boca Raton FL, 1998.
- [3] R.P. Pohanish, *Sittig's Handbook of Pesticides and Agricultural Chemicals*, 2nd ed., William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2015.
- [4] M. Teodoro, G. Briguglio, C. Fenga, C. Costa, Genetic polymorphisms as determinants of pesticide toxicity: Recent advances, *Toxicol. Reports* 6 (2019). 564–570.
- [5] A. Sabarwal, K. Kumar, R.P. Singh, Hazardous effects of chemical pesticides on human health—Cancer and other associated disorders, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 63 (2018) 103–114.
- [6] M. Brouwer, A. Huss, M. van der Mark, P.C.G. Nijssen, W.M. Mulleners, A.M.G. Sas, T. van Laar, G.R. de Snoo, H. Kromhout, Environmental exposure to pesticides and the risk of Parkinson's disease in the Netherlands, *Environ. Int.* 107 (2017) 100–110.
- [7] W.R. Markesbery, The Role of Oxidative Stress in Alzheimer Disease, *Neurol. Rev.* 56 (1999) 1449–1452.
- [8] D. Yan, Y. Zhang, L. Liu, H. Yan, Pesticide exposure and risk of Alzheimer's disease: a systematic review and meta-analysis, *Sci. Rep.* 6 (2016) 32222.
- [9] C. Hignite, D.L. Azarnoff, Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent, *Life Sci.* 20 (1977) 337–341.
- [10] S. Farhadi, B. Aminzadeh, A. Torabian, V. Khatibikamal, M.A. Fard, Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes, *J. Hazard. Mater.* 219–220 (2012) 35–42.
- [11] C.E. Purdom, P.A. Hardiman, V.V.J. Bye, N.C. Eno, C.R. Tyler, J.P. Sumpter, Estrogenic Effects of Effluents from Sewage Treatment Works, *Chem. Ecol.* 8 (1994) 275–285.
- [12] K.M. Lai, M.D. Scrimshaw, J.N. Lester, The Effects of Natural and Synthetic Steroid Estrogens in Relation to their Environmental Occurrence, *Crit. Rev. Toxicol.* 32 (2002) 113–132.
- [13] B.D. Palmer, S.K. Palmer, Vitellogenin Induction by Xenobiotic Estrogens in the Red-Eared Turtle and African Clawed Frog, *Environ. Health Perspect.* 103 (1995) 19–25.
- [14] Z. Billingham, A.S. Claret, T. Filemant, J. Mcevoy, J. Readman, M.H. Depledge, Inhibition of Barnacle Settlement by the Environmental Oestrogen 4-nonylphenol and the Natural Oestrogen 17 β Oestradiol, *Mar. Pollut. Bull.* 36 (1998) 833–839.

- [15] G.S. Dizerega, D.L. Barber, G.D. Hodgen, Endometriosis: Role of Ovarian Steroids in Initiation, Maintenance, and Suppression, *Fertil. Steril.* 33 (1980) 649–653.
- [16] J.K. Hess-wilson, K.E. Knudsen, Endocrine disrupting compounds and prostate cancer, *Cancer Lett.* 241 (2006) 1–12.
- [17] L.S. Shore, Y. Kapulnik, B. Ben-dor, Y. Fridman, S. Wininger, M. Shemesh, Effects of estrone and 17 β -estradiol on vegetative growth of *Medicago sativa*, *Physiol. Plant.* 84 (1992) 217–222.
- [18] R. Hanafie, Suwarta, Alfiana, Variety and Characteristic of Processed Food Industry Based on Cassava, in *International Conference on Food, Agriculture and Natural Resources, IC-FANRes 2015*, (2016) 9 258–263.
- [19] M. Gugala, K. Zarzecka, A. Sikorska, Wastewater management in food processing enterprises—A case study of the ciechanów dairy cooperative, *J. Ecol. Eng.* 16 (2015) 178–183.
- [20] S. García-ballesteros, M. Mora, R. Vicente, C. Sabater, M.A. Castillo, A. Arques, A.M. Amat, Gaining further insight into photo-Fenton treatment of phenolic compounds commonly found in food processing industry, *Chem. Eng. J.* 288 (2016) 126–136.
- [21] N. Banaeian, H. Mobli, B. Fahimnia, I. E. Nielsen, M. Omid, Green supplier selection using fuzzy group decision making methods: A case study from the agri-Food Industry, *Comput. Oper. Res.* 89 (2018) 337–347.
- [22] A. D. Broadbent, *Basic Principles of Textile Coloration*, Society of Dyers and Colourists, West Yorkshire, 2001.
- [23] H. Zollinger, *Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. Colour chemistry*, 3rd Ed, VHCA and Wiley-VCH, Zurich, 2003.
- [24] P.F. Gordon, P. Gregory, *Organic Chemistry in Colour*, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1987.
- [25] C.O. Neill, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D. Lourenço, H.M. Pinheiro, W. Delée, Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 7 (1999) 1009–1018.
- [26] D. Mijin, M. Radojković-Veličković, *Organske boje i pigmenti*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2001.
- [27] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Decolorization of anthraquinonic dye, C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 226–231.
- [28] G.M. Walker, L.R. Weatherley, Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye, *Environ. Pollut.* 108 (2000) 219–223.
- [29] M.A. Hassaan, A. El Nembr, F.F. Madkour, Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater, *Egypt. J. Aquat. Res.* 43 (2017) 11–19.
- [30] E.H. Umukoro, M.G. Peleyeju, J.C. Ngila, O.A. Arotiba, Photocatalytic degradation of acid blue 74 in water using Ag – Ag₂O – ZnO nanostructures anchored on graphene oxide, *Solid State Sci.* 51 (2016) 66–73.
- [31] A. Özcan, M.A. Oturan, N. Oturan, Y. Şahin, Removal of Acid Orange 7 from

- water by electrochemically generated Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 1213–1220.
- [32] O.P. Rocha, C.A. Cesila, E.M. Christovam, S.B.M. Barros, M.V.B. Zanoni, D.P. de Oliveira, Ecotoxicological risk assessment of the ``Acid Black 210`` dye, *Toxicology*, 376 (2017) 113–119.
- [33] R.O.A. de Lima, A.P. Bazo, D.M.F. Salvadori, C.M. Rech, D. de Palma Oliveira, G. de Aragão Umbuzeiro, Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source, *Mutat. Res.* 626 (2007) 53–60.
- [34] A. Bafana, S.S. Devi, T. Chakrabarti, Azo dyes: past, present and the future, *Environ. Rev.* 19 (2011) 350–371.
- [35] T. Ngulube, J.R. Gumbo, V. Masindi, A. Maity, An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review, *J. Environ. Manage.* 191 (2017) 35–57.
- [36] R.L. Stingley, W. Zou, T.M. Heinze, H. Chen, C.E. Cerniglia, Metabolism of azo dyes by human skin microbiota, *J. Med. Microbiol.* 59 (2010) 108–114.
- [37] K.L. Hatch, H.I. Maibach, Textile dye dermatitis, *J. Am. Acad. Dermatol.* 32 (1995) 631–639.
- [38] H.G. Neumann, Aromatic amines: mechanisms of carcinogenesis and implications for risk assessment, *Front. Biosci.* 15 (2010) 1119–1130.
- [39] F. Ding, L. Zhang, J. X. Diao, X.N. Li, L. Ma, Y. Sun, Human serum albumin stability and toxicity of anthraquinone dye alizarin complexone: An albumin-dye model, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 79 (2012) 238–246.
- [40] M.J. Zeilmaker, E.D. Kroese, P. van Haperen, M.P. van Veen, H.J. Bremmer, H.J. van Kranen, M.F.A. Wouters, J.A. Janus, *Cancer risk assessment of azo dyes and aromatic amines from garments and footwear*, National Institute of Public Health and the Environment, Bilthoven, 1999.
- [41] B.J. Brüscheiler, S. Küng, D. Bürgi, L. Mural, E. Nyfeler, Identification of non-regulated aromatic amines of toxicological concern which can be cleaved from azo dyes used in clothing textiles, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 69 (2014) 263–272.
- [42] X. Chen, Q. Deng, S. Lin, C. Du, S. Zhao, Y. Hu, Z. Yang, Y. Lyu, J. Han, A new approach for risk assessment of aggregate dermal exposure to banned azo dyes in textiles, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 91 (2017) 173–178.
- [43] Č. Novotný, N. Dias, A. Kaoanen, K. Malachová, M. Vándrovcová, N. Lima, Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes, *Chemosphere* 63 (2006) 1436–1442.
- [44] V. Suryavathi, S. Sharma, S. Sharma, P. Saxena, S. Pandey, R. Grover, S. Kumar, K.P. Sharma, Acute toxicity of textile dye wastewaters (untreated and treated) of Sanganer on male reproductive systems of albino rats and mice, *Reprod. Toxicol.* 19 (2005) 547–556.
- [45] I. Jäger, C. Hafner, K. Schneider, Mutagenicity of different textile dye products in *Salmonella typhimurium* and mouse lymphoma cells, *Mutat. Res.* 561 (2004) 35–44.

- [46] M.F. Akhtar, M. Ashraf, A.A. Anjum, A. Javeed, A. Sharif, A. Saleem, B. Akhtar, Textile industrial effluent induces mutagenicity and oxidative DNA damage and exploits oxidative stress biomarkers in rats, *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 41 (2016) 180–186.
- [47] L.A.V. de Luna, T.H.G. da Silva, R.F. Pupo Nogueira, F. Kummrow, G.A. Umbuzeiro, Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment, *J. Hazard. Mater.* 276 (2014) 332–338.
- [48] H. Patel, R.T. Vashi, *Characterization and Treatment of Textile Wastewater*, Elsevier Inc, Oxford, 2015.
- [49] Z. Wang, M. Xue, K. Huang, Z. Liu, Textile dyeing wastewater treatment, in *Advances in Treating Textile Effluent*, P. Hauser, IntechOpen, London, 2011, 91–116.
- [50] A. Ghaly, R. Ananthashankar, M. Alhattab, V. Ramakrishnan, Production, Characterization and Treatment of Textile Effluents: A Critical Review, *J. Chem. Eng. Process Technol.* 05 (2013) 1–19.
- [51] F.Y.G. Becerra, E.J. Acosta, D.G. Allen, Alkaline extraction of wastewater activated sludge biosolids, *Bioresour. Technol.* 101 (2010) 6972–6980.
- [52] D. Vamvuka, E. Loukakou, S. Sfakiotakis, E. Petrakis, The impact of a combined pre-treatment on the combustion performance of various biomass wastes and their blends with lignite, *Thermochim. Acta* 688 (2020) 178599.
- [53] J.A. Oleszkiewicz, D.S. Mavinic, Wastewater biosolids: an overview of processing, treatment, and management, *Can. J. Civ. Eng.* 28 (2001) 102–114.
- [54] M. Bureau, P. Drogui, B. Sellamuthu, J.F. Blais, G. Mercier, Municipal Wastewater Sludge Stabilization and Treatment Using Electrochemical Oxidation Technique, *J. Environ. Eng.* 138 (2012) 743–751.
- [55] Y.-C. Fu, H. Jiang, P. Bishop, An inhibition study of the effect of azo dyes on bioactivity of biofilms, *Water Sci. Technol.* 29 (7) (1994) 365–372.
- [56] C.-H. Feng, F.-B. Li, H.-J. Mai, X.-Z. Li, Bio-Electro-Fenton Process Driven by Microbial Fuel Cell for Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1875–1880.
- [57] A. Karimi, F. Mahdizadeh, M. Eskandarian, Enzymatic *in-situ* generation of H₂O₂ for decolorization of Acid Blue 113 by fenton process, *Chem. Ind. Chem. Eng. Q.* 18 (2012) 89–94.
- [58] X. Li, X. Jin, N. Zhao, I. Angelidaki, Y. Zhang, Novel bio-electro-Fenton technology for azo dye wastewater treatment using microbial reverse-electrodialysis electrolysis cell, *Bioresour. Technol.* 228 (2017) 322–329.
- [59] F. Çeçen, Ö. Aktaş, *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Adsorption and Biological Treatment*, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [60] K. Hauffe, S. R. Morrison, *Adsorption*, De Gryter, Berlin, 1974.
- [61] V. J. Inglezakis, S. G. Pouloupoulos, *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier Science, Amsterdam, 2006.
- [62] R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, J. Moustadraf, M. Abdennouri, A.

- Zouhri, A. El Albani, N. Barka, Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics, *Water Resour. Ind.* 9 (2015) 16–29.
- [63] V. Tomar, S. Prasad, D. Kumar, Adsorptive removal of fluoride from aqueous media using *citrus limonum* (lemon) leaf, *Microchem. J.* 112 (2014) 97–103.
- [64] A. Kausar, H. Bhatti, Adsorptive removal of uranium from wastewater: A review, *J. Chem. Soc. Pak.* 35 (2013) 1041–1052.
- [65] Z.-X. Han, Z. Zhu, D.-D. Wu, J. Wu, Y.-R. Liu, Adsorption Kinetics and Thermodynamics of Acid Blue 25 and Methylene Blue Dye Solutions on Natural Sepiolite, *Synth. React. Inorganic, Met. Nano-Metal Chem.* 44 (2014) 140–147.
- [66] T.S. Anirudhan, M. Ramachandran, Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm, *Process Saf. Environ. Prot.* 95 (2015) 215–225.
- [67] A. Kausar, M. Iqbal, A. Javed, K. Aftab, Z.-H. Nazli, H.N. Bhatti, S. Nouren, Dyes adsorption using clay and modified clay: A review, *J. Mol. Liq.* 256 (2018) 395–407.
- [68] R. Nadeem, Q. Manzoor, M. Iqbal, J. Nisar, Biosorption of Pb(II) onto immobilized and native *Mangifera indica* waste biomass, *J. Ind. Eng. Chem.* 35 (2016) 185–194.
- [69] H. Naeem, H.N. Bhatti, S. Sadaf, M. Iqbal, Uranium remediation using modified *Vigna radiata* waste biomass, *Appl. Radiat. Isot.* 123 (2017) 94–101.
- [70] C.L. Hsueh, Y.W. Lu, C.-C. Hung, Y.-H. Huang, C.-Y. Chen, Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of C.I. Reactive Black 5 on a novel photoassisted Fenton catalyst, *Dye. Pigment.* 75 (2007) 130–135.
- [71] B. Yahyaei, S. Azizian, Rapid adsorption of anionic dyes by ordered nanoporous alumina, *Chem. Eng. J.* 209 (2012) 589–596.
- [72] P. Sharma, D.J. Borah, P. Das, M.R. Das, Cationic and anionic dye removal from aqueous solution using montmorillonite clay: evaluation of adsorption parameters and mechanism, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 8372–8388.
- [73] I. Chaari, B. Moussi, F. Jamoussi, Interactions of the dye, C.I. direct orange 34 with natural clay, *J. Alloys Compd.* 647 (2015) 720–727.
- [74] G.K. Sarma, S.S. Gupta, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension, *J. Environ. Manage.* 171 (2016) 1–10.
- [75] X. Yu, C. Wei, H. Wu, Effect of molecular structure on the adsorption behavior of cationic dyes onto natural vermiculite, *Sep. Purif. Technol.* 156 (2015) 489–495.
- [76] E.H. Mekatel, S. Amokrane, A. Aid, D. Nibou, M. Trari, Adsorption of methyl orange on nanoparticles of a synthetic zeolite NaA/CuO, *Comptes Rendus Chim.* 18 (2015) 336–344.
- [77] A.A. Oladipo, M. Gazi, E. Yilmaz, Single and binary adsorption of azo and anthraquinone dyes by chitosan-based hydrogel: Selectivity factor and Box-

- Behnken process design, *Chem. Eng. Res. Des.* 104 (2015) 264–279.
- [78] A. Bhattacharyya, D. Mondal, I. Roy, G. Sarkar, N.R. Saha, D.Rana, T.K. Ghosh, D. Mandal, M. Chakraborty, D. Chattopadhyay, Studies of the kinetics and mechanism of the removal process of proflavine dye through adsorption by graphene oxide, *J. Mol. Liq.* 230 (2017) 696–704.
- [79] R.M.M. dos Santos, R.G.L. Gonçalves, V.R.L. Constantino, C.V. Santilli, P.D. Borges, J. Tronto, F.G. Pinto, Adsorption of Acid Yellow 42 dye on calcined layered double hydroxide: Effect of time, concentration, pH and temperature, *Appl. Clay Sci.* 140 (2017) 132–139.
- [80] S. Dawood, T. K. Sen, Review on Dye Removal from Its Aqueous Solution into Alternative Cost Effective and Non-Conventional Adsorbents, *J. Chem. Process Eng.* 1 (2014) 1–11.
- [81] D. Chen, J. Chen, X. Luan, H. Ji, Z. Xia, Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange, *Chem. Eng. J.* 171 (2011) 1150–1158.
- [82] R.I. Yousef, B. El-Eswed, A.H. Al-Muhtaseb, Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies, *Chem. Eng. J.* 171 (3) (2011) 1143–1149.
- [83] Y. Zhao, E. Abdullayev, A. Vasiliev, Y. Lvov, Halloysite nanotubule clay for efficient water purification, *J. Colloid Interface Sci.* 406 (2013) 121–129.
- [84] M.A. Ahmed, A.A. brick, A.A. Mohamed, An efficient adsorption of indigo carmine dye from aqueous solution on mesoporous Mg/Fe layered double hydroxide nanoparticles prepared by controlled sol-gel route, *Chemosphere* 174 (2017) 280–288.
- [85] I. Langmuir, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [86] J. Zolgharnein, M. Bagtash, T. Shariatmanesh, Simultaneous removal of binary mixture of Brilliant Green and Crystal Violet using derivative spectrophotometric determination, multivariate optimization and adsorption characterization of dyes on surfactat modified nano- γ -alumina, *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 137 (2015) 1016–1028.
- [87] J. Zhang, Q. Zhou, L. Ou, Kinetic, Isotherm, and Thermodynamic Studies of the Adsorption of Methyl Orange from Aqueous Solution by Chitosan/Alumina Composite, *J. Chem. Eng. Data*, 57 (2012) 412–419.
- [88] A. Wasti, M. Ali Awan, Adsorption of textile dye onto modified immobilized activated alumina, *J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.* 20 (2016) 26–31.
- [89] J. He, S. Hong, L. Zhang, F. Gan, Y.-S. Ho, Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite, *Fresenius Environ. Bull.* 19 (2010) 2651–2656.
- [90] Y.H. Magdy, A.A. M. Daifullah, Adsorption of a basic dye from aqueous solutions onto sugar-industry-mud in two modes of operations, *Waste Manag.* 18 (1998) 219–226.
- [91] H.M.F. Freundlich, Adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.

- [92] S.A. Singh, B. Vemparala, G. Madras, Adsorption kinetics of dyes and their mixtures with $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ composites, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 2684–2696.
- [93] P. Monash, G. Pugazhenthii, Utilization of Calcined Ni-Al Layered Double Hydroxide (LDH) as an Adsorbent for Removal of Methyl Orange Dye from Aqueous Solution, *Environ. Prog. Sustain. Energy* 33 (2014) 154–159.
- [94] G. Zhao, Y. Zhang, Y. Lei, B. Lv, J. Gao, Y. Zhang, D. Li, Fabrication and Electrochemical Treatment Application of A Novel Lead Dioxide Anode with Superhydrophobic surfaces, High Oxygen Evolution Potential, and Oxidation Capability, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 1754–1759.
- [95] J. Niu, H. Lin, J. Xu, H. Wu, Y. Li, Electrochemical Mineralization of Perfluorocarboxylic Acids (PFCAs) by Ce-doped modified porous Nanocrystalline PbO_2 Film Electrode, *Environ. Sci. Technol.*, 46, (2012) 10191–10198.
- [96] Y. Samet, S.C. Elaoud, S. Ammar, R. Abdelhedi, Electrochemical degradation of 4-chloroguaiacol for wastewater treatment using PbO_2 anodes, *J. Hazard. Mater. B* 138 (2006) 614–619.
- [97] S. Garcia-Segura, A. El-Ghenymy, F. Centellas, R.M. Rodríguez, C. Arias, J.A. Garrido, P.L. Cabot, E. Brillas, Comparative degradation of the diazo dye Direct Yellow 4 by electro-Fenton, photoelectro-Fenton and photo-assisted electro-Fenton, *J. Electroanal. Chem.* 681 (2012) 36–43.
- [98] Y. Zhang, T. Yu, W. Han, X. Sun, J. Li, J. Shen, L. Wang, Electrochemical treatment of anticancer drugs wastewater containing 5-Fluoro-2-Methoxypyrimidine using a tubular porous electrode electrocatalytic reactor, *Electrochim. Acta* 220 (2016) 211–221.
- [99] F.C. Moreira, J. Soler, M.F. Alpendurada, R.A.R. Boaventura, E. Brillas, V.J.P. Vilar, Tertiary treatment of a municipal wastewater toward pharmaceuticals removal by chemical and electrochemical advanced oxidation processes, *Water Res.* 105 (2016) 251–263.
- [100] M. Zhou, J. He, Degradation of cationic red X-GRL by electrochemical oxidation on modified PbO_2 electrode, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 357–363.
- [101] C.C. de O. Morais, A.J.C. da Silva, M.B. Ferreira, D.M. de Araújo, C.L.P.S. Zanta, S.S.L. Castro, Electrochemical Degradation of Methyl Red Using $\text{Ti/Ru}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_2$: Fragmentation of Azo Group, *Electrocatalysis* 4 (2013) 312–319.
- [102] C.A. Martínez-Huitle, S. Ferro, Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1324–1340.
- [103] J.H.B. Rocha, N.S. Fernandes, K.R. Souza, D.R. da Silva, M.A. Quiroz, C.A. Martínez-Huitle, Electrochemical decolourization process of textile dye in the presence of NaCl at boron doped diamond electrode, *Sustain. Environ. Res.* 21 (2011) 291–298.
- [104] A. Fernandes, M.J. Pacheco, L. Ciríaco, A. Lopes, Review on the electrochemical processes for the treatment of sanitary landfill leachates:

- Present and future, *Appl. Catal. B Environ.* 176–177 (2015) 183–200.
- [105] C. Comninellis, Electrocatalysis in the Electrochemical Conversion/Combustion of Organic Pollutants For Waste Water Treatment, *Electrochim. Acta* 39 (1994) 1857–1862.
- [106] H.S. Awad, N.A. Galwa, Electrochemical degradation of Acid Blue and Basic Brown dyes on Pb/PbO₂ electrode in the presence of different conductive electrolyte and effect of various operating factors, *Chemosphere* 61 (2005) 1327–1335.
- [107] F. Zhang, C. Feng, W. Li, J. Cui, Indirect Electrochemical Oxidation of Dye Wastewater Containing Acid Orange 7 Using Ti/RuO₂-Pt Electrode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 9 (2014) 943–954.
- [108] C.A. Martínez-Huitle, E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Appl. Catal. B Environ.* 87 (2009) 105–145.
- [109] V.Y. Fain, B.E. Zaitsev, M.A. Ryabov, Tautomerism of anthraquinones: VIII. Tautomerism and conformations of 1,4-diamino-9,10-anthraquinone, *Russ. J. Org. Chem.* 45 (2009) 374–382.
- [110] C. Zhang, L. Liu, W. Li, J. Wu, F. Rong, D. Fu, Electrochemical degradation of Acid Orange II dye with boron-doped diamond electrode: Role of operating parameters in the absence and in the presence of NaCl, *J. Electroanal. Chem.* 726 (2014) 77–83.
- [111] S. Song, J. Fan, Z. He, L. Zhan, Z. Liu, J. Chen, X. Xu, Electrochemical degradation of azo dye C.I. Reactive Red 195 by anodic oxidation on Ti/SnO₂-Sb/PbO₂ electrodes, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 3606–3613.
- [112] A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt, F. Shröder, J. Rennau, Electrochemical water disinfection Part I: Hypochlorite production from very dilute chloride solutions, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 861–868.
- [113] M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, *Chem. Eng. J.* 151 (2009) 10–18.
- [114] 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.
- [115] M. Panizza, G. Cerisola, Direct And Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6541–6569.
- [116] A. Papaderakis, D. Tsiplakides, S. Balomenou, S. Sotiropoulos, Electrochemical impedance studies of IrO₂ catalysts for oxygen evolution, *J. Electroanal. Chem.* 757 (2015) 216–224.
- [117] F. Zaviska, P. Drogui, J.-F. Blais, G. Mercier, In situ active chlorine generation for the treatment of dye-containing effluents, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 2397–2408.
- [118] J. Feng, S. Lan, C. Yao, Y. Xiong, S. Tian, Electro-generation of NaOH–H₂SO₄ and simultaneous degradation of Acid orange 7 from Na₂SO₄-containing wastewater by Ti/IrO₂ electrodes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92 (2017)

- 827–833.
- [119] E.S.Z. El-Ashtouky, Removal of Indigo Carmine Dye from Synthetic Wastewater by Electrochemical Oxidation in a New Cell with Horizontally Oriented Electrodes, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 846–858.
- [120] X. Wang, J. Jia, Y. Wang, Electrochemical degradation of reactive dye in the presence of water jet cavitation, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 515–520.
- [121] J. Wu, Z. He, X. Du, C. Zhang, D. Fu, Electrochemical degradation of acid orange II dye using mixed metal oxide anode: Role of supporting electrolytes, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 59 (2016) 303–310.
- [122] F.L. Guzmán-Duque, R.E. Palma-Goyes, I. González, G. Penuela, R.A. Torres-Palma, Relationship between anode material, supporting electrolyte and current density during electrochemical degradation of organic compounds in water, *J. Hazard. Mater.* 278 (2014) 221–226.
- [123] T. Panakoulias, P. Kalatzis, D. Kalderis, A. Katsaounis, Electrochemical degradation of Reactive Red 120 using DSA and BDD anodes, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1759–1765.
- [124] K. Rathinakumaran, R.M. Meyyappan, ELECTROCHEMICAL DEGRADATION OF DYE EFFLUENTS USING MIXED OXIDE COATED DSA ELECTRODE-A KINETIC STUDY, *Int. J. Chem Sci.* 13 (2015) 1401–1409.
- [125] J.E. Silveira, J.A. Zazo, G. Pliego, E.D. Bidóia, P.B. Moraes, Electrochemical oxidation of landfill leachate in a flow reactor: optimization using response surface methodology, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22 (2015) 5831–5841.
- [126] R. Cossu, A.M. Polcaro, M.C. Lavagnolo, M. Mascia, S. Palmas, F. Renoldi, Electrochemical treatment of landfill leachate: Oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3570–3573.
- [127] P.B. Moraes, R. Bertazzoli, Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor, *Chemosphere* 58 (2005) 41–46.
- [128] A. Cabeza, A.M. Urriaga, I. Ortiz, Electrochemical Treatment of Landfill Leachates Using a Boron-Doped Diamond Anode, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 1439–1446.
- [129] F. Feki, F. Aloui, M. Feki, S. Sayadi, Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor, *Chemosphere* 75 (2009) 256–260.
- [130] M. Panizza, M. Delucchi, I. Sirés, Electrochemical process for the treatment of landfill leachate, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1721–1727.
- [131] Á. Anglada, A. Urriaga, I. Ortiz, D. Mantzavinos, E. Diamadopoulos, Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: Evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products, *Water Res.* 45 (2011) 828–838.
- [132] H. Zhang, X. Ran, X. Wu, D. Zhang, Evaluation of electro-oxidation of biologically treated landfill leachate using response surface methodology, *J. Hazard. Mater.* 188 (2011) 261–268.

- [133] H. Zhang, Y. Li, X. Wu, Y. Zhang, D. Zhang, Application of response surface methodology to the treatment landfill leachate in a three-dimensional electrochemical reactor, *Waste Manag.* 30 (2010) 2096–2102.
- [134] L. Szpyrkowicz, G.H. Kelsall, S.N. Kaul, M. De Faveri, Performance of electrochemical reactor for treatment of tannery wastewaters, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 1579–1586.
- [135] E. Turro, A. Giannis, R. Cossu, E. Gidarakos, D. Mantzavinos, A. Katsaounis, Reprint of: Electrochemical oxidation of stabilized landfill leachate on DSA electrodes, *J. Hazard. Mater.* 207–208 (2012) 73–78.
- [136] P. Mandal, B.K. Dubey, A.K. Gupta, Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope, *Waste Manag.* 69 (2017) 250–273.
- [137] S.Lj. Stupar, B.N. Grgur, A.E. Onjia, D.Ž. Mijin, Direct and indirect electrochemical degradation of acid blue 111 using IrOX anode, *Int. J. Electrochem. Sci.* 12 (2017) 8564–8577.
- [138] Y. Chu, Q. Zhang, D. Xu, Advanced treatment of landfill leachate from a sequencing batch reactor (SBR) by electrochemical oxidation process, *J. Environ. Eng. Sci.* 7 (2008) 627–633.
- [139] Á. Anglada, A.M. Urriaga, I. Ortiz, Laboratory and pilot plant scale study on the electrochemical oxidation of landfill leachate, *J. Hazard. Mater.* 181 (2010) 729–735.
- [140] M. Panizza, Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants, in *Electrochemistry for the Environment*, (2009) 25–54.
- [141] C.R. Holkar, A.J. Jadhav, D.V. Pinjari, N.M. Mahamuni, A.B. Pandit, A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches, *J. Environ. Manage.* 182 (2016) 351–366.
- [142] 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.
- [143] L.A. Bernal-Martínez, C. Barrera-Díaz, C. Solís-Morelos, R. Natividad, Synergy of electrochemical and ozonation processes in industrial wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 71–77.
- [144] A. Garg, I.M. Mishra, S. Chand, Oxidative Phenol Degradation Using Non-Noble Metal Based Catalysts, *Clean - Soil, Air, Water* 38 (2010) 27–34.
- [145] N. Oturan, M.A. Oturan, Degradation of three pesticides used in viticulture by electrogenerated Fenton's reagent, *Agron. Sustain. Dev.* 25 (2005) 267–270.
- [146] J. Fenoll, P. Hellín, P. Flores, C.M. Martínez, S. Navarro, Photocatalytic degradation of five sulfonylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions under natural sunlight, *Chemosphere* 87 (2012) 954–961.
- [147] A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghightat, L. Yerushalmi, Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes – A review, *Chemosphere* 174 (2017) 665–688.
- [148] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to

- the Fenton process for wastewater treatment, *J. Environ. Chem. Eng.* 2 (2014) 557–572.
- [149] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671–698.
- [150] W.H. Glaze, J.-W. Kang, D.H. Chapin, The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *J. Int. Ozone Assoc.* 9 (1987) 335–352.
- [151] T.K. Lau, W. Chu, A. Nigel, J.D. Grahan, The Aqueous Degradation of Butylated Hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of Reaction Mechanisms via Dimerization and Mineralization, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007). 613–619.
- [152] R. Munter, Advanced Oxidation Processes – Current Status and Prospect, *Proc. Est. Acad. Sci. Chem.* 50 (2001) 59–80.
- [153] J. Anotai, P. Tanvanit, S. Garcia-Segura, M.-C. Lu, Electro-assisted Fenton treatment of ammunition wastewater containing nitramine explosives, *Process Saf. Environ. Prot.* 109 (2017) 429–436.
- [154] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU, *Environ. Int.* 75 (2015) 33–51.
- [155] A. Benito, A. Penadés, J.L. Lliberia, R. Gonzalez-Olmos, Degradation pathways of aniline in aqueous solutions during electro-oxidation with BDD electrodes and UV/H₂O₂ treatment, *Chemosphere* 166 (2017) 230–237.
- [156] K. Ikehata, M.G. El-Din, Aqueous pesticide degradation by hydrogen peroxide/ultraviolet irradiation and Fenton-type advanced oxidation processes: a review, *J. Environ. Eng. Sci.* 5 (2006) 81–135.
- [157] B.H.J. Bielski, D.E. Cabelli, R.L. Arudi, A.B. Ross, Reactivity of HO₂/O₂⁻ Radicals in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 14 (1985) 1041–1100.
- [158] S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez, Comparison of different advanced oxidation process for phenol degradation, *Water Res.* 36 (2002) 1034–1042.
- [159] A. Özcan, M. Gençten, Investigation of acid red 88 oxidation in water by means of electro-Fenton method for water purification, *Chemosphere* 146 (2016) 245–252, 2016.
- [160] J. Wang, X. Wang, G. Li, P. Guo, Z. Luo, Degradation of EDTA in aqueous solution by using ozonolysis and ozonolysis combined with sonolysis, *J. Hazard. Mater.* 176 (2010) 333–338.
- [161] H. Fida, G. Zhang, S. Guo, A. Naeem, Heterogeneous Fenton degradation of organic dyes in batch and fixed bed using La-Fe montmorillonite as catalyst, *J. Colloid Interface Sci.* 490 (2017) 859–868.
- [162] W.-C. Lin, C.-H. Chen, H.-Y. Tang, Y.-C. Hsiao, J.R. Pan, C.-C. Hu, C. Huang, Electrochemical photocatalytic degradation of dye solution with a TiO₂-coated stainless steel electrode prepared by electrophoretic deposition, *Appl. Catal. B Environ.* 140–141 (2013) 32–41.
- [163] M.S. Lucas, A.J. Peres, Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by

- Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes Pigment.* 71 (2006) 236–244.
- [164] M. Panizza, G. Cerisola, Removal of organic pollutants from industrial wastewater by electrogenerated Fenton's reagent, *Water Res.* 35 (2001) 3987–3992.
- [165] L.G. Devi, C. Munikrishnappa, B. Nagaraj, K.E. Rajashekhar, Effect of chloride and sulfate ions on the advanced photo Fenton and modified photo Fenton degradation process of Alizarin Red S, *J. Mol. Catal. A Chem.* 374–375 (2013) 125–131.
- [166] Y. Liu, W. Jin, Y. Zhao, G. Zhang, W. Zhang, Enhanced catalytic degradation of methylene blue by α -Fe₂O₃/graphene oxide via heterogeneous photo-Fenton reactions, *Appl. Catal. B, Environ.* 206 (2017) 642–652.
- [167] C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio, Alumina Supported Fenton-Like Systems for the Catalytic Wet Peroxide Oxidation of Phenol Solutions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 8979–8984.
- [168] A. Zhang, N. Wang, J. Zhou, P. Jiang, G. Liu, Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of *p*-nitrophenol in water using acid-activated fly ash, *J. Hazard. Mater.* 201–202 (2012) 68–73.
- [169] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chem. Eng. J.* 183 (2012) 1–9.
- [170] P.V.L. Reddy, K.-H. Kim, A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides, *J. Hazard. Mater.* 285 (2015) 325–335.
- [171] A.M. Dugandžić, A.V. Tomašević, M.M. Radišić, N.Ž. Šekuljica, D.Ž. Mijin, S.D. Petrović, Effect of inorganic ions, photosensitisers and scavengers on the photocatalytic degradation of nicosulfuron, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 336 (2017) 146–155.
- [172] S. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 86 (2005) 309–348.
- [173] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today* 53 (1999) 51–59.
- [174] H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899–910, 1894.
- [175] M. Cheng, G. Zeng, D. Huang, C. Lai, P. Xu, C. Zhang, Y. Liu, Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 582–598.
- [176] A.Y. Sychev, V.G. Isak, Iron compounds and the mechanism of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the oxidation of organic substrates, *Russ. Chem. Rev.* 64 (1995) 1105–1129.
- [177] J. De Laat, H. Gallard, Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe (III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2726–2732.
- [178] H. Song, J.-A. You, C. Chen, H. Zhang, X.Z. Ji, C. Li, Y. Yang, N. Xu, J. Huang, Manganese functionalized mesoporous molecular sieves Ti-HMS as a

- Fenton-like catalyst for dyes wastewater purification by advanced oxidation processes, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 4653–4660.
- [179] J. J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 36 (2007) 1–84.
- [180] A.A. Burbano, D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, T. L. Richardson, Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent, *Water Res.* 39 (2005) 107–118.
- [181] M. Tamimi, S. Qourzal, N. Barka, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system, *Sep. Purif. Technol.* 61 (2008) 103–108.
- [182] M.P. Ormad, R. Mosteo, C. Ibarz, J.L. Ovelleiro, Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters, *Appl. Catal. B, Environ.* 66 (2006) 58–63.
- [183] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today*, 147 (2009) 1–59.
- [184] M. Noorjahan, V.D. Kumari, M. Subrahmanyam, L. Panda, Immobilized Fe(III)-HY: an efficient and stable photo-Fenton catalyst, *Appl. Catal. B, Environ.* 57 (2005) 291–298.
- [185] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 33–50.
- [186] M. Chen, H. Ren, L. Ding, B. Gao, Effect of different carriers and operating parameters on degradation of flax wastewater by fluidized-bed Fenton process, *Water Sci. Technol.* 71 (2015) 1760–1768.
- [187] M.M. Bello, A.A.A. Raman, A. Asghar, A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment, *Process Saf. Environ. Prot.* 126 (2019) 119–140.
- [188] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, R. Andreozzi, Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: A review, *Appl. Catal. B, Environ.* 209 (2017) 358–371.
- [189] A.S. Derbalah, N. Nakatani, H. Sakugawa, Photocatalytic removal of fenitrothion in pure and natural waters by photo-Fenton reaction, *Chemosphere*, 57 (2004) 635–644.
- [190] R.A. Larson, M.B. Schlauch, K.A. Marley, Ferric ion promoted photodecomposition of triazines, *J. Agric. Food Chem.* 39 (1991) 2057–2062, 1991.
- [191] J.J. Pignatello, Y. Sun, Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction, *Water. Res.* 29 (1995) 1837–1844.
- [192] H.D. Burrows, M.L. Canle, J.A. Santaballa, S. Steenken, Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides, *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* 67 (2002) 71–108.
- [193] M. Rodríguez, S. Malato, C. Pulgarin, S. Contreras, D. Curcó, J. Giménez, S.

- Esplugas, Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up, *Sol. Energy* 79 (2005) 360–368.
- [194] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo, Pesticide chemical oxidation: state of the art, *Water Res.* 34 (2000) 366–377, 2000.
- [195] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview, *Appl. Catal. B, Environ.* 37 (2002) 1–15.
- [196] S.P. Mezyk, J.R. Peller, S.K. Cole, W. Song, S.J. Mincher, B.M. Peake, W.J. Cooper, Studies in Radiation Chemistry: Application to Ozonation and Other Advanced Oxidation Processes, *Ozone Sci. Eng.* 30 (2008) 58–64.
- [197] S.G. Schrank, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, H. Schröder, Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters, *Chemosphere* 60 (2005) 644–655.
- [198] E. Rosales, M. Pazos, M.A. Sanromán, Advances in the Electro-Fenton Process for Remediation of Recalcitrant Organic Compounds, *Chem. Eng. Technol.* 35 (2012) 609–617.
- [199] U. Kurt, O. Apaydin, M.T. Gonullu, Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by Electro-Fenton process, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 33–40.
- [200] S. Kourdali, A. Badis, A. Boucherit, Degradation of direct yellow 9 by electro-Fenton: Process study and optimization and, monitoring of treated water toxicity using catalase, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 110 (2014) 110–120.
- [201] W.-P. Ting, M.-C. Lu, Y.-H. Huang, The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA), *J. Hazard. Mater.* 156 (2008) 421–427.
- [202] M. Panizza, M. A. Oturan, Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 7084–7087.
- [203] X. Zhao, B. Zhang, H. Liu, F. Chen, A. Li, J. Qu, Transformation characteristics of refractory pollutants in plugboard wastewater by an optimal electrocoagulation and electro-Fenton process, *Chemosphere* 87 (2012) 631–636.
- [204] M.A. Oturan, J. Pinson, Hydroxylation by Electrochemically Generated OH• Radicals. Mono- and Polyhydroxylation of Benzoic Acid: Products and Isomer Distribution, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 13948–13954.
- [205] M.A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trevin, Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol, *J. Electroanal. Chem.* 507 (2001) 96–102.
- [206] I. Arslan-Alaton, B. Gursoy, J. E. Schmidt, Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes, *Dye. Pigment.* 78 (2008) 117–130.
- [207] P.A. Carneiro, R.F.P. Nogueira, M.V.B. Zanoni, Homogenous photodegradation of C.I. Reactive Blue 4 using a photo-Fenton process under artificial and solar irradiation, *Dye. Pigment.* 74 (2007) 127–132.

- [208] B. Gözmen, B. Kayan, A.M. Gizir, A. Hesenov, Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods, *J. Hazard. Mater.* 168 (2009) 129–136.
- [209] F. Emami, A.R. Tehrani-Bagha, K. Gharanjig, F.M. Menger, Kinetic study of the factors controlling Fenton-promoted destruction of a non-biodegradable dye, *Desalination*, 257 (2010) 124–128.
- [210] J.R. Guimarães, M. Guedes Maniero, R. Nogueira de Araújo, A comparative study on the degradation of RB-19 dye in an aqueous medium by advanced oxidation processes, *J. Environ. Manage.* 110 (2012) 33–39.
- [211] Z. He, C. Gao, M. Qian, Y. Shi, J. Chen, S. Song, Electro-Fenton Process Catalyzed by Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles for Degradation of C.I. Reactive Blue 19 in Aqueous Solution: Operating Conditions, Influence, and Mechanism, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2014) 3435–3447.
- [212] E. Basturk, M. Karatas, Advanced oxidation of Reactive Blue 181 solution: A comparison between Fenton and Sono-Fenton Process, *Ultrason. Sonochem.* 21 (2014) 1881–1885.
- [213] S.-H. Chang, S.-H. Chuang, H.-C. Li, H.-H. Liang, L.-C. Huang, Comparative study on the degradation of I.C. Remazol Brilliant Blue R and I.C. Acid Black 1 by Fenton oxidation and Fe⁰/air process and toxicity evaluation, *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 1279–1288.
- [214] R. Salazar, E. Brillas, I. Sirés, Finding the best Fe²⁺/Cu²⁺ combination for the solar photoelectro-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3, *Appl. Catal. B Environ.*, 115–116 (2012) 107–116.
- [215] R. Liu, H.M. Chiu, C.-S. Shiau, R.Y.-L. Yeh, Y.-T. Hung, Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes, *Dye. Pigment.* 73 (2007) 1–6.
- [216] Y.-H. Huang, Y.-F. Huang, P.-S. Chang, C.-Y. Chen, Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 655–662.
- [217] M.R. Sohrabi, A. Khavaran, S. Shariati, S. Shariati, Removal of Carmoisine edible dye by Fenton and photo Fenton processes using Taguchi orthogonal array design, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S3523–S3531.
- [218] C.L. Hsueh, Y.H. Huang, C.C. Wang, C.Y. Chen, Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *Chemosphere*, 58 (2005) 1409–1414.
- [219] O. Iglesias, M.A.F. de Dios, E. Rosales, M. Pazos, M.A. Sanromán, Optimisation of decolourisation and degradation of Reactive Black 5 dye under electro-Fenton process using Fe alginate gel beads, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 20 (2013) 2172–2183.
- [220] J. Feng, X. Hu, P.L. Yue, Mineralization of Indigo Carmine at Neutral pH Using a Nanocomposite as a Heterogenous Photo-Fenton Catalyst, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 159 (2006) 389–392.

- [221] C. Flox, S. Ammar, C. Arias, E. Brillas, A.V. Vargas-Zavala, R. Abdelhedi, Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium, *Appl. Catal. B, Environ.* 67 (2006) 93–104.
- [222] E. GilPavas, I. Dobrosz-Gómez, M.A. Gómez-García, Coagulation-flocculation sequential with Fenton or Photo-Fenton processes as an alternative for the industrial textile wastewater treatment, *J. Environ. Manage.* 191 (2017) 189–197.
- [223] S.Lj. Stupar, B.N. Grgur, M.M. Radišić, A.E. Onjia, N.D. Ivanković, A.V. Tomašević, D.Ž. Mijin, Oxidative degradation of Acid Blue 111 by electro-assisted Fenton process, *J. Water Process Eng.* 36 (2020) 101394.
- [224] S.H. Lin, C.C. Lo, Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water Res.* 31 (1997) 2050–2056.
- [225] M. Zhou, Q. Yu, L. Lei, The preparation and characterization of a graphite-PTFE cathode system for the decolorization of C.I. Acid Red 2, *Dye. Pigment.* 77 (2008) 129–136.
- [226] S.-P. Sun, C.-J. Li, J.-H. Sun, S.-H. Shi, M.-H. Fan, Q. Zhou, Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1052–1057, 2009.
- [227] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Degradation of Phenol in Aqueous Solution by Fenton, Sono-Fenton and Sono-photo-Fenton Methods, *Clean - Soil, Air, Water* 39 (2011) 142–147.
- [228] F.J. Rivas, F.J. Beltrán, J. Frades, P. Buxeda, Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent, *Water Res.* 35 (2001) 387–396, 2001.
- [229] S. Parsons, *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing, London 2004.
- [230] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Göb, S. Siegart, E.P. Dahlen, L. Payawan, Jr. M. Straub, M. Wörner, A.M. Braun, New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced fenton reactions, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 5542–5550.
- [231] X.-R. Xu, X.-Y. Li, X.-Z. Li, H.-B. Li, Degradation of melatonin by UV, UV/H₂O₂, Fe²⁺/H₂O₂ and UV/Fe²⁺/H₂O₂ processes, *Sep. Purif. Technol.* 68 (2009) 261–266.
- [232] R.J. Watts, P.C. Stanton, J. Howsawkung, A. L. Teel, Mineralization of a sorbed polycyclic aromatic hydrocarbon in two soils using catalyzed hydrogen peroxide, *Water Res.* 36 (2002) 4283–4292.
- [233] V. Kavitha, K. Palanivelu, Destruction of cresols by Fenton oxidation process, *Water Res.* 39 (2005) 3062–3072.
- [234] B.G. Kwon, D.S. Lee, N. Kang, J. Yoon, Characteristics of *P*-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent, *Water Res.* 33 (1999) 2110–2118.
- [235] F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real, F.J. Rubio, A.I. Leal, The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Water Res.* 35 (2001) 1338–1343.
- [236] J.J. Plgnatello, Dark and Photoassisted Fe³⁺-Catalyzed Degradation of

- Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 944–951.
- [237] F.K. Nesheiwat, A.G. Swanson, Clean contaminated sites using Fenton's reagent, *Chem. Eng. Prog.* 96 (2000) 61–66.
- [238] A.V. Tomašević, D.Ž. Mijin, E. Kiss, Photochemical Behavior of the Insecticide Methomyl Under Different Conditions, *Sep. Sci. Technol.* 45 (2010) 1617–1627.
- [239] A. Tomašević, E. Kiss, S. Petrović, D. Mijin, Study on the photocatalytic degradation of insecticide methomyl in water, *Desalination* 262 (2010) 228–234.
- [240] J. De Laat, G. Truong Le, B. Legube, A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂, *Chemosphere* 55 (2004) 715–723.
- [241] L.G. Devi, K.S.A. Raju, S.G. Kumar, K.E. Rajashekhar, Photo-degradation of di azo dye Bismarck Brown by advanced photo-Fenton process: Influence of inorganic anions and evaluation of recycling efficiency of iron powder, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 42 (2011) 341–349.
- [242] C. Wang, L. Zhu, M. Wei, P. Chen, G. Shan, Photolytic reaction mechanism and impacts of coexisting substances on photodegradation of bisphenol A by Bi₂WO₆ in water, *Water Res.* 46 (2012) 845–853.
- [243] M.-H. Chen, C.-C. Chen, R.-J. Wu, C.-S. Lu, Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Disulfoton in Aqueous TiO₂ Suspensions: Parameter and Reaction Pathway Investigations, *J. Chinese Chem. Soc.* 60 (2013) 380–390.
- [244] A.D. Bokare, W. Choi, Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes, *J. Hazard. Mater.* 275 (2014) 121–135.
- [245] H.-L. Lien, W. Zhang, Novel Bifunctional Aluminum for Oxidation of MTBE and TAME, *J. Environ. Eng.* 128 (2002) 791–798.
- [246] A.D. Bokare, W. Choi, Zero-valent Aluminum for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 7130–7135.
- [247] A.P. Murphy, Chemical removal of nitrate from water, *Nature*, 350 (1991) 223–225.
- [248] W. Liu, H. Zhang, B. Cao, K. Lin, J. Gan, Oxidative removal of bisphenol A using zero valent aluminum-acid system, *Water Res.* 45 (2011) 1872–1878.
- [249] H. Zhang, B. Cao, W. Lui, K. Lin, J. Feng, Oxidative removal of acetaminophen using zero valent aluminum-acid system: Efficacy, influencing factors, and reaction mechanism, *J. Environ. Sci.* 23 (2012) 314–319.
- [250] C.C. Wu, L.C. Hus, P.N. Chiang, J.C. Liu, W.H. Kuan, C.C. Chen, Y.M. Tzou, M.K. Wang, C.E. Hwang, Oxidative removal of arsenite by Fe(II)- and polyoxometalate (POM)-amended zero-valent aluminum (ZVAI) under oxic conditions, *Water Res.* 47 (2013) 2583–2591.
- [251] P. Ji, L. Wang, F. Chen, J. Zhang, Ce³⁺-Centric Organic Pollutant Elimination by CeO₂ in the Presence of H₂O₂, *Chem. Cat. Chem.* 2 (2010) 1552–1554.

- [252] A. Asati, S. Santra, C. Kaittanis, J.M. Perez, Surface-Charge-Dependent Cell Localization and Cytotoxicity of Cerium Oxide Nanoparticles, *ACS Nano* 4 (2010) 5321–5331.
- [253] A. Levina, P.A. Lay, Mechanistic studies of relevance to the biological activities of chromium, *Coord. Chem. Rev.* 249 (2005) 281–298.
- [254] R. Codd, C.T. Dillon, A. Levina, P.A. Lay, Studies on the genotoxicity of chromium: from the test tube to the cell, *Coord. Chem. Rev.* 216–217 (2001) 537–582.
- [255] A.D. Bokare, W. Choi, Chromate-Induced Activation of Hydrogen Peroxide for Oxidative Degradation of Aqueous Organic Pollutants, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 7232–7237.
- [256] A.D. Bokare, W. Choi, Advanced Oxidation Process Based on the Cr(III)/Cr(VI) Redox Cycle, *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 9332–9338.
- [257] L. Rao, Z. Zhang, J.I. Friese, B. Ritherdon, S.B. Clark, N.J. Hess, D. Rai, Oligomerization of chromium(III) and its impact on the oxidation of chromium(III) by hydrogen peroxide in alkaline solutions, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2 (2002) 267–274.
- [258] H. Lee, H.-J. Lee, D.L. Sedlak, C. Lee, pH-Dependent reactivity of oxidants formed by iron and copper-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide, *Chemosphere* 92, (2013) 652–658.
- [259] H. Lee, J. Seong, K.-M. Lee, H.-H. Kim, J. Choi, J.-H. Kim, C. Lee, Chloride-enhanced oxidation of organic contaminants by Cu(II)-catalyzed Fenton-like reaction at neutral pH, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 1174–1180.
- [260] J. I. Nieto-Juarez, K. Pierzchla, A. Sienkiewicz, T. Kohn, Inactivation of MS2 coliphage in Fenton and Fenton-like systems: Role of transition metals, hydrogen peroxide and sunlight, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 3351–3356.
- [261] D.A. Nichela, A.M. Berkovic, M.R. Costante, M.P. Juliarena, F.S. García Einschlag, Nitrobenzene degradation in Fenton-like systems using Cu(II) as catalyst. Comparison between Cu(II)- and Fe(III)-based systems, *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 1148–1157.
- [262] U. Bali, B. Karagözoğlu, Performance comparison of Fenton process, ferric coagulation and H₂O₂/pyridine/Cu(II) system for decolorization of Remazol Turquoise Blue G-133, *Dye. Pigment.* 74 (2006) 73–80.
- [263] J.J. Morgan, Manganese in natural waters and earth's crust: Its availability to organisms, *Met. Ions Biol. Syst.* 37 (2000) 1–34.
- [264] Y.-F. Han, F. Chen, Z. Zhong, K. Ramesh, L. Chen, D. Jian, W.W. Ling, Complete oxidation of low concentration ethanol in aqueous solution with H₂O₂ on nanosized Mn₃O₄/SBA-15 catalyst, *Chem. Eng. J.* 134 (2007) 276–281.
- [265] M. Pagliaro, S. Campestrini, R. Ciriminna, Ru-based oxidation catalysis, *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 837.
- [266] Z. Hu, C.-F. Leung, Y.-K. Tsang, H. Du, H. Liang, Y. Qui, T.-C. Lau, A recyclable polymer-supported ruthenium catalyst for the oxidative degradation of bisphenol A in water using hydrogen peroxide, *New J. Chem.* 35 (2011) 149–155.

- [267] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor, H. Salavati, Sonochemical and visible light induced photochemical and sonophotocatalytic degradation of dyes catalyzed by recoverable vanadium-containing polyphosphomolybdate immobilized on TiO₂ nanoparticles, *Ultrason. Sonochem.* 15 (2008) 815–822.
- [268] H. Hildebrand, K. Mackenzie, F.-D. Kopinke, Pd/Fe₃O₄ nano-catalysts for selective dehalogenation in wastewater treatment processes—Influence of water constituents, *Appl. Catal. B Environ.* 91 (2009) 389–396.
- [269] S.R. Shirsath, D.V. Pinjari, P.R. Gogate, S.H. Sonawane, A.B. Pandit, Ultrasound assisted synthesis of doped TiO₂ nano-particles: Characterization and comparison of effectiveness for photocatalytic oxidation of dyestuff effluent, *Ultrason. Sonochem.* 20 (2013) 277–286.
- [270] B. Bethi, S.H. Sonawane, B.A. Bhanvase, S.P. Gumfekar, Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 109 (2016) 178–189.
- [271] E.M. del Campo, R. Romero, G. Roa, E. Peralta-Reyes, J. Espino-Valencia, R. Natividad, Photo-Fenton oxidation of phenolic compounds catalyzed by iron-PILC, *Fuel*, 138 (2014) 149–155.
- [272] L.A. Galeano, P.F. Bravo, C.D. Luna, M.A. Vicente, A. Gil, Removal of natural organic matter for drinking water production by Al/Fe-PILC-catalyzed wet peroxide oxidation: Effect of the catalyst preparation from concentrated precursors, *Appl. Catal. B Environ.* 111–112 (2012) 527–535.
- [273] S.S.F. Carvalho, N.M.F. Carvalho, Dye degradation by green heterogeneous Fenton catalysts prepared in presence of *Camellia sinensis*, *J. Environ. Manage.* 187 (2017) 82–88.
- [274] M.N. Mahamad, M.A.A. Zaini, Z.A. Zakaira, Preparation and characterization of activated carbon from pineapple waste biomass for dye removal, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 102 (2015) 274–280.
- [275] F. Meng, W. Ma, P. Zong, R. Wang, L. Wang, C. Duan, B. Wang, Synthesis of a novel catalyst based on Fe(II)/Fe(III) oxide and high alumina coal fly ash for the degradation of o-methyl phenol, *J. Clean. Prod.* 133 (2016) 986–993.
- [276] Z. Hao, B. Wu, T. Wu, Preparation of alumina ceramic by κ -Al₂O₃, *Ceram. Int.* 44 (2018) 7963–7966.
- [277] L. Favaro, A. Boumaza, P. Roy, L. Lédion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, A.M. Huntz, R. Tétot, Experimental and *ab initio* infrared study of χ -, κ -, and α -aluminas formed from gibbsite, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 901–908, 2010.
- [278] J.K. Pradhan, I.N. Bhattacharya, S.C. Das, R.P. Das, R.K. Panda, Characterisation of fine polycrystals of metastable η -alumina obtained through a wet chemical precursor synthesis, *Mat. Sci. Eng.* B77 (2000) 185–192.
- [279] A. Esteban-Cubillo, C. Díaz, A. Fernández, L.A. Díaz, C. Pecharromán, R. Torrecillas, J.S. Moya, Silver nanoparticles supported on α -, η -, δ -alumina, *J. Eur. Ceram. Soc* 26 (2006) 1–7.
- [280] S.A. Yashnik, V.V. Kuznetsov, Z.R. Ismagilov, Effect of χ -alumina addition on H₂S oxidation properties of pure and modified γ -alumina, *Chinese J. Catal.* 39

- (2018) 258–274.
- [281] K.Y. Paranjpe, Alpha , Beta and Gamma Alumina as a catalyst -A Review, *Phar. Innov. J.* 6 (2017) 236–238.
- [282] D.B. Tilley, R.A. Eggleton, The natural occurrence of eta-alumina (η -Al₂O₃) in bauxite, *Clay Clay Miner.* 44 (1996) 658–664.
- [283] C. Meephoka, C. Chaisuk, P. Samparnpiboon, P. Praserhdam, Effect of phase composition between nano γ - and χ -Al₂O₃ on Pt/Al₂O₃ catalyst in CO oxidation, *Catal. Commun.* 9 (2008) 546–550.
- [284] L. Kovarik, M. Bowden, A. Genc, J. Szany, C.H.F. Peden, J.H.Kwak, Structure of δ -Alumina: Toward the Atomic Level Understanding of Transition Alumina Phases, *J. Phys. Chem.* 118 (2014) 18051–18058.
- [285] B. Ollivier, R. Retoux, P. Lacorre, D. Massiot, G. Férey, Crystal structure of κ -alumina: an X-ray powder diffraction , TEM and NMR study, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1049–1056.
- [286] Y. Wang, Q. Wei, Y. Huang, Preparation and adsorption properties of the biomimetic gama-alumina, *Mater. Lett.* 157 (2015) 67–69.
- [287] A. Mahapatra, B.G. Mishra, G. Hota, Adsorptive removal of Congo red dye from wastewater by mixed iron oxide–alumina nanocomposites, *Ceram. Int.* 39 (2013) 5443–5451.
- [288] C. di Luca, F. Ivorra, P. Massa, R. Fenoglio, Iron–alumina synergy in the heterogeneous Fenton-type peroxidation of phenol solutions, *Chem. Eng. J.* 268 (2015) 280–289.
- [289] G.B. Kunde, G.D. Yadav, Synthesis, characterization and application of iron-aluminate nodules in advanced Fenton’s oxidation process, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 2010–2021.
- [290] A.N. Soon, B.H. Hameed, Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination* 269 (2011) 1–16.
- [291] C.L. Hsueh, Y.H. Huang, C.Y. Chen, Novel activated alumina-supported iron oxide-composite as a heterogeneous catalyst for photooxidative degradation of reactive black 5, *J. Hazard. Mater.* 129 (2006) 228–233.
- [292] I. Muthuvel, M. Swaminathan, Photoassisted Fenton mineralisation of Acid Violet 7 by heterogeneous Fe(III)-Al₂O₃ catalyst, *Catal. Commun.* 8 (2007) 981–986.
- [293] I. Muthuvel, M. Swaminathan, Highly solar active Fe(III) immobilised alumina for the degradation of Acid Violet 7, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 92 (2008) 857–863.
- [294] B. Muthukumari, K. Selvam, I. Muthuvel, M. Swaminathan, Photoassisted hetero-Fenton mineralisation of azo dyes by Fe(II)-Al₂O₃ catalyst, *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 9–15.
- [295] J. Shen, Z. Li, Y. Wu, B. Zhang, F. Li, Dendrimer-based preparation of mesoporous alumina nanofibers by electrospinning and their application in dye adsorption, *Chem. Eng. J.* 264 (2015) 48–55.
- [296] B. Yahyaei, S. Azizian, Rapid adsorption of binary dye pollutants onto the

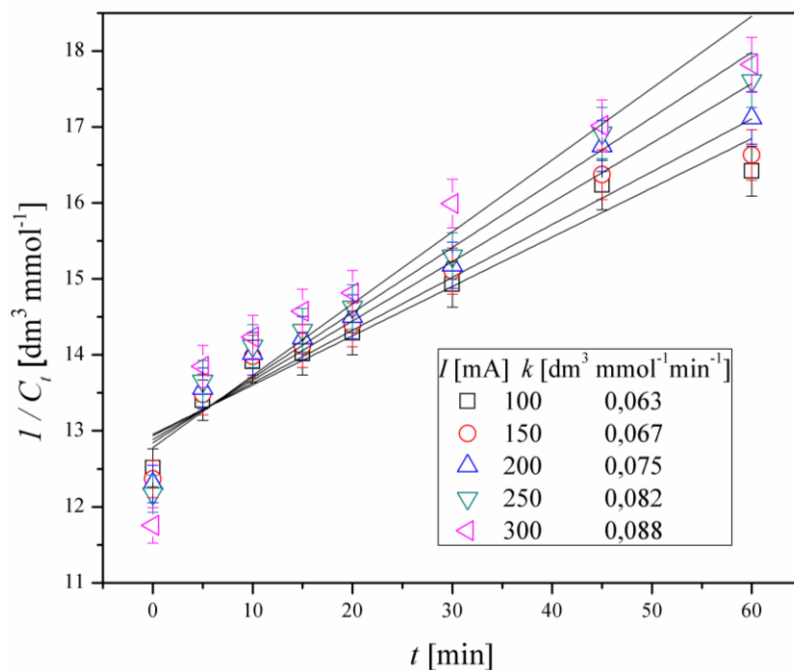
- nanostructured mesoporous alumina, *J. Mol. Liq.* 199 (2014) 88–95.
- [297] P. Mahamallik, A. Pal, Degradation of textile wastewater by modified photo-Fenton process: Application of Co(II) adsorbed surfactant-modified alumina as heterogeneous catalyst, *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (2017) 2886–2893.
- [298] C.-L. Hsueh, Y.-H. Huang, C.-C. Wang, C.-Y. Chen, Photoassisted Fenton degradation of nonbiodegradable azo-dye (Reactive Black 5) over a novel supported iron oxide catalyst at neutral pH, *J. Mol. Catal. A Chem.* 245 (2006) 78–86.
- [299] L. Ling, Y. Liu, D. Pan, W. Lyu, X. Xu, X. Xiang, M. Lyu, L. Zhu, Catalytic detoxification of pharmaceutical wastewater by Fenton-like reaction with activated alumina supported CoMnAl composite metal oxides catalyst, *Chem. Eng. J.* 381 (2020) 122607.
- [300] Z. Li, J. Sheng, Y. Wang, Y. Xu, Enhanced photocatalytic activity and stability of alumina supported hematite for azo-dye degradation in aerated aqueous suspension, *J. Hazard. Mater.* 254–255 (2013) 18–25.
- [301] K.K. Kefeni, B.B. Mamba, T.A.M. Msagati, Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review, *Sep. Purif. Technol.* 188 (2017) 399–422.
- [302] P. Baldrian, V. Marhautová, J. Gabriel, F. Nerud, P. Stopka, M. Hrubý, M.J. Beneš, Decolorization of synthetic dyes by hydrogen peroxide with heterogeneous catalysis by mixed iron oxides, *Appl. Catal. B Environ* 66 (2006) 258–264.
- [303] V. Raghavan, Al-Fe-O (Aluminum-Iron-Oxygen), *J. Phase Equilibria Diffus.* 31 (2010) 367.
- [304] L. Dreval, T. Zienert, O. Fabrichnaya, Calculated phase diagrams and thermodynamic properties of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$ system, *J. Alloys Compd.* 657 (2016) 192–214.
- [305] J. Wu, J. Wang, H. Li, Y. Du, K. Huang, B. Liu, Designed synthesis of hematite-based nanosorbents for dye removal, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 9837–9847.
- [306] Y. S. Ho, G. McKay, A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 (1998) 332–340.
- [307] B. Alyüz, S. Veli, Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange resins, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 482–488.
- [308] M.T. Yagub, T.K. Sen, S. Afroze, H.M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Adv. Colloid Interface Sci.* 209 (2014) 172–184.
- [309] M.E. Argun, D. Güclü, M. Karatas, Adsorption of Reactive Blue 114 dye by using a new adsorbent: Pomelo peel, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 1079–1084.
- [310] Y. Bulut, H. Aydin, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells, *Desalination*, 194 (2006) 259–267.
- [311] S. Banerjee, S. Dubey, R.K. Gautam, M.C. Chattopadhyaya, Y.C. Sharma,

- Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions, *Arab. J. Chem.* 12 (2019) 5339–5354.
- [312] Z. Li, P.-H. Chang, W.-T. Jiang, J.-S. Jean, H. Hong, Mechanism of methylene blue removal from water by swelling clays, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1193–1200.
- [313] N.D. Hutson, R.T. Yang, Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevitch (D-R) Adsorption Isotherm Equation, *Adsorption* 3 (1997) 189–195.
- [314] R.K. Gautam, P.K. Gautam, S. Banerjee, S. Soni, S.K. Singh, M.C. Chattopadhyaya, Removal of Ni(II) by magnetic nanoparticles, *J. Mol. Liq.* 204 (2015) 60–69.
- [315] G. Crini, P. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 399–447.
- [316] A. Sari, M. Soylak, Equilibrium and thermodynamic studies of stearic acid adsorption on Celtek clay, *J. Serb. Chem. Soc.* 72 (2007) 485–494.
- [317] A.A. Algellai, N. Tomić, M.M. Vuksanović, M. Dojčinović, T. Volkov-Husović, V. Radojević, R. Jančić-Heinemann, Adhesion testing of composites based on Bis-GMA/TEGDMA monomers reinforced with alumina based fillers on brass substrate, *Compos. Part B* 140 (2018) 164–173.
- [318] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, Photocatalytic transformation of pesticide in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways, *Appl. Catal. B Environ.* 42 (2002) 319–335.
- [319] E. Evgenidou, K. Fytianos, I. Poulios, Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 59 (2005) 81–89.
- [320] C.S. Turchi, D.F. Ollis, Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack, *J. Catal.* 122 (1990) 178–192.
- [321] K.-H. Wang, Y.-H. Hsieh, M.-Y. Chou, C.-Y. Chang, Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution, *Appl. Catal. B Environ.* 21 (1999) 1–8.
- [322] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study, *Catal. Commun.* 9 (2008) 82–84.
- [323] J.J.C. Teixeira-Dias, *Molecular Physical Chemistry*, Springer International Publishing, Zurich, Switzerland, 2017, 88–89.
- [324] R. Matta, K. Hanna, T. Kone, S. Chiron, Oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH, *Chem. Eng. J.* 144 (2008) 453–458.
- [325] S. Đorđević, V. Dražić, *Fizička hemija*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2004.
- [326] A.J.C. da Silva, E.V. dos Santos, C.C. de Oliveira Morais, C.A. Martínez-Huitle, S.S.L. Castro, Electrochemical treatment of fresh, brine and saline

- produced water generated by petrochemical industry using Ti/IrO₂-Ta₂O₅ and BDD in flow reactor, *Chem. Eng. J.* 233 (2013) 47–55.
- [327] J.L. Nava, M.A. Quiroz, C.A. Martínez-Huitl, Electrochemical Treatment of Synthetic Wastewaters Containing Alphazurine A Dye: Role of Electrode Material in the Colour and COD Removal, *J. Mex. Chem. Soc.* 52 (2008) 249–255.
- [328] D.Ž. Mijin, V.D. Tomić, B.N. Grgur, Electrochemical decolorization of the Reactive Orange 16 dye using a dimensionally stable Ti/PtOx anode, *J. Serb. Chem. Soc.* 80 (2015) 903–915.
- [329] D.Ž. Mijin, M.L. Avramov Ivić, A.E. Onjia, B.N. Grgur, Decolorization of textile dye CI Basic Yellow 28 with electrochemically generated active chlorine, *Chem. Eng. J.* 204–205 (2012) 151–157.
- [330] L.C. Adam, I. Fabian, K. Suzuki, G. Gordon, Hypochlorous acid decomposition in the pH 5-8 region, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 3534–3541.
- [331] A. Nishihara, I. Kubota, The Oxidation of Aldehydes in Alcoholic Media with the Caro Acid, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 6.
- [332] M.I. Badawy, M.Y. Ghaly, T.A. Gad-allah, Advanced oxidation processes for the removal of organo- phosphorus pesticides from wastewater, *Desalination*, 194 (2006) 166–175.
- [333] M. Malakootian, A. Moridi, Efficiency of electro-Fenton process in removing Acid Red 18 dye from aqueous solutions, *Process Saf. Environ. Prot.* 111 (2017) 138–147.
- [334] I. Gulkaya, G.A. Surucu, F.B. Dilek, Importance of H₂O₂/Fe²⁺ ratio in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater, *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 763–769.
- [335] R. Zouzelka, M. Remzova, L. Brabec, J. Rathousky, Photocatalytic performance of porous TiO₂ layers prepared by quantitative electrophoretic deposition from organic solvents, *Appl. Catal. B Environ.* 227 (2018) 70–78.
- [336] I.S. de Oliveira, L. Viana, C. Verona, V.L.V. Fallavena, C.M.N. Azevedo, M. Pires, Alkydic resin wastewaters treatment by fenton and photo-Fenton processes, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 564–568.
- [337] J.-A. Park, H.-L. Nam, J.-W. Choi, J. Ha, S.-H. Lee, Oxidation of geosmin and 2-methylisoborneol by the photo-Fenton process: Kinetics, degradation intermediates, and the removal of microcystin-LR and trihalomethane from Nak-Dong River water, South Korea, *Chem. Eng. J.* 313 (2017) 345–354.
- [338] E. Brillas, I. Sirés, C. Arias, P.L. Cabot, F. Centellas, R.M. Rodríguez, J.A. Garrido, Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode, *Chemosphere* 58 (2005) 399–406.
- [339] Y.H. Huang, H.T. Su, L.W. Lin, Removal of citrate and hypophosphite binary components using Fenton, photo-Fenton and electro-Fenton processes, *J. Environ. Sci.* 21 (2009) 35–40.
- [340] S. Mededovic, B.R. Locke, The role of platinum as the high voltage electrode in the enhancement of Fenton's reaction in liquid phase electrical discharge, *Appl. Catal. B Environ.* 72 (2007) 342–350.

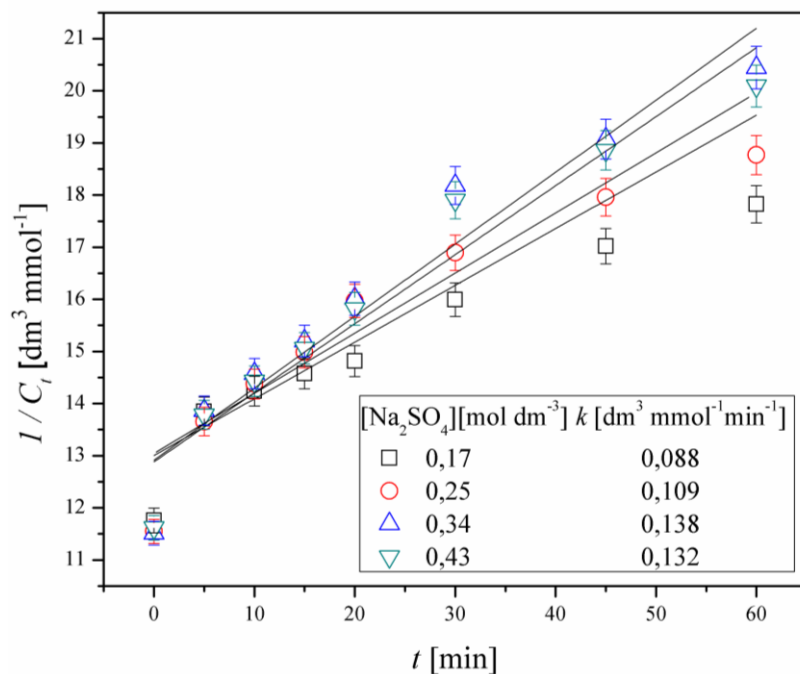
- [341] Y. Shen, Q. Xu, D. Gao, H. Shi, Degradation of an Anthraquinone Dye by Ozone/Fenton: Response Surface Approach and Degradation Pathway, *Ozone Sci. Eng.* 39 (2017) 219–232.
- [342] J. Xue, L. Chen, H. Wang, Degradation mechanism of Alizarin Red in hybrid gas–liquid phase dielectric barrier discharge plasmas: Experimental and theoretical examination, *Chem. Eng. J.* 138 (2008) 120–127.
- [343] R.G. Saratal, G.S. Ghodake, S.K. Shinde, S.-K. Cho, G.D. Saratale, A. Pugazhendhi, R.N. Bharagava, Photocatalytic activity of CuO/Cu(OH)₂ nanostructures in the degradation of Reactive Green 19A and textile effluent, phytotoxicity studies and their biogenic properties (antibacterial and anticancer), *J. Environ. Manage.* 223 (2018) 1086–1097.

Prilog

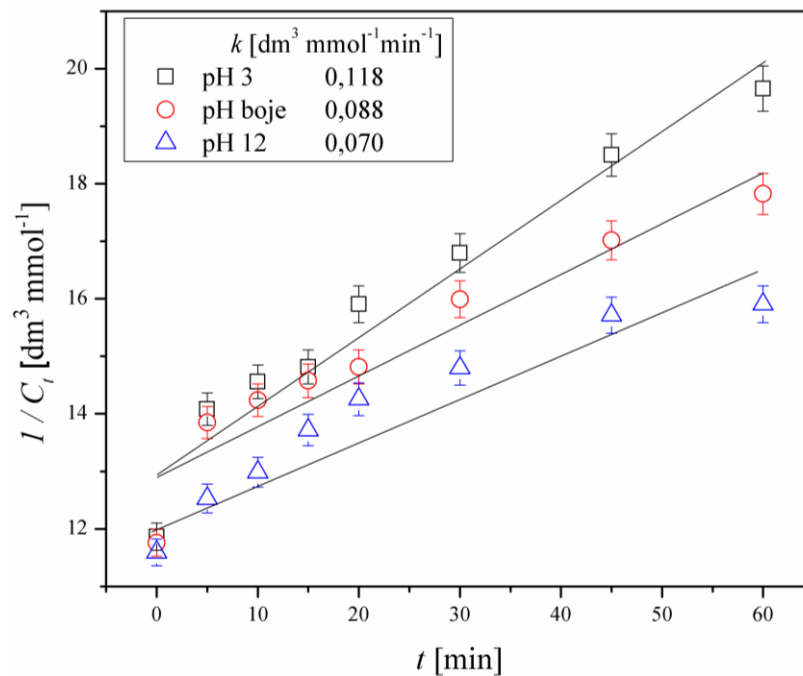


Slika P.1. Kinetika obezbojavanja rastvora AV109 direktnom elektrohemijom pri različitim jačinama struje.

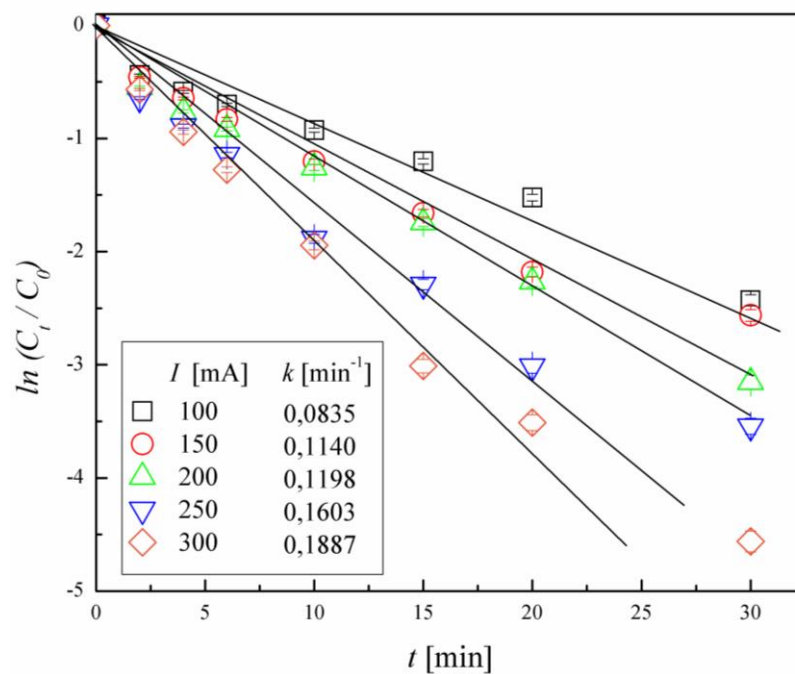
Početni uslovi: $[\text{AV109}] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 5,5$.



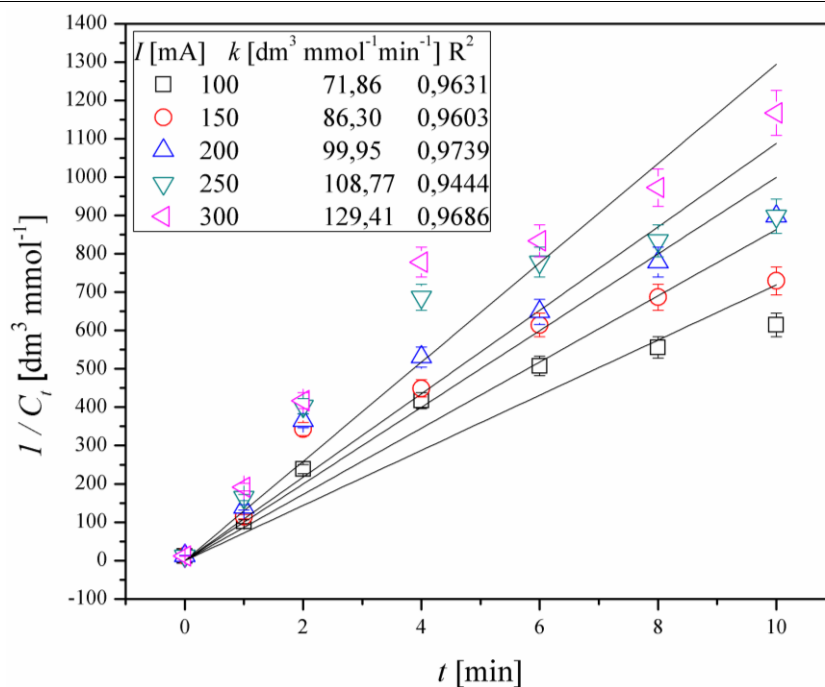
Slika P.2. Kinetika obezbojavanja rastvora AV109 direktnom elektrohemijom pri različitim koncentracijama elektrolita. Početni uslovi: $[\text{AV109}] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$, $\text{pH} = 5,5$.



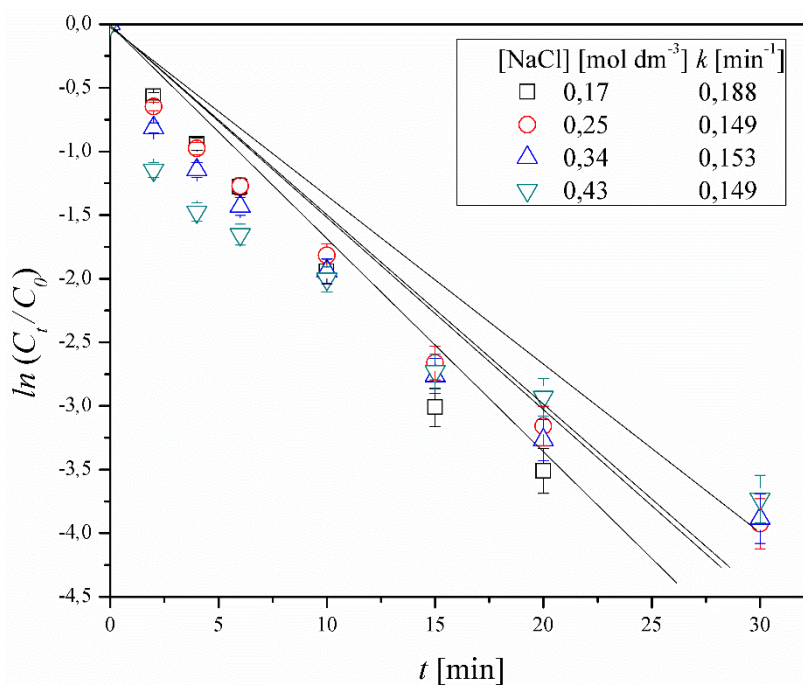
Slika P.3. Kinetika obezbojavanja rastvora AV109 direktnom elektrohemijom oksidacijom pri različitim početnim vrednostima pH rastvora. $[\text{AV109}] = 0,084 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$ $I = 300 \text{ mA}$.



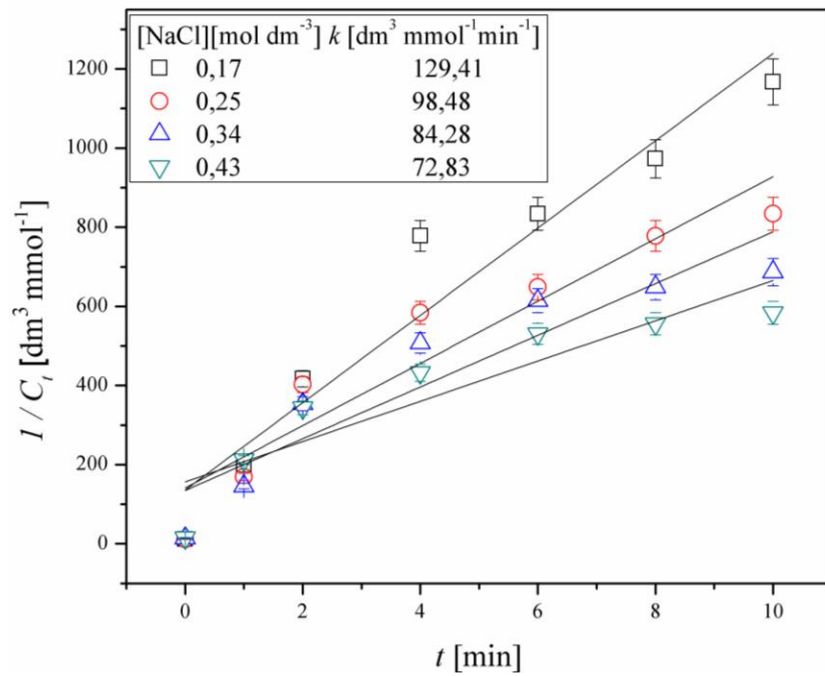
Slika P.4. Kinetika obezbojavanja rastvora AB111 indirektnom elektrohemijom oksidacijom pri različitim jačinama struje. Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{NaCl}] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 6,8$.



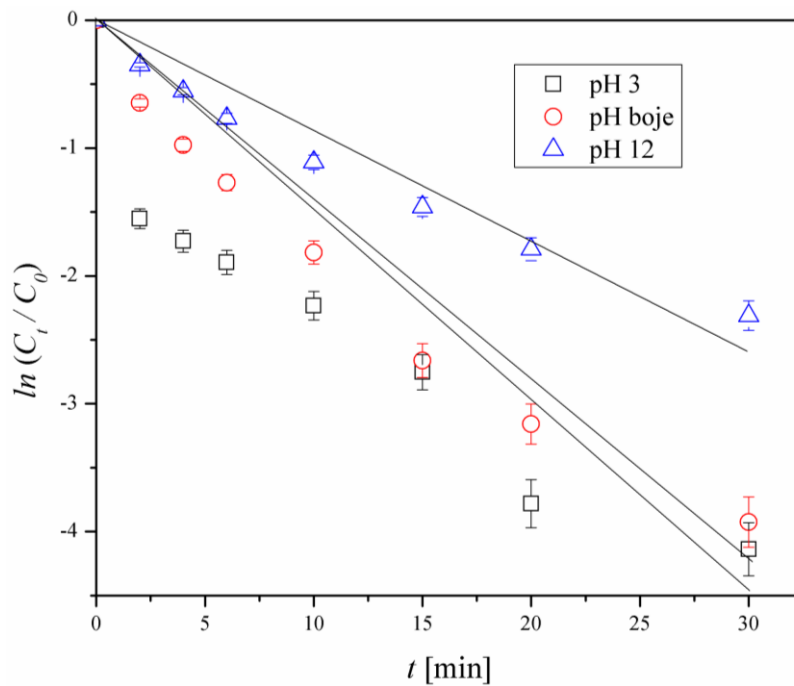
Slika P.5. Kinetika obezbojavanja rastvora AV109 indirektnom elektrohemijском oksidacijom pri različitim jačinama struje. Početni uslovi: [AV109] = 0,084 mmol dm⁻³, [NaCl] = 0,17 mol dm⁻³, pH = 5,5.



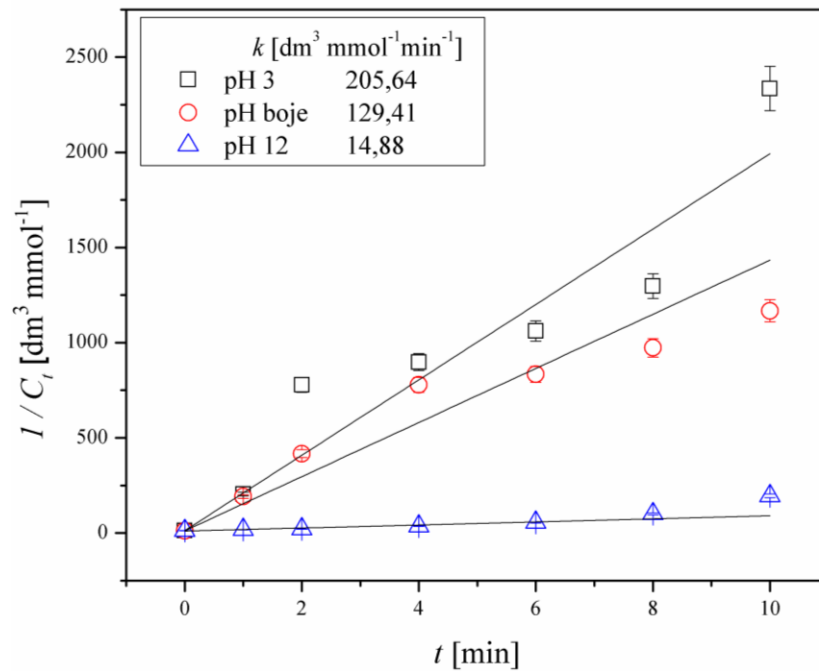
Slika P.6. Kinetika obezbojavanja rastvora AB111 indirektnom elektrohemijском oksidacijom pri različitim početnim koncentracijama elektrolita. Početni uslovi: [AB111] = 0,084 mmol dm⁻³, I = 300 mA, pH = 6,8.



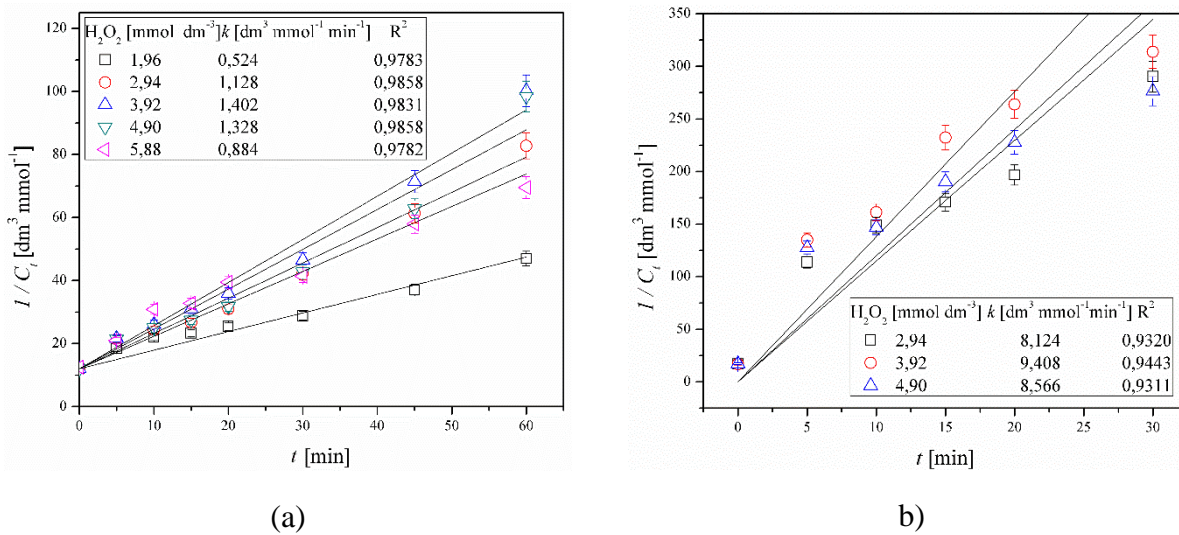
Slika P.7. Kinetika obezbojavanja rastvora AV109 indirektnom elektrohemijском oksidacijom pri različitim početnim koncentracijama elektrolita. Početni uslovi: [AV109] = 0,084 mmol dm⁻³, I = 300 mA, pH = 5,5.



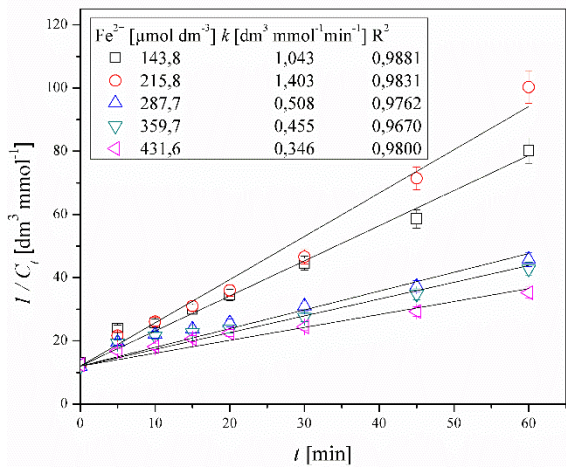
Slika P.8. Kinetika obezbojavanja rastvora AB111 indirektnom elektrohemijском oksidacijom pri različitim početnim vrednostima pH rastvora. Početni uslovi: [AB111] = 0,084 mmol dm⁻³, [NaCl] = 0,17 mol dm⁻³, I = 300 mA.



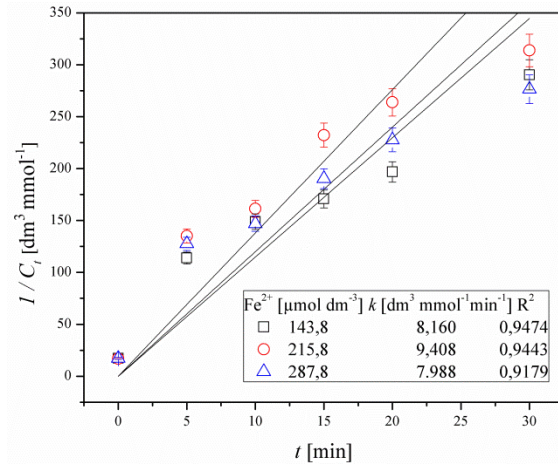
Slika P.9. Kinetika obezbojavanja rastvora AV109 indirektnom elektrohemijском oksidacijom pri različitim početnim vrednostima pH rastvora. $[\text{AV109}] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{NaCl}] = 0,17 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 300 \text{ mA}$.



Slika P.10. Kinetika obezbojavanja rastvora (a) AB111 i (b) AV109 Fenton procesom pri različitim koncentracijama vodonik-peroksida. Početni uslovi: $[\text{boje}] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.

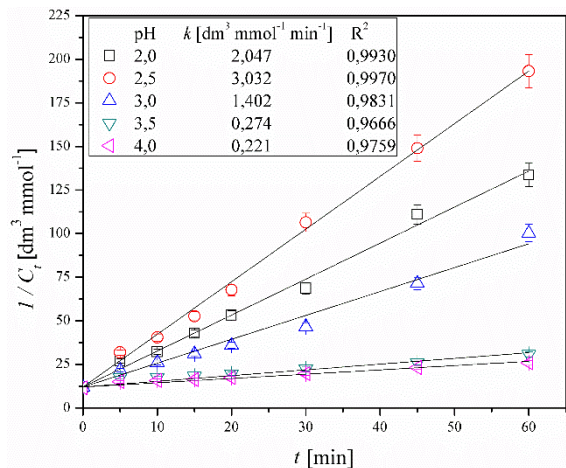


(a)

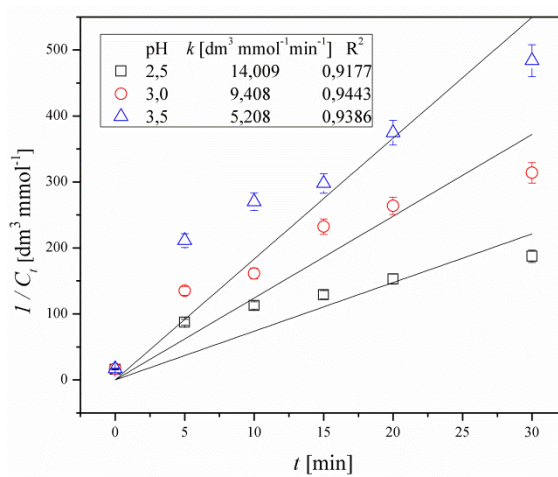


(b)

Slika P.11. Kinetika obezbojavanja rastvora (a) AB111 i (b) AV109 Fenton procesom pri različitim koncentracijama Fe^{2+} jona. Početni uslovi: $[\text{boje}] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.

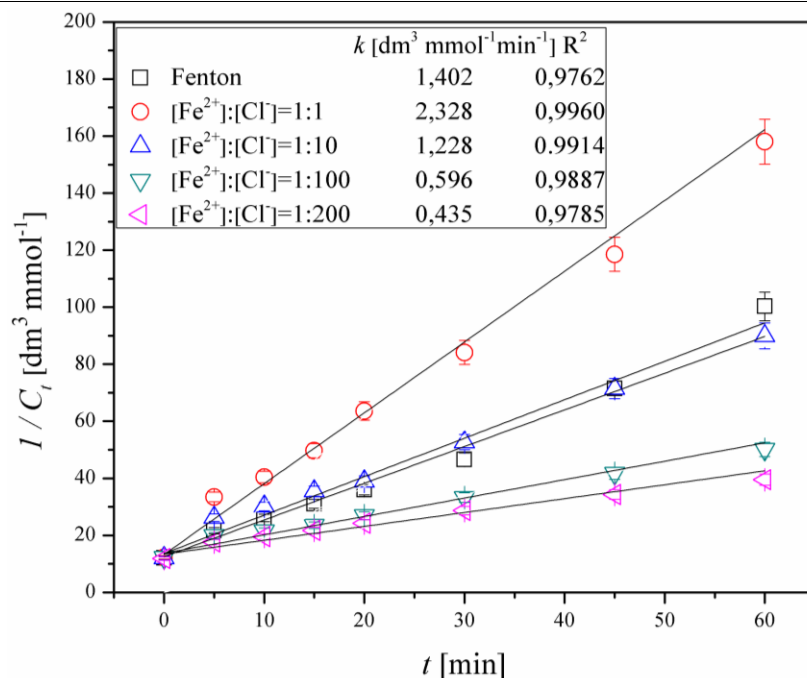


(a)

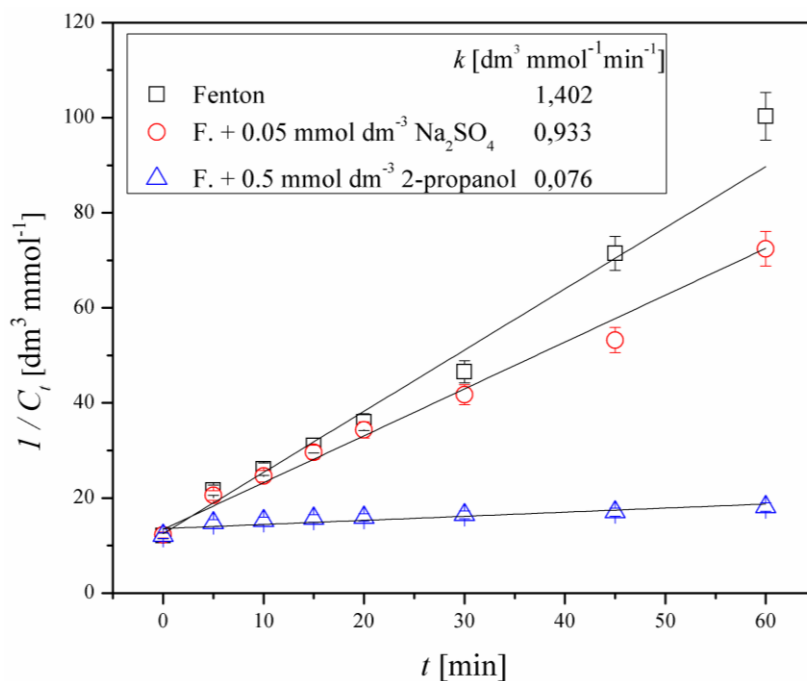


(b)

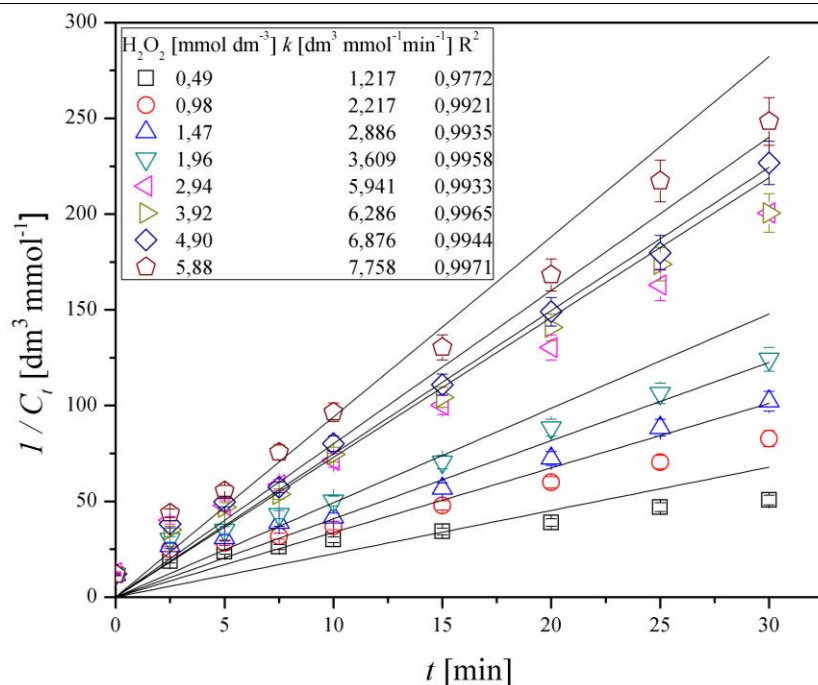
Slika P.12. Kinetika obezbojavanja rastvora (a) AB111 i (b) AV109 Fenton procesom pri različitim vrednostima pH rastvora. Početni uslovi: $[\text{boje}] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.



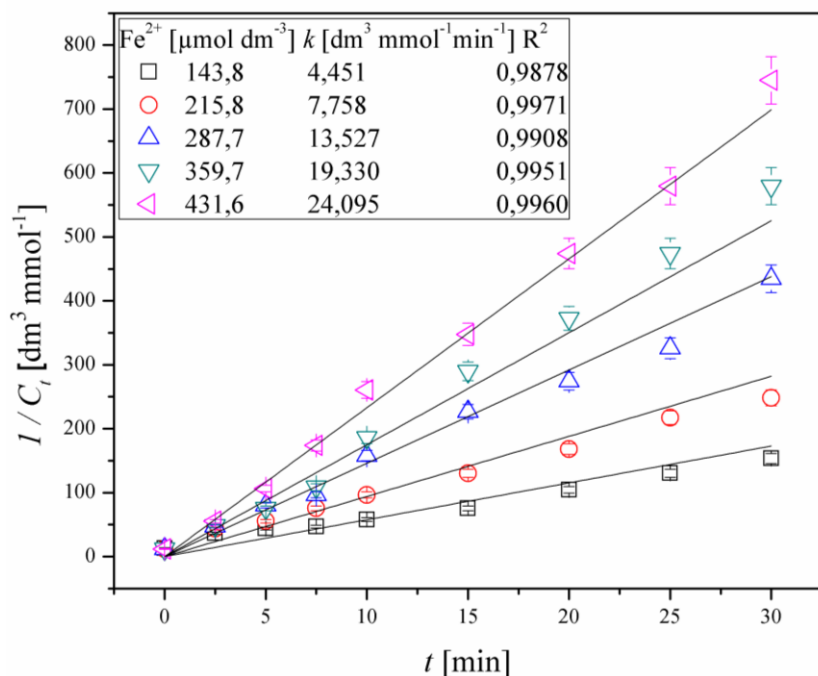
Slika P.13. Kinetika obezbojavanja rastvora boje AB111 Fenton procesom pri različitim $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Cl}^-]$ odnosima. Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.



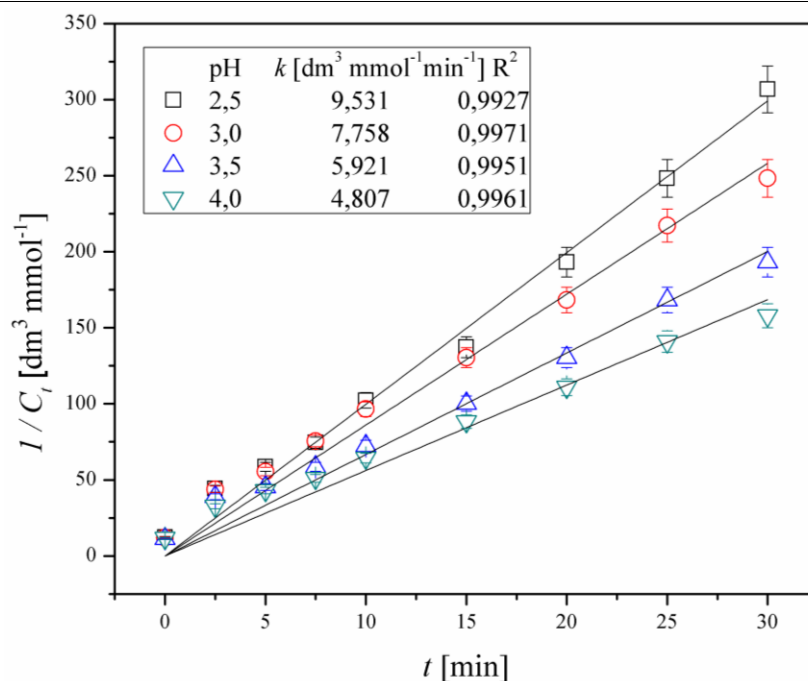
Slika P.14. Kinetika obezbojavanja rastvora boje AB111 Fenton (F) procesom pri $0,5 \text{ mmol dm}^{-3}$ 2-propanola i $0,05 \text{ mmol dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$. Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.



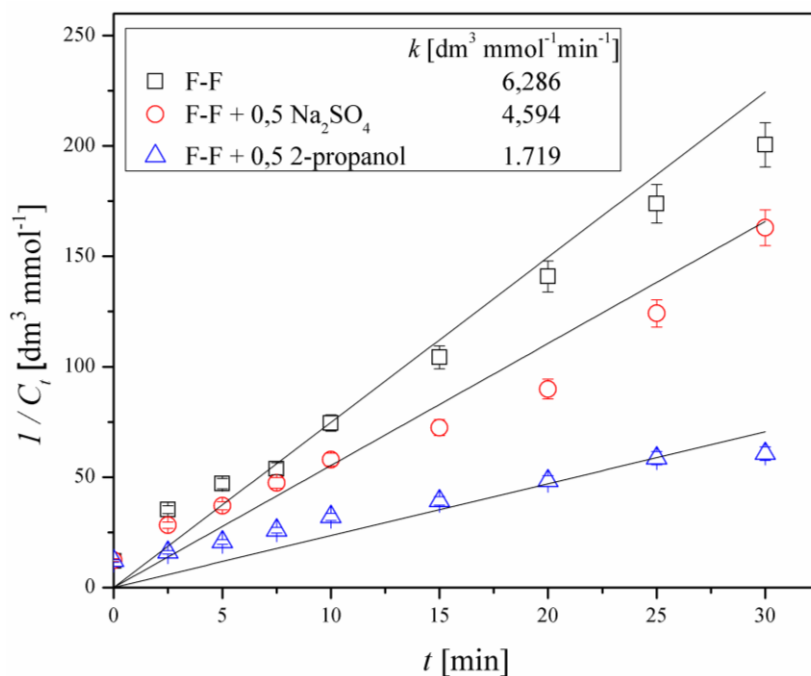
Slika P.15. Kinetika obezbojavanja rastvora boje AB111 foto-Fenton procesom pri različitim koncentracijama vodonik-peroksida. Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.



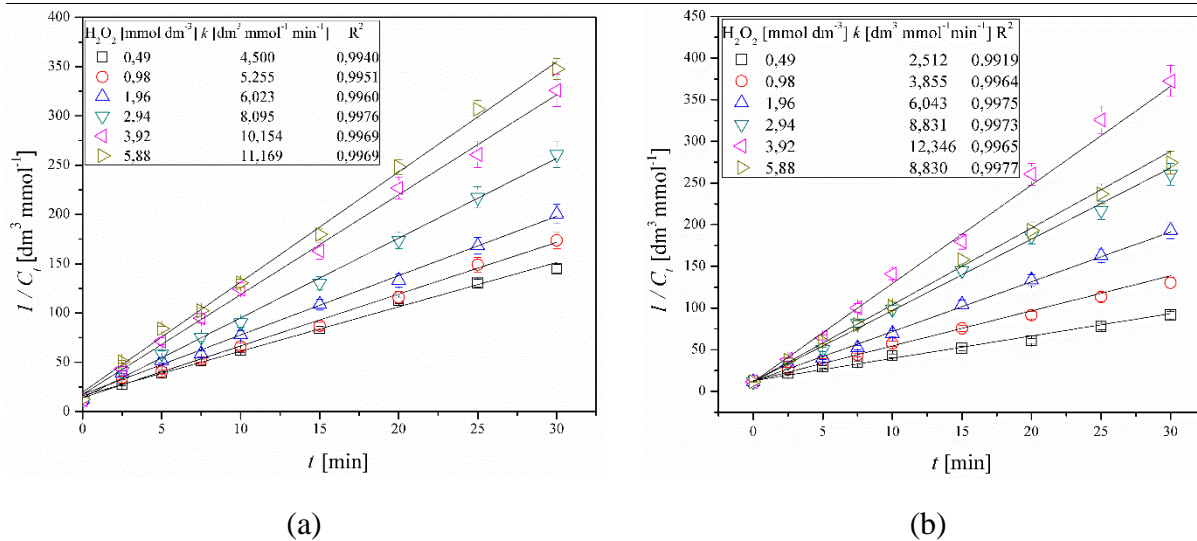
Slika P.16. Kinetika obezbojavanja rastvora boje AB111 foto-Fenton procesom pri različitim koncentracijama Fe^{2+} jona. Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,88 \text{ mmol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.



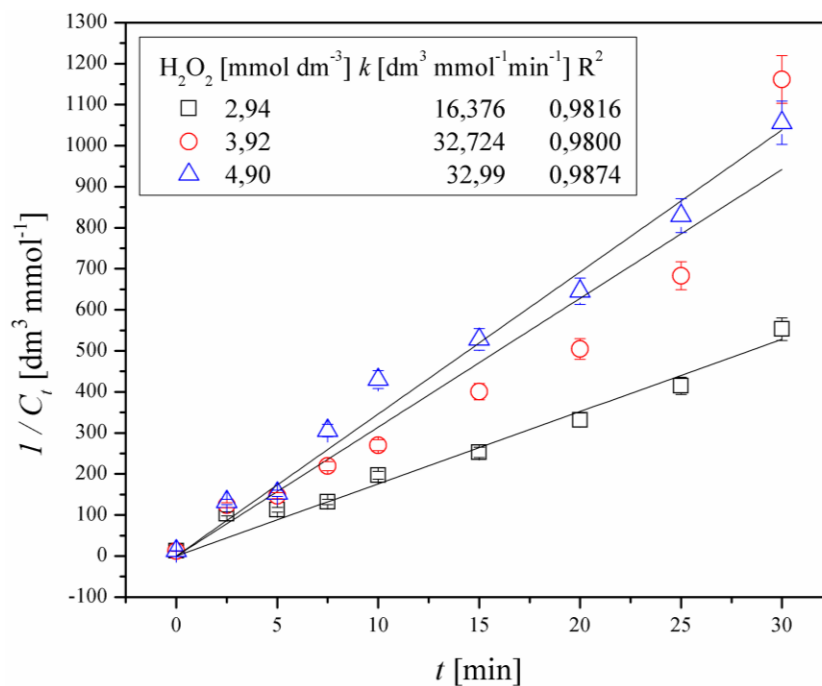
Slika P.17. Kinetika obezbojavanja rastvora boje AB111 foto-Fenton procesom pri različitim početnim vrednostima pH rastvora. Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,88 \text{mmol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$.



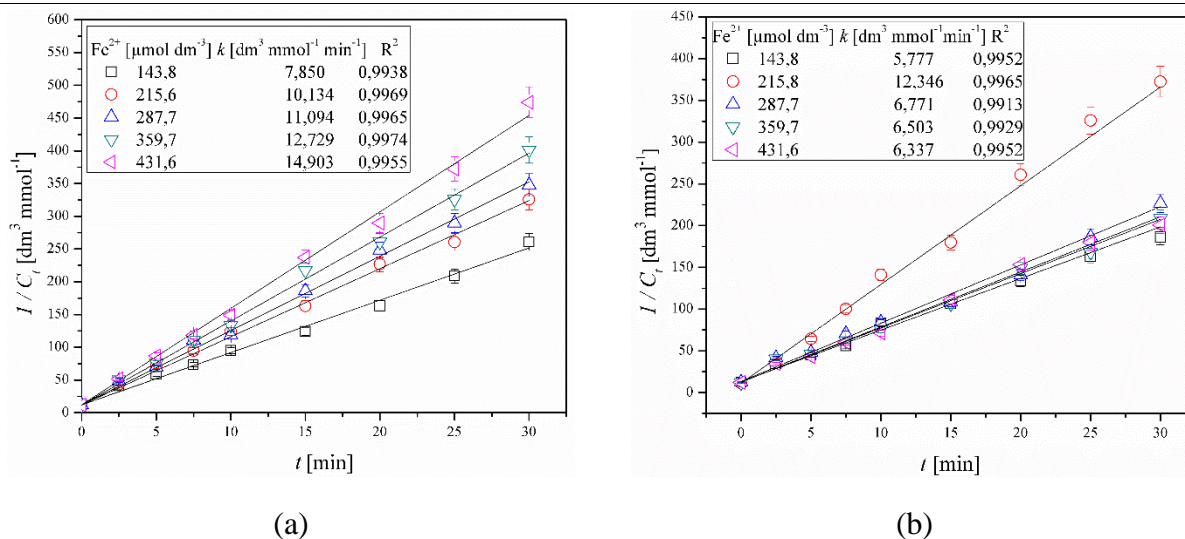
Slika P.18. Kinetika obezbojavanja rastvora boje AB111 foto-Fenton (F-F) procesom pri 0,5 mmol dm^{-3} 2-propanola odnosno 0,05 mmol dm^{-3} natrijum-sulfata. Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$.



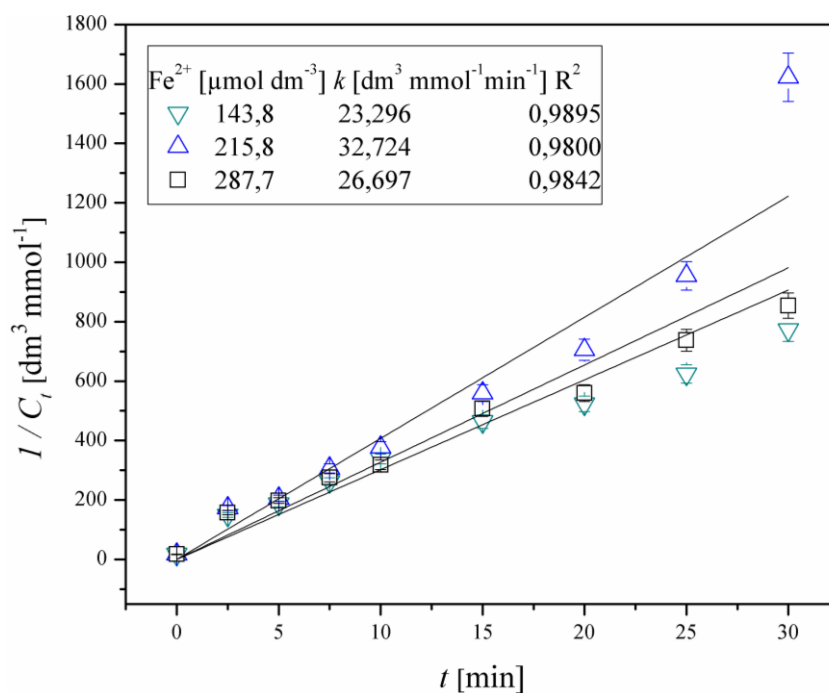
Slika P.19. Kinetika obezbojavanja rastvora AB111 elektro-Fenton procesom pri različitim početnim koncentracijama H_2O_2 za reakcione sisteme u kojima je upotrebljena (a) IrO_x i (b) Pt anoda. Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, $I = 300 \text{ mA}$.



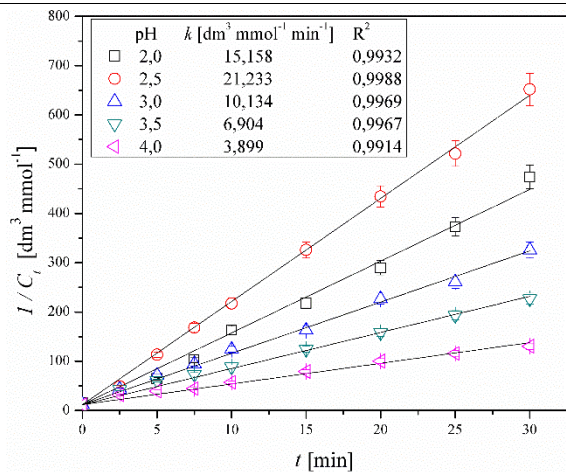
Slika P.20. Kinetika obezbojavanja rastvora AV109 elektro-Fenton procesom pri različitim početnim koncentracijama H_2O_2 . Početni uslovi: $[\text{AV109}] = 0,084 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \mu\text{mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, $I = 300 \text{ mA}$.



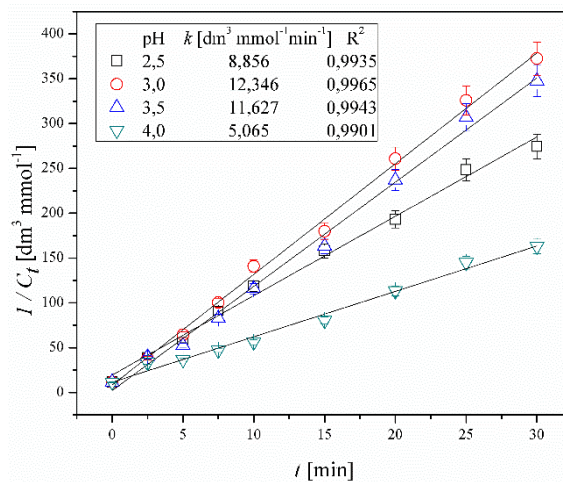
Slika P.21. Kinetika obezbojavanja rastvora AB111 elektro-Fenton procesom pri različitim početnim koncentracijama Fe²⁺ jona za reakcione sisteme u kojima je upotrebljena (a) IrO_x i (b) Pt anoda. Početni uslovi: [AB111] = 0,084 $\mu\text{mol dm}^{-3}$, [H₂O₂] = 3,92 mmol dm^{-3} , pH = 3, I = 300 mA.



Slika P.22. Kinetika obezbojavanja rastvora AV109 elektro-Fenton procesom pri različitim početnim koncentracijama Fe²⁺ jona. Početni uslovi: [AV109] = 0,084 $\mu\text{mol dm}^{-3}$, [H₂O₂] = 3,92 mmol dm^{-3} , pH = 3, I = 300 mA.



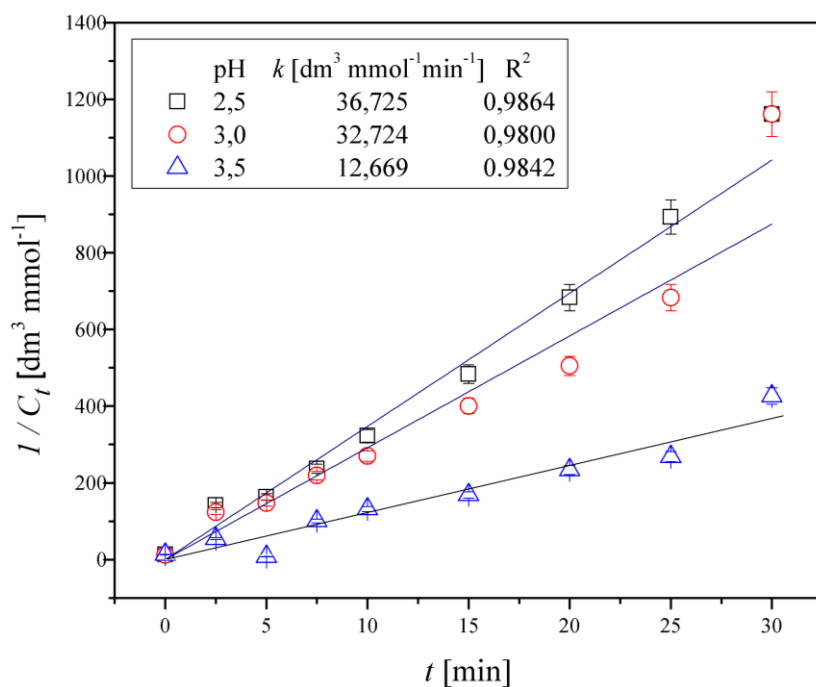
(a)



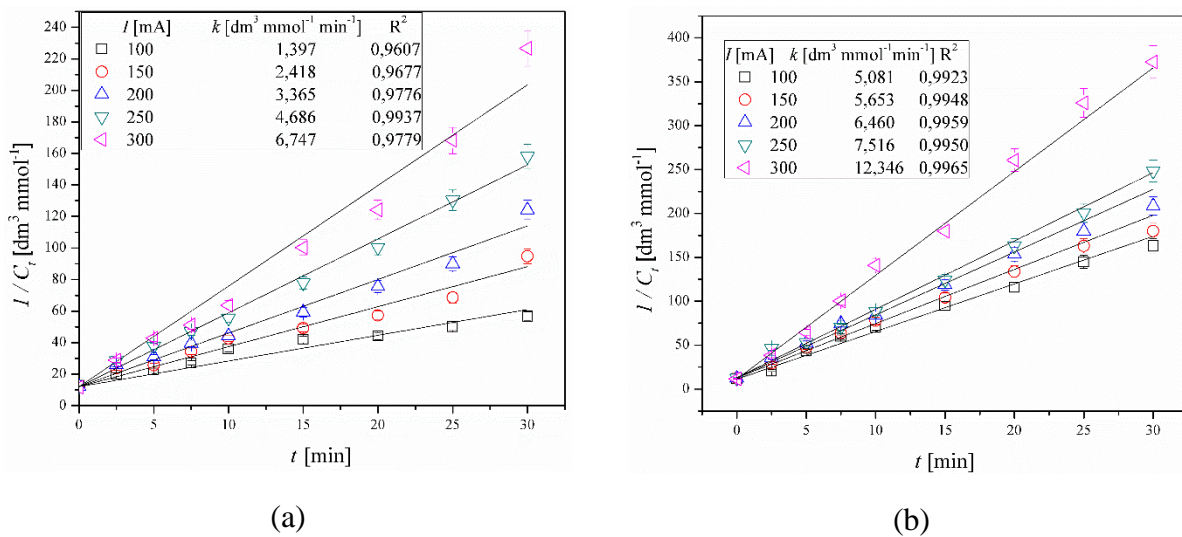
(b)

Slika P.23. Kinetika obezbojavanja rastvora AB111 elektro-Fenton procesom pri različitim početnim vrednostima pH za reakcione sisteme u kojima je upotrebljena (a) IrO_x i (b) Pt anoda.

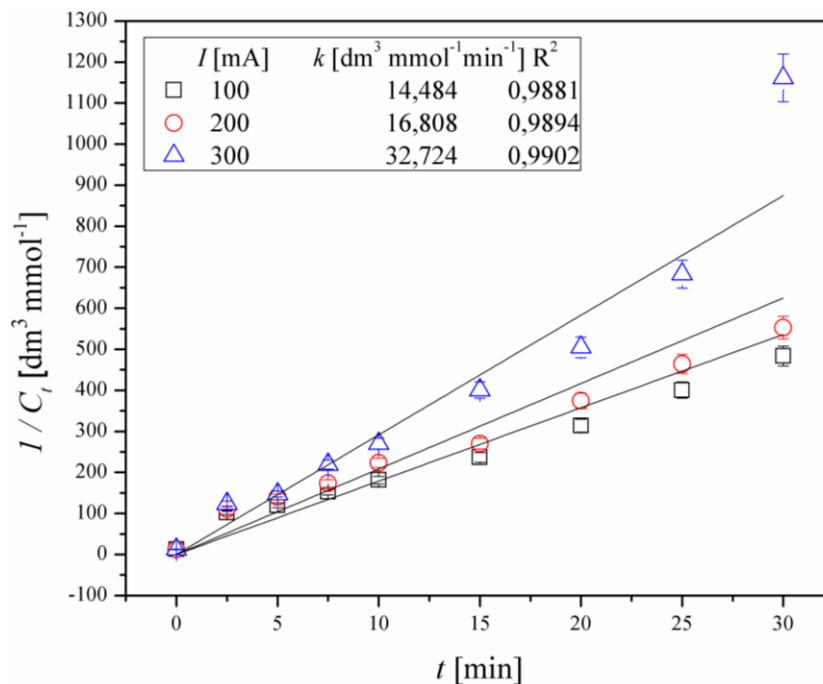
Početni uslovi: [AB111] = 0,084 μmol dm⁻³, [H₂O₂] = 3,92 mmol dm⁻³,
[Fe²⁺] = 215,8 μmol dm⁻³, I = 300 mA.



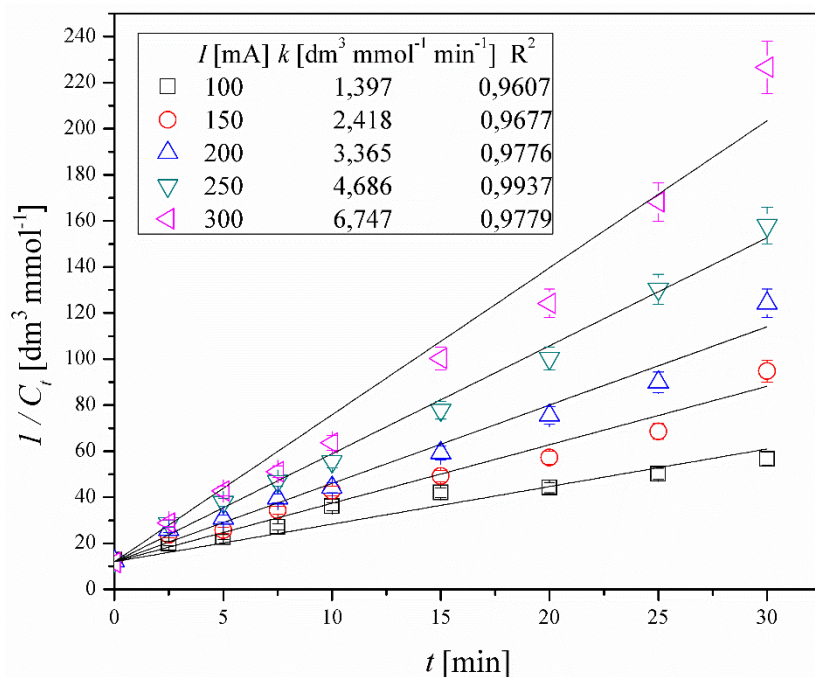
Slika P.24. Kinetika obezbojavanja rastvora AV109 elektro-Fenton procesom pri različitim početnim vrednostima pH rastvora. Početni uslovi: [AV109] = 0,084 μmol dm⁻³,
[H₂O₂] = 3,92 mmol dm⁻³, [Fe²⁺] = 215,8 μmol dm⁻³, I = 300 mA.



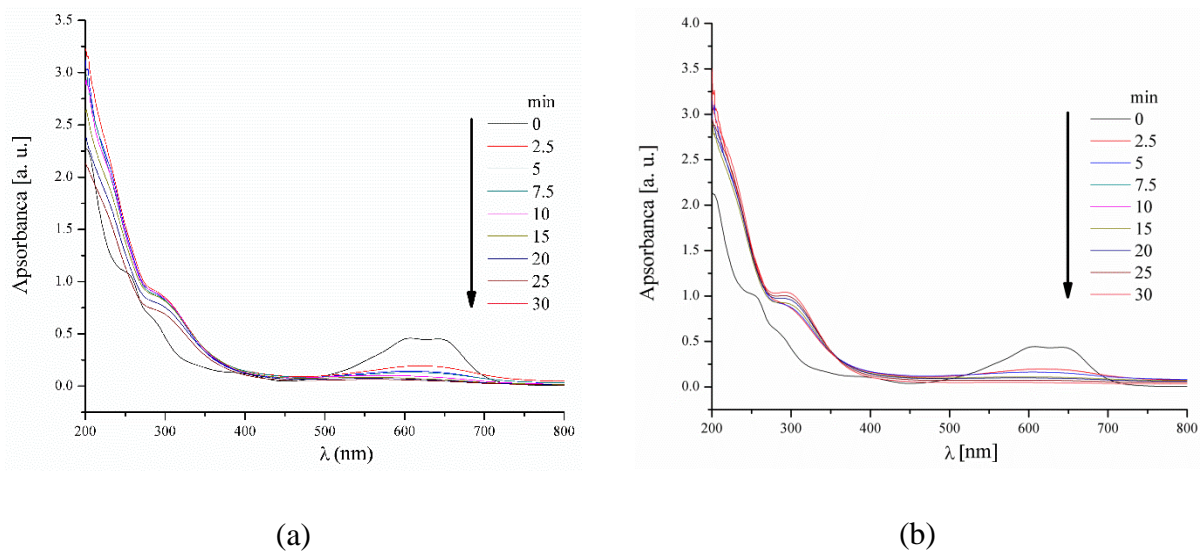
Slika P.25. Kinetika obezbojavanja rastvora AB111 elektro-Fenton procesom pri različitim jačinama struje za reakcione sisteme u kojima je upotrebljena (a) IrO_x i (b) Pt anoda. Početni uslovi: [AB111] = 0,084 μmol dm⁻³, [H₂O₂] = 3,92 mmol dm⁻³, [Fe²⁺] = 215,8 μmol dm⁻³, pH = 3.



Slika P.26. Kinetika obezbojavanja rastvora AV109 elektro-Fenton procesom pri različitim jačinama struje. Početni uslovi: [AV109] = 0,084 μmol dm⁻³, [H₂O₂] = 3,92 mmol dm⁻³, [Fe²⁺] = 215,8 μmol dm⁻³, pH = 3.

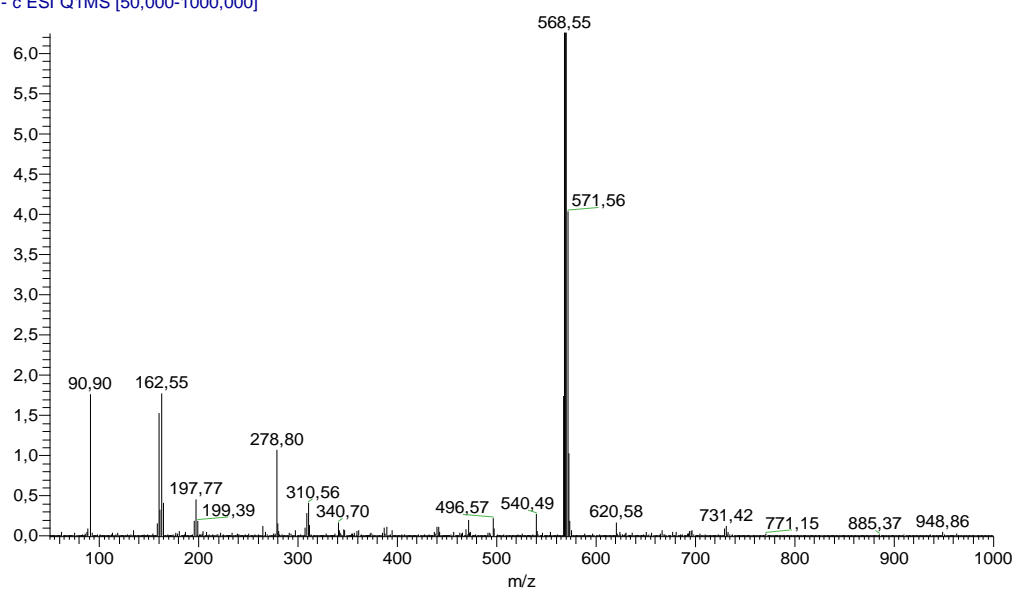


Slika P.27. Kinetika obezbojavanja rastvora AB111 elektro-Fenton procesom u prisustvu natrijum-sulfata pri različitim jačinama struje. Početni uslovi: $[\text{AB111}] = 0,084 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 3,92 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 215,8 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3$, IrO_x .



Slika P.28. UV-Vis spektri, (a) foto-Fenton i (b) elektro-Fenton procesa

AB111-0min-neg #1903 RT: 9,73 AV: 1 NL: 9,98E6
T: - c ESI Q1MS [50,000-1000,000]



Slika P.29. Tečno-maseni spektar AB111 nakon 9,73 min

Биографија

Стеван Ступар, маг. инж. рођен је 15. јула 1991. године у Петровцу на Млави. По завршетку средње школе, школске године 2010/2011. започиње основне академске студије на Војној академији на смеру војнохемијско инжењерство. Основне академске студије завршава у септембру 2014. године, просечном оценом 9,05. По завршетку основних студија, вршио је дужности командира и инструктора у Центру за усавршавање кадрова АБХО и Центру АБХО где је изводио обуку на домаћим и међународним курсевима из области атомско-биолошко-хемијске одбране. Од октобра 2019. године, наређењем министра одбране ангажован је као истраживач у Сектору за материјале и заштиту Војнотехничког института у Београду. Почетком школске године 2014/2015. започиње мастер студије (смер: заштита животне средине) на Технолошко-металуршком факултету, а септембра 2015. године одбраном мастер рада под називом *„Испитивање кинетике симултаног уклањања јона цинка, никла и бакра из водених раствора помоћу зеолитског туфа из рудника Златокоп“* (ментор: проф. др Невенка Рајић) успешно завршава своје мастер студије. Исте календарске године започиње школовање на докторским студијама, смер хемијско инжењерство.

Током вршења дужности у јединицама Војске Србије које се баве реализацијом обуке, Стеван Ступар, маг. инж. активно је одржавао предавања и практичне вежбе на међународним курсевима и учествовао у процесу обуке лица из састава Организације за забрану хемијског оружја (Organisation for the Prohibition of Chemical Weapons) из области атомско-биолошко-хемијске одбране. Одлуком Наставно-научног већа Војне академије, Стеван Ступар, маг. инж. је 2018. године изабран у звање асистента за ужу научну област „Опасне материје“. Такође, учествовао је и у реализацији научно-истраживачког пројекта Војне академије: ВА-ТТ/1-18-20: *„Изоловање и карактеризација супстанци из различитих биљних извора за потребе симулације дејства високотоксичних супстанци“* 2018–2020. По постављењу на позицију истраживача у Војнотехничком институту у Београду, Стеван Ступар је ангажован на реализацији задатака повећања маскирне заштите војника и средстава наоружања и војне опреме. Поред својих примарних задатака, члан је више тимова који се баве реализацијом истраживачких, функционалних и развојних задатака, као и задатака модернизације.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора: Стеван Ступар
Број индекса: 4041/2015

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Уклањање антрахинонских боја из водених раствора адсорпцијом, електрохемијском
оксидацијом и вишим оксидационим процесима

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кришио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Стеван Ступар

Број индекса 4041/2015

Студијски програм Хемијско инжењерство

Наслов рада Уклањање антрахинонских боја из водених раствора адсорпцијом, електрохемијском оксидацијом и вишим оксидационим процесима

Ментори Др Душан Мијин, редовни професор и Др Бранимир Гргур, редовни професор

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Уклањање антрахинонских боја из водених раствора адсорпцијом, електрохемијском оксидацијом и вишим оксидационим процесима

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

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

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.


ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације „Уклањање антрахинонских боја из водених раствора адсорпцијом, електрохемијском оксидацијом и вишим оксидационим процесима“, аутора Стевана Ступара, констатујемо да утврђено подударње текста износи 9%. Овај степен подударности последица је општих места, односно употребе стручних термина и података који се тичу обрађене теме, као и навођења дефиниција различитих појмова и објашњења параметара који се налазе у релацијама наведеним у тези. Део подударности се односи претходно публиковане резултате докторандових истраживања, који су проистекли из његове дисертације, што је у складу са чланом 9. Правилника.

На основу свега изнетог, а у складу са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, изјављујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

15.04.2021.

Ментори


Душан Мијин


Бранимир Гргур