



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



**Vesna Gvoić**

**ISPITIVANJE MOGUĆNOSTI PRIMENE  
FENTON-PROCESA U TRETMANU OBOJENIH  
OTPADNIH VODA GRAFIČKE INDUSTRIJE**

**-doktorska disertacija-**

**Novi Sad, 2019. godina**

## **Zahvalnica**

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

*Istraživanja realizovana u okviru ove disertacije su podržana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru Projekata TR34014 „Karakterizacija kinetike i uticaja visoko hazardnih (emerging) polutanata otpadnih tokova grafičke industrije“ i III43005 „Unapređenje remedijacionih tehnologija i razvoj modela za procenu rizika zagađenih lokaliteta“.*

*Želim da izrazim zahvalnost redovnom profesoru dr Boži Dalmaciji, koji mi je omogućio izradu doktorske disertacije i pružio mogućnost da budem deo istraživačkog tima koji neguje timski rad, interdisciplinarnost i posvećenost nauci.*

*Posebnu zahvalnosti želim da uputim mojim dragim mentorima, docentu dr Đurđi Kerkez i vanrednom profesoru dr Miljani Prici. Drage moje profesorke, hvala vam na ukazanom poverenju koje ste mi pružile od samog početka naše saradnje, kao i na veri u mene tokom celokupnog rada. Hvala vam na podršci, razumevanju, dragocenim savetima i smernicama tokom mog naučnog razvoja. Zadovoljstvo je bilo razmenjivati ideje, a posebno me raduje činjenica da ćemo se suočiti sa novim naučnim izazovima.*

*Veliko hvala redovnom profesoru dr Mileni Bečelić-Tomin, čiji su konstruktivni saveti pomogli da sagledam rezultate istraživanja iz različitih uglova i unapredili ovu doktorsku disertaciju.*

*Zahvaljujem se redovnom profesoru dr Marijani Ačanski na konstruktivnim savetima i uloženom trudu prilikom ocene ove doktorske disertacije.*

*Posebnu zahvalnost bih želela da iskažem profesorima Fakuleta tehničkih nauka, vanrednom profesoru dr Ognjanu Lužaninu, vanrednom profesoru dr Maji Turk Sekulić i docentu dr Borisu Agarskom na pruženoj podršci i smernicama u novim oblastima istraživačkog rada za mene. Hvala vam na izdvojenom vremenu i konstruktivnim naučnim razgovorima koji su bili od velikog značaja za oblikovanje ove doktorske disertacije.*

*Zahvaljujem se kolegama MSc Branku Kordiću sa Katedre za fizičku hemiju, dr Goranu Kitiću sa Instituta BioSens i redovnom profesoru dr Srđanu Rakiću sa Departmana za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta na pomoći pruženoj tokom karakterizacije sintetisanih materijala.*

*Zahvaljujem se redovnom profesoru dr Jeleni Kiurski koja me je uvela u akademsku zajednicu i pružila mogućnost da kroz istraživanja na Projektu steknem dragoceno iskustvo u naučnom radu.*

*Zahvalnost dugujem svim kolegamicama i kolegama sa Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, na divnoj saradnji i prijateljskoj atmosferi, koji su mi na svakom koraku pomagali u eksperimentalnom delu izrade doktorske disertacije.*

*Zahvaljujem se redovnom profesoru dr Dragoljubu Novakoviću, direktoru Departmana za grafičko inženjerstvo i dizajn, koji me je prihvatio kao ravnopravnog člana Departmana i iskazao razumevanje u svakom segmentu mog rada.*

*Hvala mojim dragim kolegama sa Departmana za grafičko inženjerstvo i dizajn koji mi pružaju mogućnost da se otrgnem od prirodnih nauka i zakoračim u svet umetnosti i tehnologije. Hvala MSc Gordani Delić i MA Dunji Branovački koje su sa mnom prolazile kroz svaku fazu izrade disertacije i koje su mi priskakale u pomoć na svaki moj nespretn klik.*

*Ogromno hvala dugujem MSc Jeleni Vasić, mojoj kolegici i prijatelju, koja mi je nesebično pomagala u izradi ove disertacije, čineći lakšim i lepšim vreme provedeno na poslu i van njega.*

*Hvala mojoj dragoj dr Jeleni Spajić koja me je podsticala, bodrila i verovala u mene, suštinski razumela dinamiku prethodnog perioda, a ujedno postala i jedan od mojih najbližih prijatelja.*

*Zahvaljujem se mojoj tetici Anđelki i mojim kumama Sonji, Sofiji, Biljani i Dunji, koje su bile uvek uz mene i strpljivo, uz puno razumevanja i podrške me bodrile da istrajem u izradi doktorske disertacije.*

*Hvala mojoj porodici Gvoić, što razume moja česta odsustva i podržava me u svakom segmentu života.*

*Posebnu zahvalnost dugujem mojim roditeljima, Ivanki i Stevanu, na podršci i ljubavi tokom čitavog života i školovanja. Vi ste zaslužni za svaki moj uspeh. Ova doktorska disertacija je posvećena vama.*

*I na samom kraju bih želela da se zahvalim mom suprugu Nikoli, koji je verovao u mene i bio moja najveća podrška i oslonac. Ti si taj koji svaki moj uspeh čini potpunim.*

*Vesna Gvoić*

## LISTA SKRAĆENICA

<b>AATCC</b>	Američka asocijacija tekstilnih hemičara i kolorista (eng. <i>American Association of Textile Chemists and Colourists</i> )
<b>AIC</b>	<i>Akaike Information Criterion</i>
<b>ANOVA</b>	Analiza varijanse (eng. <i>Analysis of variance</i> )
<b>AOPs</b>	Unapređeni procesi oksidacije (eng. <i>Advanced oxidation processes</i> )
<b>APOS</b>	Alokacija na tački supstitucije (eng. <i>Allocation at point of substitution</i> )
<b>BAT</b>	Najbolje dostupne tehnike (eng. <i>Best Available Techniques</i> )
<b>BET</b>	<i>Brunauer -Emmett -Teller</i> metoda
<b>BIC</b>	<i>Bayesian Information Criterion</i>
<b>BMG</b>	<i>Behnajady - Modirshahla - Ghanbary</i> model
<b>BPK</b>	Biološka potrošnja kiseonika
<b>CI</b>	Indeks boje (eng. <i>Colour Index</i> )
<b>CICN</b>	Konstiticioni broj (eng. <i>Colour Index Constitution Number</i> )
<b>CIGN</b>	Generički broj (eng. <i>Colour Index Generic Name</i> )
<b>CMYK</b>	Cijan, magenta, žuta, crna (eng. <i>cyan, magenta, yellow, key</i> )
<b>DBS</b>	Dodecilbenzen sulfonat
<b>DF</b>	Broj stepeni slobode (eng. <i>Degrees of freedom</i> )
<b>DSD</b>	<i>Definitive screening design</i>
<b>EDA</b>	Elektron-donor-akceptorske interakcije
<b>EDS</b>	Energetski disperzivna spektrometrija (eng. <i>energy dispersive spectrometry</i> )
<b>FTIR</b>	Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (eng. <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> )
<b>HDA</b>	Vodonik-donor-akceptorske interakcije
<b>HPK</b>	Hemijska potrošnja kiseonika
<b>ISO</b>	Međunarodna organizacija za standardizaciju (eng. <i>International Organisation for Standardization</i> )
<b>LCA</b>	Ocenjivanje životnog ciklusa (eng. <i>Life cycle assesment</i> )
<b>LCIA</b>	Ocenjivanje uticaja životnog ciklusa (eng. <i>Life cycle impact assesment</i> )
<b>MS</b>	Varijansa, srednja vrednost kvadrata (eng. <i>Mean of square</i> )
<b>MSDS</b>	Bezbedonosne liste (eng. <i>Material Safety Data Sheet</i> )
<b>mZVI</b>	Mikro nula valentno gvožđe (eng. <i>micro zero valent iron</i> )

<b>nZVI</b>	Nano nula valentno gvožđe (eng. <i>nano zero valent iron</i> )
<b>pH<sub>PZC</sub></b>	Tačka nultog naelektrisanja (eng. <i>Point of zero charge</i> )
<b>RMSE</b>	Greška srednjeg kvadratnog korena (eng. <i>Root Mean Square Error</i> )
<b>RT</b>	Retenciono vreme (eng. <i>Retention time</i> )
<b>SEM</b>	Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. <i>Scanning electron microscopy</i> )
<b>SS</b>	Suma kvadrata (eng. <i>Sum of squares</i> )
<b>TEM</b>	Transmisiona elektronska mikroskopija (eng. <i>Transmission electron microscopy</i> )
<b>TOC</b>	Ukupan organski ugljenik (eng. <i>total organic carbon</i> )
<b>UV</b>	ultraljubičasto (eng. <i>ultraviolet</i> )
<b>VOCs</b>	Isparljiva organska jedinjenja (eng. <i>Volatile organic compounds</i> )
<b>XRD</b>	Rendgenska difrakciona analiza (eng. <i>X-ray diffraction</i> )
<b>XRF</b>	Rendgenska fluorescencija (eng. <i>X-ray fluorescence</i> )

# SADRŽAJ

1. UVOD .....	1
2. TEORIJSKE OSNOVE.....	3
2.1 GRAFIČKA INDUSTRIJA KAO ZAGAĐIVAČ .....	3
2.1.1 Fleksografska štampa.....	4
2.2 GRAFIČKE BOJE .....	6
2.2.1 Klasifikacija boja .....	9
2.2.2 Grafičke boje u flekso štampi .....	12
2.2.2.1 Boje na bazi vode.....	13
2.2.2.2 Boje na bazi rastvarača .....	13
2.2.2.3 UV sušive boje.....	14
2.2.3 Ekološki aspekti flekso štampe .....	15
2.3 UTICAJ OTPADNIH VODA GRAFIČKE INDUSTRIJE NA ŽIVOTNU SREDINU ....	18
2.4 TRETMANI OTPADNIH VODA .....	20
2.4.1 Unapređeni procesi oksidacije (AOPs) .....	25
2.5 FENTON PROCES.....	27
2.5.1 Mehanizam odigravanja Fenton procesa.....	27
2.5.2 Uticaj procesnih uslova na odigravanje Fenton procesa .....	30
2.5.2.1 Koncentracija i vrsta katalizatora .....	30
2.5.2.2 Koncentracija vodonik-peroksida .....	31
2.5.2.3 pH vrednost.....	31
2.5.2.4 Inicijalna koncentracija polutanata, reakciono vreme i temperatura .....	33
2.5.3 Homogena Fenton kataliza .....	34
2.5.4 Heterogena Fenton kataliza.....	35
2.6 NANO NULA VALENTNO GVOŽĐE .....	38
2.6.1 Odlike i primena nanočestica.....	38
2.6.2 Struktura nZVI .....	40
2.6.3 Sinteza nZVI .....	42
2.6.4 Oksidativna transformacija organskih kontaminanata primenom nZVI indukovane Fenton reakcije.....	44
2.7 ADSORPCIJA .....	48
2.7.1 Pojam i vrste adsorpcije .....	48
2.7.2 Faktori koji utiču na proces adsorpcije .....	49
2.7.2.1 Uticaj karakteristika adsorbenta.....	49
2.7.2.2 Uticaj karakteristika adsorbata.....	50
2.7.2.3 Uticaj parametara adsorpcije .....	50

2.7.3 Adsorbetni u tretmanu otpadnih voda.....	51
2.8 METOD OCENJIVANJA ŽIVOTNOG CIKLUSA.....	55
2.8.1 Primena LCA u grafičkoj industriji i tretmanu industrijskih otpadnih voda.....	57
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	59
3.1 PLAN ISTRAŽIVANJA.....	60
3.2 MATERIJALI I PROCEDURE ISPITIVANJA PRVE I DRUGE FAZE ISTRAŽIVANJA.....	62
3.2.1 Materijali prve i druge faze eksperimenta.....	62
3.2.2 Sinteza nZVI katalizatora .....	63
3.2.3 Sinteza katalizatora $Fe_2(MoO_4)_3$ .....	64
3.2.4 Karakterizacija sintetisanih Fenton katalizatora .....	64
3.2.5 Eksperimentalna procedura.....	66
3.2.6 Karakterizacija tretiranog efluenta.....	66
3.2.7 Kinetika obezbojavanja realnog efluenta.....	67
3.2.8 Definitive screening design.....	68
3.3 MATERIJALI I PROCEDURE ISPITIVANJA TREĆE FAZE ISTRAŽIVANJA .....	71
3.3.1 Adsorpcioni tretman efluenta flekso štampe.....	71
3.4 MATERIJALI I PROCEDURE ISPITIVANJA ČETVRTE FAZE ISTRAŽIVANJA .....	72
3.4.1 LCA studija.....	72
4. REZULTATI I DISKUSIJA .....	76
4.1 KARAKTERIZACIJA FENTON KATALIZATORA .....	76
4.1.1 Karakterizacija nZVI Fenton katalizatora sintetisanog iz lišća hrasta .....	76
4.1.2 Karakterizacija heterogenog Fenton katalizatora - $Fe_2(MoO_4)_3$ .....	79
4.2 FENTON TRETMAN GRAFIČKIH BOJA .....	82
4.2.1 Fenton tretman cijan boje.....	82
4.2.1.1 Evaluacija DSD modela i optimizacija Fenton procesa.....	82
4.2.1.2 Tretman i karakterizacija realnog efluenta cijan boje pri optimalnim uslovima Fenton procesa .....	90
4.2.1.3 Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog cijan bojom .....	93
4.2.1.4 Mehanizam degradacije cijan boje .....	94
4.2.2 Fenton tretman magenta boje.....	97
4.2.2.1 Evaluacija DSD modela i optimizacija Fenton procesa.....	97
4.2.2.2 Tretman i karakterizacija realnog efluenta magenta boje pri optimalnim uslovima Fenton procesa .....	103
4.2.2.3 Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog magenta bojom .....	106
4.2.2.4 Mehanizam degradacije magenta boje.....	107
4.2.3 Fenton tretman žute boje.....	109
4.2.3.1 Evaluacija DSD modela i optimizacija Fenton procesa.....	109

4.2.3.2	Tretman i karakterizacija realnog efluenta žute boje pri optimalnim uslovima Fenton procesa .....	114
4.2.3.3	Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog žutom bojom.....	117
4.2.3.4	Mehanizam degradacije žute boje.....	118
4.2.4	Fenton tretman crne boje .....	122
4.2.4.1	Evaluacija DSD modela i optimizacija Fenton procesa.....	122
4.2.4.2	Tretman i karakterizacija realnog efluenta crne boje pri optimalnim uslovima Fenton procesa .....	127
4.2.4.3	Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog crnom bojom.....	130
4.2.4.4	Mehanizam degradacije crne boje .....	131
4.3	ADSORPCIONI TRETMAN REALNOG EFLUENTA.....	134
4.4	OCENJIVANJE ŽIVOTNOG CIKLUSA SINTEZE FENTON KATALIZATORA.....	138
5.	ZAKLJUČAK .....	143
6.	LITERATURA.....	147
7.	PRILOG .....	171



## 1. UVOD

Neprečišćene industrijske otpadne vode predstavljaju jedan od ključnih izvora zagađivanja podzemnih i površinskih voda u Republici Srbiji. Jedan od primarnih ekoloških problema u grafičkoj industriji je upravo ispuštanje generisanih netretiranih obojenih efluenata u recipijente. Zbog svoje složene strukture, velike molekulske mase i prisustva jedne ili više hromofornih grupa, grafičke boje se svrstavaju u grupu teško biodegradabilnih jedinjenja sa tendencijom ispoljavanja teratogenog, mutagenog ili kancerogenog efekata, pri čemu trend rasta koncentracionih nivoa ovih organskih kontaminanata u otpadnim vodama ostvaruje negativne posledice po sve delove životne sredine. S obzirom na to da su prethodna istraživanja bazirana prvenstveno na tretmanu otpadnih voda poreklom iz tekstilne industrije postoji izražena potreba za detaljnim istraživanjima u oblasti remedijacije otpadnih voda grafičke industrije, uz definisanje i primenu najefikasnije i ekonomski prihvatljive metode za prečišćavanje otpadnih voda generisanih nakon procesa štampe.

U zavisnosti od vrste i sastava otpadne vode, pre svega od povećanog organskog opterećenja efluenta, korišćene su razne konvencionalne metode za tretman industrijskih otpadnih voda: adsorpcioni procesi, hemijska koagulacija i flokulacija, fotokatalitički procesi, elektrodijaliza, destilacija i biološki tretmani poput aerobne i anaerobne degradacije. Međutim, uklanjanje organskih zagađujućih supstanci primenom pomenutih tretmana je rezultovalo nepotpunom degradacijom, usled izražene potrebe za velikom količinom koagulanata, poteškoća u procesu regeneracije primenjenih materijala, velikog troška prilikom odlaganja otpada, stvaranja značajne količine mulja, kao i niske biodegradabilnosti tretiranih boja, što sveobuhvatno uzrokuje smanjenu efikasnost primenjenog procesa. U poslednjih nekoliko godina istraživači su akcenat stavili na primenu unapređenih procesa oksidacije, kao tehnika koje zauzimaju istaknuto mesto među tretmanima za smanjenje koncentracije neorganskih i organskih polutanata u industrijskim efluenatima. Prednosti pomenutih procesa se ogledaju u generisanju hidroksil radikala, moćnih oksidacionih vrsta, sa izraženom tendencijom degradacije teško biodegradabilnih jedinjenja, ili transformacije zagađujućih supstanci u manje toksične produkte malih molekulske mase putem brzih i neselektivnih radikalnih reakcija. U zavisnosti od vrste primenjenog katalizatora, koriste se i različite tehnologije: ozonizacija ( $O_3$ ), katalitička ozonizacija ( $TiO_2/O_3$ ,  $TiO_2/O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ), fotokatalitičke redoks reakcije, sonoliza, kao i Fenton proces.

Predmet izučavanja ove doktorske disertacije je ispitivanje mogućnosti primene Fenton procesa u tretmanu otpadnih voda grafičke industrije generisanih nakon procesa fleksne štampe, a obojenih osnovnim procesnim bojama: cijan, magentom, žutom i crnom. U tu svrhu su korišćena tri katalizatora: komercijalni gvožđe(II)-sulfat, sintetisani gvožđe(III)-molibdat i nano nula valentno gvožđe sintetisano iz ekstrakta lišća hrasta. Cilj istraživanja doktorske disertacije je optimizacija homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa, koji bi svoju praktičnu primenu mogli da ostvare u okviru tretmana realnih efluenata grafičke industrije, a u pogledu rešavanja problema dospeća rezidualnih koncentracija grafičkih boja u rečne vodotokove kao krajnjeg recipijenta.

Istraživanje je sprovedeno u četiri faze:

- Prva faza je obuhvatila sintezu i karakterizacija Fenton katalizatora: gvožđe(III)-molibdata i nano nula valentnog gvožđa iz ekstrakta lišća hrasta.
- U okviru druge faze vršeno je ispitivanje mogućnosti primene sintetisanih katalizatora i komercijalnog katalizatora gvožđe(II)-sulfata, pri čemu je praćena efikasnost homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa u uklanjanju grafičkih boja iz sintetičkog model rastvora vodenih boja. Dodatno je ispitan uticaj procesnih parametara, uključujući inicijalnu koncentraciju boje, koncentraciju gvožđa, pH vrednost i koncentraciju vodonik-peroksida na efikasnost tretmana. Primenom statističke metode *definitive screening design* izvršena je optimizacija procesnih uslova u cilju postizanja maksimalne efikasnosti primenjenog tretmana i mineralizacije i degradacije organske supstance. Ključni segment druge faze se zasniva na tretmanu realnog efluenta, koji je generisan nakon procesa flekso štampe pri ustanovljenim optimalnim dozama procesnih parametara. Ujedno je izvršena fizičko-hemijska karakterizacija tretiranog efluenta u cilju definisanja mehanizma degradacije boje i ispitivanja mogućnosti ispuštanja tretiranog efluenta u recipijent.
- Treća faza je obuhvatila primenu adsorpcionog tretmana na *low-cost* sintetisanom aktivnom uglju iz koštica divlje šljive u cilju prevazilaženja pojedinih nedostataka Fenton procesa, poput uzanog pH opsega primenljivosti u izraženo kiseloj sredini i smanjenja toksičnosti degradacionih proizvoda efluenta tretiranih Fenton procesom.
- U četvrtoj fazi je primenjena opisna metoda ocenjivanja životnog ciklusa Fenton katalizatora koja pruža potpuni uvid u ekološku i ekonomsku isplativost primenjenih metoda sinteze katalizatora.

Rezultati ove doktorske disertacije će doprineti boljem razumevanju i razjašnjenju mehanizama degradacije grafičkih boja tokom Fenton procesa, ali i definisanju faktora sa najizraženijim uticajem na sam tok odvijanja primenjenog tretmana.

## 2. TEORIJSKE OSNOVE

### 2.1 GRAFIČKA INDUSTRIJA KAO ZAGAĐIVAČ

Grafička industrija predstavlja procesnu industriju koja je implementirana u informacione sisteme, te se može definisati kao konvencionalno/tradicionalna industrija koja se bavi izradom grafičkih proizvoda. Obuhvata tri komplementarne celine: tehnološke procese pripreme grafičke proizvodnje, tehnološke procese umnožavanja nekom od tehnika štampe (sito, flekso ofset, tampon i digitalna) i tehnološke procese grafičke dorade pri čemu željeni proizvod dobija konačan izgled (Heleta, 2010; Tanjga i dr., 2014). U toku proizvodnog procesa koristi širok spektar različitih materijala i supstanci koji se mogu svrstati u dve kategorije: osnovni (primarni) i pomoćni (sekundarni) materijali, u zavisnosti od vrste štampe i konačnog proizvoda. Osnovni materijali u grafičkoj proizvodnji predstavljaju prevashodno podloge za štampu i obuhvataju: papire, kartone i polukartone, lepenke, polimere, laminate i različite folije. Pored navedenog, u osnovne materijale svrstavaju se i materijali koji služe za reprodukciju slike i teksta na odabranoj podlozi: boje za konvencionalnu štampu, toneri za digitalnu štampu i razni grafički lakovi. Rastvarači, razvijači, adhezivi, ulja i maziva, sapuni, sušila i aditivi se svrstavaju u pomoćne materijale (Konstantinović, 2004).

Posmatrana kao industrija u stalnom razvoju, grafička industrija je podložna inovacijama koje prati povećanje obima proizvodnje, ali i uvođenje novih materijala koji se koriste u procesu štampanja. Dužnost svakog društva koje prati politiku korporativne društvene odgovornosti, a ujedno je odgovorno po pitanju očuvanja životne sredine, jeste uspostavljanje standardizovane prakse. U grafičkoj industriji uspostavljanje standardizovane prakse će omogućiti adekvatno praćenje količine nastalog zagađenja uz karakterizaciju i procenu uticaja i tumačenje različitih ekoloških problema, sa posebnim osvrtom na protok materijala, potrošnju vode i energije, emisiju lakoisparljivih organskih jedinjenja (eng. *volatile organic compounds* – VOCs), kao i proizvodnju čvrstog otpada (Kiurski i dr., 2016a; Dawson, 2018).

Na teritoriji grada Novog Sada nalazi se veliki broj malih štamparija koje, ukoliko ne praktikuju odgovarajuće tretmane otpada generisanog u toku proizvodnog procesa i isti taj otpad nepropisno odlažu, predstavljaju difuzne i trajne zagađivače životne sredine. Svaki dizajnirani i odštampani proizvod predstavlja gotov proizvod sa određenim vekom trajanja, a nakon njegovog iskorišćenja i gubitka upotrebne vrednosti, proizvod postaje otpad (Kiurski, 2010). Generisan otpad se klasifikuje na čvrst, tečan i gasovit u zavisnosti od vrste štampe i ulaznih sirovina, a najčešće obuhvata: iskorišćene i oštećene štamparske forme, papirni otpad, prazne kontejnere i kanistere, ostatke boja, lakova, rastvarača, razvijača, sredstva za čišćenje, kao i otpadne gasove uključujući VOC-ove i zagađujuće materije koje se emituju upotrebom sredstava za čišćenje, boja i alkohola, kao i rastvora za vlaženje štamparske ploče (Kiurski i dr., 2016a; Moreira i dr., 2018).

Najveću pažnju zavređuje tretman otpadnih voda koje su obogaćene brojnim toksičnim ili teško razgradivim supstancama: ostacima boja koje sadrže metale poput cinka, hroma, olova, barijuma, i mangana, zatim otpadno sredstvo za vlaženje, rastvori za čišćenje, ali i potrošeni organski rastvarači, uključujući trihloretan, metilen hlorid, tetrahlor metilen, aceton, metanol i mnogi drugi (Kiurski i dr., 2016a).

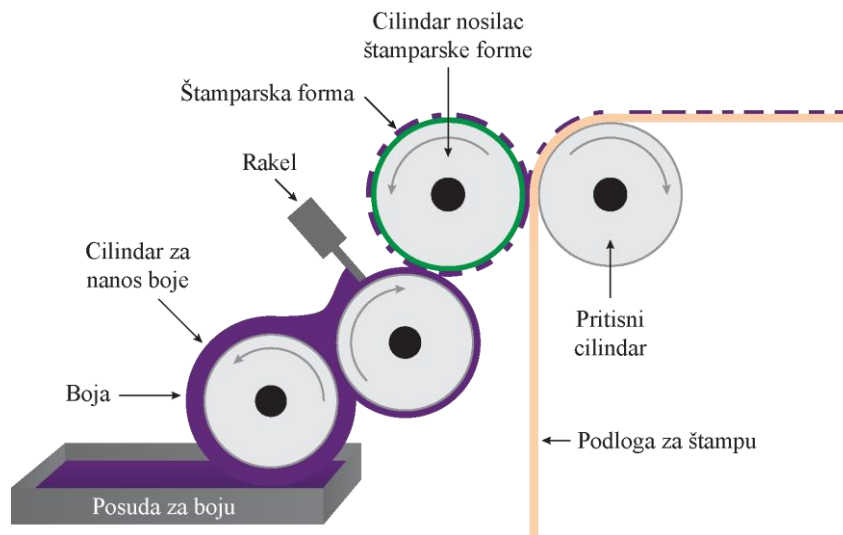
Na osnovu navedenog, upravljanje opasnim supstancama u grafičkoj industriji mora biti prioritet. Otpadni materijal je potrebno na odgovarajući način ukloniti i zbrinuti, i time ujedno sprečiti zagađenje životne i radne sredine i poboljšati kvalitet celokupnog okruženja. Proizvodni proces štampe može da se poboljša uvođenjem ekološki održivog štampanja, tj. koncepta eko-štampe i podizanjem svesti kako samih proizvođača tako i potrošača. Koncept eko-štampe podrazumeva implementaciju ekološkog pristupa štampanju koji ima za cilj eliminisanje ili smanjenje zagađujućih supstanci štetnih po životnu sredinu, obuhvatajući procese od nabavke sirovina za štampu, pa sve do kraja životnog veka štampanog materijala i njegovog odlaganja. Ekološka štampa ujedno podrazumeva i uvođenje eko-materijala koji se koriste u štamparskom procesu, a podrazumevaju prevashodno boje na bazi biljnih ulja (sojino ulje), reciklirane podloge za štampu, ali i obnovljive izvore energije poput solarne energije ili energije vetra. Budući da pomenuti pristup zahteva brojna ulaganja na našem tržištu, praksa na lokalnom nivou u okviru konvencionalnih tehnika štampe, a u skladu sa mogućnostima, bi trebala da podrazumeva neophodno sprovođenje efikasnih tretmana generisanog otpada, bez obzira ne njegovu vrstu ili količinu, pre samog odlaganja ili ispuštanja u recipijent (*Gu i dr., 2013; Radermacher, 2016*).

### 2.1.1 Fleksografska štampa

Fleksografska štampa (fleksografija ili flekso štampa) predstavlja tehniku direktne štampe koja u grafičkoj industriji datira od početka 20. veka, pri čemu je značajan proboj na tržište stekla kontinuiranim tehničkim i tehnološkim inovacijama (*Dedijer, 2012*). Kao visokokvalitetna tehnika štampe, fleksografija se odlikuje prvenstveno primenom fleksibilnih gumenih reljefnih ili fotopolimernih ploča i vrlo isparljivih, brzосуšećih grafičkih boja niskog viskoziteta, što je čini pogodnom za štampanje na različitim podlogama uz brzo odvijanje proizvodnog procesa. Usled mogućnosti da formira otisak zadovoljavajućeg kvaliteta na različitim apsorbujućim i neapsorbujućim podlogama, fleksografija se karakteriše kao jedina tehnologija pomoću koje se štampanje može vršiti na veoma tankim, fleksibilnim i čvrstim filmovima, metaliziranim plastičnim folijama, na praktično svim vrstama papirnih podloga, debelom kartonu, polimernim podlogama i tkaninama, pri čemu je ustanovljeno da dominira u području štampe ambalažnih materijala, i to plastičnih kesa, kartona, etiketa, koverti, preklopnih kutija, itd. Materijali koji se štampaju su najčešće zastupljeni u industrijama poput: prehrambene, hemijske, farmaceutske, i kozmetičke industrije, u industriji konditorskih proizvoda, u proizvodnji vode, sokova i alkoholnih pića, industriji ulja i maziva i sl. Zahvaljujući mogućnosti primene širokog spektra funkcionalnih boja na različitim supstratima, ova tehnologija visoke propusnosti se uspešno primenjuje i za razne funkcionalne elemente u štampanoj elektronici, kao što su provodne mreže na mikro nivou, štampane baterije na bazi cinka ili polimerni moduli solarnih ćelija (*Lorenz i dr., 2015; Olmos i dr., 2019*).

Princip rada jedinice za flekso štampu prikazan je na slici 1. Komponente štamparske jedinice su: komora za boju, raster valjak tj. cilindar za nanos boje, nanosač, rakel nož, cilindar nosilac štamparske forme i pritisni cilindar. Boja niskog viskoziteta se kratkim putem prenosi na štampajuće izdignute elemente štamparske forme preko raster valjka, koji je najčešće keramička ili tvrda hromirana površina, a potom i na podlogu za štampu putem pritisnog cilindra pri što manjem pritisku (eng. *kiss print*). Višak boje se skida rakel noževima. Raster valjak je graviran i na svojoj površini sadrži sitne ćelije vidljive pod uvećanjem (*Johansson i dr., 2011; Ataefard i Sharifi, 2014*). Broj i zapremina ćelija utiču na količinu boje koja će biti preneti na štampajuće elemente štamparske forme i dalje na otisak. Sa ranije korišćenim prirodnim ili sintetičkim gumenim pločama postizao se samo niski do umereni kvalitet štampe, dok se za savremene

visokokvalitetne zahteve, posebno u domenu štampanja ambalažnog materijala, koriste fotopolimerne ploče, kao što su „Niloflek“ iz BASF-a i „Cirel“ iz DuPont-a, koje su doprinele dinamičnom razvoju ove tehnike štampe i dovele do revolucije, što je omogućilo postizanje kvaliteta uporedivog sa kvalitetom ofset štampe ili rotogravure (Lorenz i dr., 2015).



**Slika 1.** Princip rada fleksografije (Bautista i dr., 2017)

U pogledu relativno jednostavne konstrukcije štamparskih mašina i jednostavnog procesa štampanja, kao i relativno jeftinih štamparskih formi, fleksografiju karakteriše visoka ekonomičnost, odnosno niski troškovi proizvodnje u odnosu na druge tehnike štampanja. Ipak, efikasnost procesa štampe i tip podloge ne određuje kvalitet štampanja. Zapravo, apsorbujuće i neapsorbirajuće površine mogu da se štampaju u odgovarajućim uslovima proizvodnog procesa, ali ono što u najvećoj meri utiče na kvalitet štampe je izbor grafičke boje.

## 2.2 GRAFIČKE BOJE

Grafičke boje su obojene supstance koje se sintetišu u obliku tečnosti ili paste, a njihovo osnovno svojstvo je da se na odgovarajući način prenesu sa štamparske forme i vežu za podlogu za štampu, poput papira, metala, stakla, tekstilnih i polimernih materijala, drveta, gume i slično. Postojanost, odgovarajuća vizuelna svojstva u vidu obojenosti, sjaja i transparentije, sušenje pod određenim uslovima i podobnost za određenu vrstu štampe su karakteristike koje grafičke boje moraju da ispune zarad adekvatne primene (*Mijin, 2012*).

Po hemijskom sastavu boje spadaju u koloidne sisteme, pri čemu je disperzna faza u vidu čestica obojene supstance, pigmenta ili bojila, dispergovana u tečnom disperznom sredstvu, tj. vezivu (*Prica i Adamović, 2017*).

Osnovne komponente koje ulaze u sastav svake grafičke boje, a koje dobrom homogenizacijom daju pastu ili tečnost potrebne konzistencije, su (*Tanjga i dr., 2014; Prica i Adamović, 2017*):

- obojena supstanca,
- rastvarač,
- vezivo, i
- aditivi.

Obojene supstance obuhvataju pigmente i bojila, pri čemu se osnovna razlika ogleda u njihovoj rastvorljivosti u rastvaračima i vezivima. Pigmenti su nerastvorljivi u medijumima pomoću kojih se nanose na odgovarajući supstrat, dok su bojila rastvorna, ali sa druge strane izuzetno nestabilna u kontaktu sa svetlošću ili vodom, te postoji velika mogućnost njihove degradacije (*Tobias, 2015*).

U cilju lakšeg razumevanja i primene, u okviru nekoliko knjiga Indeksa boja (eng. *Colour Index - C.I.*) koje objavljuje Američko udruženje tekstilnih hemičara i kolorista (eng. *American Association of Textile Chemists and Colourists - AATCC*), izvršena je kategorizacija obojenih supstanci prema primeni i hemijskoj strukturi, pri čemu je svako bojilo ili pigment okarakterisano sa dva broja koja određuju strukturu, način primene, nijansu i broj boje. Prvi broj predstavlja generički broj, tzv. „*Colour Index Generic Name*“ (CIGN) i odnosi se na primenu obojene supstance i nijansu boje (npr. C.I. Pigment Blue 15:1, ili C.I. Solvent Black 34), dok je drugi broj konstitucioni broj, tzv. „*Colour Index Constitution Number*“ (CICN) koji se odnosi na hemijsku strukturu obojene supstance (npr. Phthalocyanine Blue, Red 2Btoner calcium Lake). Hemijska struktura boje se često opisuje petocifrenom brojnomo oznakom koju dodeljuje proizvođač (npr. C.I. 74160, ili C.I. 15865). Budući da su hemijska imena boja izuzetno duga, retko se koriste u svakodnevnom govoru i pisanju pa se umesto toga koriste njihova trivijalna, neformalna imena, dok se za većinu boja koriste standardizovana imena dodeljena prema industrijskoj upotrebi i obojenju (*Sandić, 2016; Prica i Adamović, 2017*).

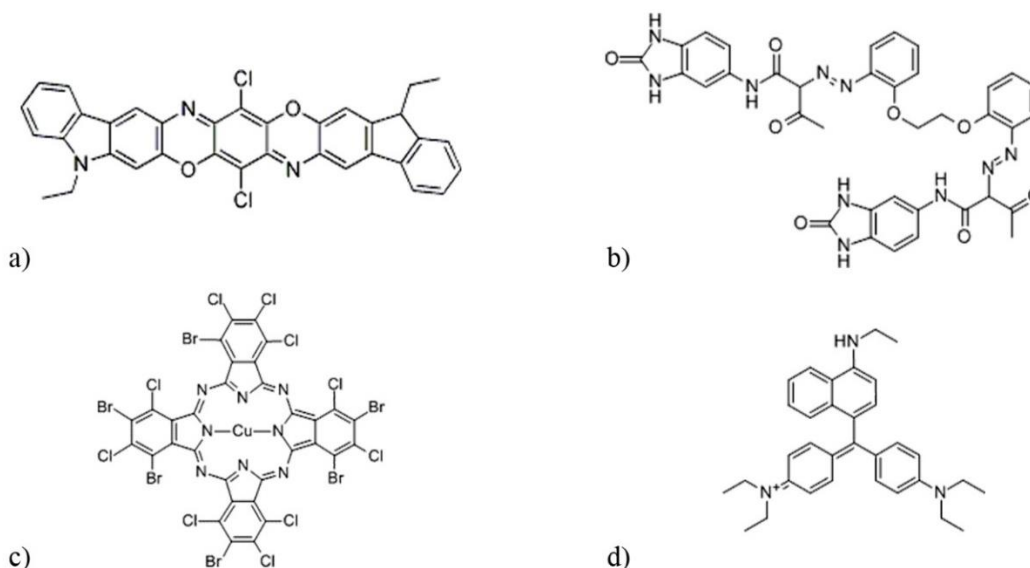
Bojila su veliku primenu stekla u okviru proizvodnje tečnih grafičkih boja, lakova i prevlaka, ali su njihovi nedostaci poput male molekulske mase, slabe pokrivne moći i male gustine uslovlili proboj pigmenata na tržište radi dobijanja otiska zadovoljavajućeg kvaliteta (*Mijin, 2012*).

Pigmenti, sa veličinom čestica 0,01 do 0,5  $\mu\text{m}$  definišu ton grafičke boje i utiču na njenu konzistenciju i radna svojstva. Funkcionalni pigmenti se odlikuju sledećim karakteristikama: odgovarajuća veličina čestica, specifična masa, indeks refrakcije, tekstura, jačina obojenosti, sjaj, opacitet, postojanost i trajnost (Mijin, 2012; Prica i Adamović, 2017). Podela pigmenata je izvršena prema (Prica i Adamović, 2017):

- poreklu (prirodni i sintetički),
- hemijskom sastavu (neorganski i organski),
- strukturi (amorfni i kristalni),
- boji (hromatski i ahromatski), i
- upotrebi (optički pigmenti i pigmenti sa specijalnim svojstvima).

Najčešće korišćeni neorganski prirodni pigmenti su: kinesko belo, oksidi gvožđa, kalcijum-karbonat, ultramarin, kaolin, barit i oker, dok u sintetske neorganske pigmente spadaju titanijum-dioksid, barijum-sulfat, molibdenska oranž so, aluminijum-hidroksid i dr. Iako znatno jeftiniji od organskih pigmenata, neorganski pigmenti ne daju zasićenu boju i više su abrazivni od organskih. Slabija zastupljenost na tržištu je uslovljena i izraženom tvrdoćom koja onemogućava njihovo mlevenje do veličine koja je pogodna za grafičke boje (Pekarovicova i Husovska, 2016).

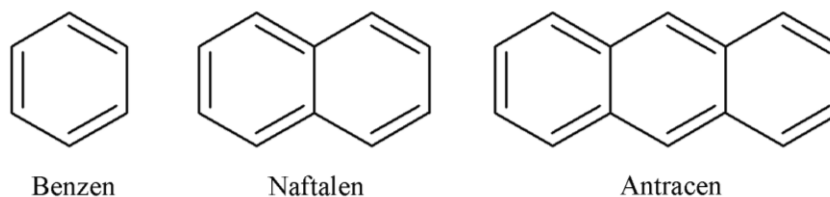
Organski pigmenti se sintetišu iz nafte i njenih derivata, prirodnog gasa ili sirovina u čijem sastavu se nalazi ugljenik. Pored ugljenika, u sastav organskih pigmenata ulaze i drugi elementi, poput vodonika, kiseonika, azota, sumpora i metalnih jona. Na slici 2 su prikazane strukture odabranih organskih pigmenata.



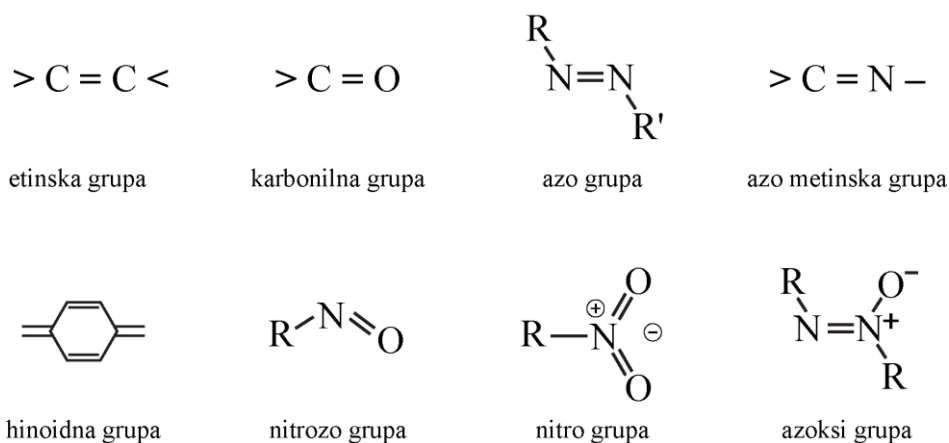
**Slika 2.** Strukture organskih pigmenata a) Permanent ljubičasti RL, br. 6358-30-1; b) Pigment žuti 180, br. 77804-81-0; c) Pigment zeleni 36, br. 14302-13-7; d) Pigment plavi 1, br. 1325-87-7

U osnovi, boje su jonizujuća, aromatična jedinjenja koja imaju sposobnost apsorpcije elektromagnetnog zračenja u vidljivom delu spektra (od 400 do 700 nm) u vidu polihromatske (bele) svetlosti, dok komparativni deo spektra propuštaju ili reflektuju (Sandić, 2016). Obojenost organskih supstanci potiče od prisustva tri funkcionalne grupe koje čine konjugovani sistem, a

to su: hromogen, hromofor i auksohrom. Hromogen je nosilac boje, izgrađen je od aromatičnih prstenova u vidu benzena, naftalena i antracena (slika 3), na koje su vezani nezasićeni organski radikali poput etinske, karbonilne, azo, azo metinske, hinoidne, nitrozo, nitro ili azoksi grupe (slika 4). Upravo ti radikali, u vidu arilnih prstenova sa delokalizovanim elektronskim sistemima predstavljaju hromoforne grupe, koje daju obojenje organskoj supstanci. Zahvaljujući hromofornoj grupi, delokalizovani  $\pi$ -elektroni u konjugovanom sistemu apsorbuju zračenje unutar vidljivog opsega boja i prelaze u ekscitovano stanje. Na taj način dolazi do promena energije u delokalizovanom elektronskom oblaku, dok se ostatak svetlosti reflektuje i javlja se boja koju posmatrač vidi.

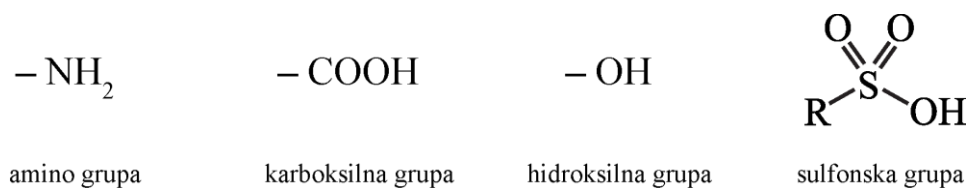


*Slika 3. Hromogen grupe*



*Slika 4. Hromofor grupe*

Nasuprot tome, auksohromne grupe (slika 5) se definišu kao elektrondonorske grupe koje ne daju obojenost, ali povećavaju intenzitet obojenosti u prisustvu hromoforne grupe i povećavaju ukupni polaritet molekula boje čineći ga lako rastvorljivim. Najčešće auksohromne grupe su: amino, karboksilna, hidroksilna i sulfonska grupa i atomi halogena (Nešić, 2012; Sandić, 2016; Buntić, 2017; Natarajan i dr., 2018).



*Slika 5. Auksohrom grupe*



Vezivo kao tečna komponenta grafičke boje ostvaruje višestruku funkciju u njenom sastavu. Ono raspršuje čestice pigmenta i vezuje ih za štampajuću podlogu, te na taj način utiče na svojstva pigmenta poput fleksibilnosti, adhezije i sjaja. Pored toga, ona se koriste za modifikaciju reoloških i mehaničkih svojstava boje. Veziva mogu biti prirodnog ili sintetičkog porekla. U sastav veziva ulaze komponente poput ulja, firnisa, smola, rastvarača i aditiva. U formi veziva se tradicionalno primenjuju fenolne smole dobijene od kolofonija, alkidne smole, ali i sintetičke smole poput poliakrilata. Prirodni polimeri kao što su celuloza, škrob, guma, šelak i prirodne smole, kao što su biljna ulja, ili kolofonske kiseline poreklom iz drveta, obično su hemijski modifikovani kako bi poslužili za sintezu veziva. Izbor veziva je često važniji od izbora obojene supstance, jer svaka tehnika štampe iziskuje određenu vrstu veziva, dok se isti pigmenti mogu koristiti u više tehnika štampe (Robias, 2015; Pekarovicova i Husovska, 2016).

Rastvarači imaju ulogu da rastvaraju veziva sve do trenutka nanošenja boje na podlogu, te se na taj način podešava viskoznost boje za različite procese štampanja. U najčešće korišćene rastvarače spadaju ugljovodonici, monohidroksilni alkoholi, glikoli, glikolni etri, ketoni i estri (Prica i Adamović, 2017). U zavisnosti od primene, rastvarači mogu imati visoke ili niske napone pare, pa samim tim isparavaju u različitim procentima tokom procesa štampanja. Nakon završenog procesa štampe rastvarači se uklanjaju otparavanjem da bi se otisak boje na štamparskoj podlozi osušio. Osobine koje dobar rastvarač treba da poseduje su sledeće: da rastvara smolu, da ne degradira pigment, da je kompatibilan sa štampajućom podlogom i da daje odgovarajuću viskoznost boje. Zbog ograničenja troškova, rastvarači se često kombinuju sa korastvaračima, koji su kompatibilni sa sistemom, ali ne rastvaraju smolu ili polimer. Korastvarači se mogu inkorporirati u boje radi prilagođavanja površinskog napona boje ili za modifikovanje svojstava sušenja. Nije neobično da u određenim slučajevima proizvođači formulišu boje sa nekoliko različitih rastvarača i korastvarača (Robias, 2015; Pekarovicova i Husovska, 2016).

Aditivi su dodaci koji poboljšavaju određena svojstva grafičkih boja, pri čemu su zastupljeni u zapreminskom udelu do 5%. Imaju osobinu da kontrolišu sušenje boje, miris i ton boje. U ovu grupu jedinjenja se ubrajaju: voskovi, biocidi, sikativi, površinski aktivne materije, plastifikatori, antioksidansi, sredstva protiv penušanja, helatni agensi, itd. Mnoge boje imaju koristi od sredstava za vlaženje koja se koriste za stvaranje disperzija pigmentata te ih održavaju stabilnim tokom vremena. Površinski aktivne materije smanjuju površinski napon boja na bazi vode i olakšavaju adheziju boje na neporoznim supstratima. Vodene boje takođe koriste sredstva protiv penušanja kako bi se izbeglo penušanje na presi. Plastifikatori se dodaju grafičkim bojama kako bi se blokirali aktivni centri polimera pa se na taj način izbegava umrežavanje polimera, što dalje omogućava bolje prijanjanje na fleksibilne štampajuće podloge (Pekarovicova i Husovska, 2016; Natarajan i dr., 2018).

### 2.2.1 Klasifikacija boja

Prvi trag o upotrebi boja datira iz IX veka, pri čemu su tada korišćene isključivo prirodne boje sintetisane iz biljaka, životinja i minerala. Prva sintetička boja na bazi anilina, mauvein, otkrivena je 1856. godine od strane engleskog hemičara Viiijama Perkin (eng. *William H. Perkin*), čime započinje upotreba sintetičkih boja na tržištu. Danas su sintetičke boje stekle široku primenu u brojnim industrijama, poput grafičke, tekstilne, farmaceutske industrije i industrije hrane, pri čemu je automatizacija procesa omogućila nagli rast i prosperitet sinteze boja (Katheresan i dr., 2018). Uzimajući u obzir širok spektar sintetičkih boja koje su svoju

primenu stekle u različitim granama industrije, klasifikacija boja (tabela 1) je izvršena na osnovu nekoliko ključnih faktora (Katheresan i dr., 2018; Natarajan i dr., 2018):

- 1) porekla boje,
- 2) hemijske strukture,
- 3) načina primene, i
- 4) rastvorljivosti boje.

**Tabela 1. Klasifikacija sintetičkih boja**

Parametar	Vrsta boje
<b>Poreklo boje</b>	Neorganske
	Organske
<b>Hemijska struktura</b>	Azo
	Akridinske
	Antrahinonske
	Arilmetanske
	Indigoidne
	Ftalocijanske
	Ksantenske
	Nitro
	Nitrozo
	Pirazolonske
	Sumporne
	Tiazolonske
	<b>Način primene</b>
Bazne	
Direktne	
Sumporne	
Disperzne	
Reaktivne	
Vat	
Nagrizne	
Boje za rastvarače	
<b>Rastvorljivost boje</b>	Rastvorne boje (kisele, bazne direktne, reaktivne i metal-kompleksne boje)
	Nerastvorne (azo, sumporne, disperzne i vat boje)

Pored ove podele, postoji i opšta podela boja na katjonske, anjonske i nejonske boje (Buntić, 2017), ali i podela boja prema nameni u grafičkoj industriji na boje za visoku štampu, ravnu štampu, duboku štampu, propusnu štampu i specijalne boje (Prica i Adamović, 2017).

Više od 80% globalne potražnje sintetičkih boja se bazira na azo bojama, te se danas najviše koriste za bojenje papira, tekstila kože i plastike. Ove boje predstavljaju heterociklične sisteme koje u svojoj strukturi sadrže azot u formi azo grupe. Rastvorne su u vodi, a visoku stabilnost pokazuju pri različitim pH vrednostima, visokim temperaturama i osvetljenosti (Kong i dr., 2018; Srinivasan i Sadasivam, 2018; Maliyappa i dr., 2019). Većina boja sadrži samo jednu azo grupu (Orange G), dok neke boje sadrže dve ili više azo grupa (Direct Red 23, Direct Black 171).

Odlikuju se jarkom obojenošću, naročito u sklopu crvenih, ljubičastih, narandžastih i žutih nijansi (Ziarini i dr., 2018). Azo boje sa aromatičnim prstenom i vezanom hidroksilnom grupom se često koriste kao vodorastvorne kisele ili reaktivne boje u sklopu ink-jet tehnike štampe i kao boje u farmaceutskim i prehrambenim proizvodima (Qiu i dr., 2019).

Istaknut komercijalni značaj zauzimaju i antrahinonske boje, čiji su glavni predstavnici alizarin, anilinsko crno i indantrensko žuto. Osnovnu strukturnu jedinicu čini antrahinonska osnova, pri čemu se elektrondonorski supstituenti uvode u slobodne položaje na jezgru, dajući karakteristično obojenje molekulu (Cardoso i dr., 2019). Sulfonska funkcionalna grupa u molekulu kisele antrahinonske boje čini ih lakorastvorljivim u vodi i pogodnim za bojenje različitih supstrata bez dodatne upotrebe vezivnih sredstava (Dhakal i Kuzyk, 2016). U okviru antrahinonskih boja izvršena je klasifikacija na nekoliko podgrupa u zavisnosti od načina dobijanja i vrste supstituenta vezanog za antrahinonsku osnovu: acilamino-antrahinonske boje, akridonske, benzantronske, karbazolne i antantronske antrahinonske boje (Kerkez, 2014).

Ftalocijanske boje najčešće obrazuju metalne komplekse sa bakrom, kobaltom ili cinkom dajući plave i zelene nijanse, pri čemu najstabilniji kompleks gradi bakar u sklopu bakar-ftalocijanina (Kale i Kane, 2019). Ftalocijanin i njegovi derivati su izgrađeni od velikih i stabilnih  $\pi$ -aromatičnih molekulskih struktura koji su slični prirodnim pigmentima – porfirinima (Huang i dr., 2012). Odlikuju se izraženom termičkom i hemijskom stabilnošću, a ustanovljena je i značajna otpornost na oksidativnu i bakterijsku degradaciju, što njihovo uklanjanje iz efluenta čini zahtevnim. Imaju veoma visoke koeficijente molarne apsorpcije u infracrvenom delu spektra, ali se uočava i veliko preklapanje sa vidljivim delom spektra, što ih čini posebno pogodnim za integraciju u sisteme za konverziju svetlosne energije. Ove boje su najveću primenu stekle u bojenju papira i plastičnih masa, tekstilnih vlakana, ali i kao boje u građevinarstvu (Huang i dr., 2012; Namgoong i dr., 2018; Kale i Kane, 2019).

Sastav grafičkih boja je praktično ostao nepromenjen sve do razvoja hemijske industrije početkom 20. veka što je rezultiralo uvođenjem novih sintetičkih materijala i razvojem štamparskih boja sa poboljšanim svojstvima u novim oblastima primene. U cilju podizanja ekološke svesti, uz očuvanje resursa i poštovanje činjenice da tržište štamparskih boja raste za 3% godišnje, javila se velika potreba za uvođenjem ekoloških boja na bazi obnovljivih resursa. Budući da komercijalna sinteza grafičkih boja tradicionalno uključuje sirovine poreklom iz petrohemijske industrije, naučna javnost je svesna činjenice da takvi procesi rezultuju značajnim negativnim uticajem na životnu sredinu kroz emisiju zagađujućih supstanci ili ispuštanjem otpadnih voda. Danas se ulažu istraživački napor da se identifikuju novi obnovljivi materijali koji se mogu koristiti u proizvodnji grafičkih boja kako bi se smanjila zavisnost od petrohemijskih resursa i smanjio uticaj na životnu sredinu. To ne samo da se odnosi na zamenu postojećih petrohemijskih komponenti boja, već podrazumeva i razvoj održivih boja sa novim svojstvima za specijalizovanu primenu (Tobias, 2015). Tako su brojna istraživanja sprovedena u okviru sinteze veziva na bazi soje ili povrća koja su i do 80% obnovljiva, a najveću primenu su stekla u formulaciji boja bez korišćenja rastvarača. Ujedno su testovi biološke razgradnje pokazali da se boje na bazi sojinog ulja degradiraju i dvostruko brže u odnosu na konvencionalne boje (Mello i dr., 2013). Pored toga, različiti polisaharidi, poput modifikovanog kukuruznog skroba, dekstrin i derivati celuloze (metil celuloza, hidroksi alkil celuloza) uvedeni su u sastav grafičkih boja u formi aditiva ili veziva kako bi se povećao kvalitet štampe a ujedno i stepen očuvanja životne sredine (Gandini, 2011). Posebno je interesantna upotreba otpadnih materijala, kao što su nusproizvodi iz sporednih tokova industrijskih procesa ili sekundarni sastojci iz

proizvodnje hrane ili stočne hrane, poput lignina, hemiceluloze ili polifenola, koji mogu efikasno da se iskoriste za sintezu veziva grafičke boje (Tobias, 2015).

### 2.2.2 Grafičke boje u flekso štampi

U fleksografiji se koristi širok spektar grafičkih boja: bela, crna, CMYK boje (eng. *cyan, magenta, yellow, key*), boje u skladu sa Panton skalom, kao i metalik boje, pri čemu najveći udeo zauzimaju procesne i spot boje, dok se fluorescentne boje ne koriste. Grafičke boje flekso štampe predstavljaju sintetičke ili prirodne smole rastvorene u rastvaračima sa niskom tačkom ključanja, što doprinosi formulaciji tečnih boja niskog viskoziteta, ređe pastoznih boja, koje moraju da ostanu u toj konzistenciji do nanošenja na podlogu, a nakon toga očvršćavaju. Odlikuju se visokim sjajem, dobrom rastvorljivošću, dobrom tečljivošću i brzim sušenjem u toku evaporacije na različitim podlogama za štampu, pri čemu može doći do povećanja njihove viskoznosti (Bautista i dr., 2017; Prica i Adamović, 2017). Vezivno sredstvo koje ulazi u sastav boje se ponaša kao nosilac pigmenta, dok pigment daje obojenost. Vezivno sredstvo je najčešće polimerna smola koja je obično bazirana na nitrocelulozi, poliamidu i poliuretanu, a bojila i pigmenti su organski molekuli ili metalni kompleksi. Osim toga, fleksografske boje sadrže plastifikatore koji obezbeđuju veću fleksibilnost štampanih filmova i voskova a ujedno povećavaju otpornost na trljanje. Broj različitih pigmenata za bojenje je veoma visok kod fleksografskih boja, što rezultuje širokim opsegom upotrebe. Međutim, ključnu ulogu u fleksografskom štampanju igra vrsta rastvarača u grafičkoj boji. Uobičajeni rastvarači koji se koriste u ovim bojama su alkoholi malih molekulskih masa, kao što je etanol, n-propil ili butanol, pomešani sa estrima i alifatičnim ugljovodonicima (Bautista i dr., 2017). Podela grafičkih boja u okviru flekso štampe je izvršena na osnovu tipa rastvarača, odnosno načina sušenja grafičke boje, pa tako razlikujemo boje na bazi vode, boje na bazi rastvarača i boje koje se suše ultraljubičastim (eng. *ultraviolet* - UV) zračenjem. Uzimajući u obzir način na koji se boja prenosi sa raster valjka na štamparsku formu, sama boja mora da bude tečne konzistencije i da se odlikuje niskim viskozitetom, koji se kreće od 15 - 17 mPas za procesne boje i 17 - 20 mPas za spot boje. pH vrednost boje u toku procesa štampe se održava između 8 i 9. Pored toga, grafička boja mora da ima visok sadržaj rastvarača i nisku koncentraciju pigmenta. Izuzetak su boje koje se suše UV zračenjem, jer isključuju upotrebu bilo kakvih rastvarača. Osnova za njihovu proizvodnju su veziva, obično akrilati, koji se pod uticajem UV zračenja pretvaraju u osušeni sloj. U slučaju boja na bazi rastvarača i na bazi vode, sušenje boje na štamparskoj formi je rezultat isparavanja rastvarača, jer što su rastvarači isparljiviji to brže dolazi do sušenja boje (Johansson i dr., 2011).

Sve tri vrste boja mogu da se koriste za štampanje na neapsorbujućim podlogama. U početku su najveću primenu ostvarile boje na bazi rastvarača, jer su zbog niskog površinskog napona vlažile polimerne materijale i obezbeđivale dobro prijanjanje boje na podlogu. Boje na bazi vode karakteriše značajno veći površinski napon od boja na bazi rastvarača, zbog čega je njihova primena za štampanje plastičnih podloga bila otežana. Sa modernizacijom tehnologije i usvajanjem novih sastojaka boja, visokokvalitetni otisci na neapsorbujućim podlogama su zagarantovani. Boje koje se suše UV zračenjem garantuju visok kvalitet štampe, dobru adheziju i obično se koriste za štampanje etiketa i fleksibilnih ambalažnih filmova od polimera ili plastičnih kutija (Izdebska, 2016).

### 2.2.2.1 Boje na bazi vode

Boje na bazi vode se koriste u fleksografskom procesu više od 30 godina. Na samom početku su se uglavnom koristile za štampanje dobro upijajućih papirnih i kartonskih podloga, poput višeslojnog kartona, maramica, tapeta, ambalažnog papira i papirnih kesa. Međutim, razvoj i unapređenje različitih komponenti grafičkih boja je omogućio primenu ovih boja za štampanje polimernih podloga izgrađenih od polietilena, polipropilena ili polietilen tereftalata, ali su na tržištu dostupne i boje koje su dizajnirane za međuslojno štampanje, najčešće za štampanje na laminatu. Osnovne komponente grafičkih boja na bazi vode su pigmenti, veziva u obliku smola i aditivi, koji poboljšavaju adheziju i otpornost na trljanje, solvatacioni agensi (baze i amini) i rastvarači. Osnovni rastvarač je voda, dok su dodatni organski rastvarači, najčešće alkoholi i glikoletri, obično zastupljeni sa manje od 5%. Najčešći pigmenti koji se sreću u vodenim bojama su čisti pigment: Diarilid žuti, Pirazlon oranž, Permanent crveni 2G, Litol rubin 4B, Ftalocijanin zeleni, Lak crveni C, Ultramarin, titanijum(IV)-oksid i gasna čađ. Kao veziva se koriste poliestri, epoksidi, uretani, akrilni polimeri i akrilne emulzije, dok se antipenušavci, fungicidi i površinski aktivne materije i sredstva za adheziju koriste najčešće u vidu aditiva (*Prica i Adamović, 2017*).

Prednost primene boja na bazi vode se ogleda u maloj potrošnji, što je opravdano činjenicom da je koncentracija pigmenta u ovim bojama viša u poređenju od ostalih. Pored toga, boje na bazi vode su slabo zapaljive, lake za manipulaciju, transport i skladištenje, kao i primenu u samom proizvodnom procesu, čime su poboljšani radni uslovi u grafičkoj proizvodnji i industriji boja. Osnovna prednost upotrebe ovih boja se ističe kroz smanjenje količine VOC-ova, otrovnih i opasnih materija koje mogu dospeti u atmosferu i vodotokove. Nedostaci grafičkih boja na bazi vode su ti što su u početku ove boje imale relativno nizak sjaj u poređenju sa bojama na bazi rastvarača i nisku otpornost na habanje, pa je samim tim bilo potrebno više energije za sušenje otiska pri većim brzinama štampe. Ustanovljena je i pojava penušavosti, smanjena otpornost na vodu kao i problemi u kontaktu sa vodom (*Niaounakis, 2015; Tobias, 2015*).

### 2.2.2.2 Boje na bazi rastvarača

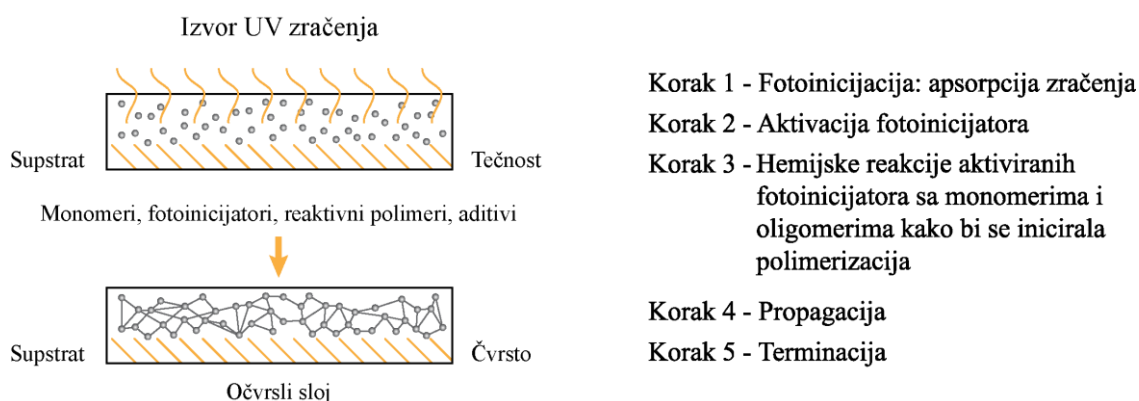
Fleksografske boje na bazi rastvarača, tzv. solventne boje se obično koriste za štampanje fleksibilnih podloga, premaznih papira ili lakog kartona. Postoji nekoliko klasifikacija ove vrste grafičkih boja, ali najčešće se uzimaju u obzir boje sa ograničenom primenom i pigmentne boje, koje čine glavni deo boja na bazi rastvarača. Slično kao i kod boja na bazi vode, u sastav flekso grafičkih boja na bazi rastvarača ulaze: obojene supstance (bojila i/ili pigmenti), veziva (smole), isparljivi rastvarači i aditivi. Najveću upotrebu su ostvarila bazna bojila poput Viktorija plavo, Metil ljubičasto i Rodamin 6G, uz dodatak taniske kiseline i sintetičkog močila. Iste vrste pigmenta su zastupljene kao i kod vodenih boja uz dodatak bentonita i kalcijum-karbonata u vidu punioca. Od veziva se najčešće koriste: nitroceluloza, poliamid, polivinil butiral, polivinil hlorid, akril i poliuretan. U zavisnosti od kombinacije smole, grafičke boje mogu biti proizvedene na osnovu jedne smole u slučaju polivinil butirala, koja ne bi trebalo da se kombinuje sa drugim smolama, jer može izazvati taloženje veziva, ili kao kombinaciju dve smole, na primer: nitroceluloza/poliuretan, nitroceluloza/poliamid, poliuretan/nitroceluloza i akril/nitroceluloza. Pravilan izbor veziva utiče na parametre kao što su sjaj, prijanjanje i otpornost na zavarivanje. Boje na bazi rastvarača sadrže 60 - 80% rastvarača, u koje spadaju sledeće supstance: alkoholi (etanol, n-propil alkohol, izopropil alkohol, n-propil acetat), estri

(etil-acetat), ketoni (aceton, metil etil keton, metil izobutil keton), alifatični i aromatični ugljovodonici (toluen i ksilen) (Prica i Adamović, 2017).

Prednosti primene boja na bazi rastvarača se ogleda najpre u dobroj rastvorljivosti, dobroj otpornosti na vodu, lakom podešavanju viskoznosti kao promenljive osobine koja olakšava štampanje svih vrsta štamparskih podloga, profitabilnoj ceni u odnosu na druge fleksografske boje i nižim troškovima sušenja, čime se ostvaruje pogodnost upotrebe na neupojnim podlogama i dobra adhezija sa plastičnim materijalima pri velikim brzinama štampanja. Međutim, njihov nedostatak je visoka zapaljivost i toksičnost, kao i visok sadržaj lako isparljivih organskih jedinjenja koja isparavaju u atmosferu i štetna su za životnu sredinu. Samim tim one zahtevaju uklanjanje pare rastvarača. Iz toga razloga proizvođači boja prelaze na proizvodnju boja na bazi vodenih rastvarača koje možda daju za nijansu lošije rezultate štampe, ali nisu opasne i štetne po radnu i životnu sredinu (Izdebska, 2016).

### 2.2.2.3 UV sušive boje

Boje koje se suše UV zračenjem predstavljaju najmoderniju vrstu fleksografskih boja. U zavisnosti od načina odigravanje hemijske reakcije razlikuju se dva tipa sušenja boje: radikalski i katjonski tip, gde uprkos različitim mehanizmima očvršćavanja, fiksni slojevi boje imaju slične osobine (slika 6).



**Slika 6.** Mehanizam očvršćavanja UV boje (Pekarovicova i Husovska, 2016)

Tokom radikalskog očvršćavanja polimerizacija tečnog veziva nastaje kao rezultat hemijske lančane reakcije. Ovaj proces počinje sa fotoinicijatorima koji apsorbuju energiju UV zračenja i pod njegovim uticajem se raspadaju. Na taj način se stvaraju dva vrlo reaktivna slobodna radikala. Slobodni radikali zatim reaguju sa monomerima, što dalje dovodi do stvaranja drugih radikala. Kao rezultat reakcije fotopolimerizacije, koja se odvija veoma brzo, formira se očvršli sloj boje. U slučaju katjonskog mehanizma sušenja boje, fotoinicijator proizvodi kiselinu koja, reagujući sa vezivom, započinje proces kombinacije monomera sa makromolekulima, a dalje se lančane reakcije odvijaju slično kao kod radikalskog tipa očvršćavanja. U slučaju radikalskog tipa, sa uklanjanjem izvora zračenja zaustavlja se i proces sušenja boje, dok nasuprot tome, kod katjonskih boja sušenje traje i nakon uklanjanja izvora UV zračenja (Dunn, 2015; Pekarovicova i Husovska, 2016).

Prednost UV boja je njihovo brzo očvršćavanje, što uzrokuje trenutno i potpuno vezivanje boje za podlogu. Najbolji efekti se postižu kada se koristi UV zračenje sa talasnom dužinom manjom od 300 nm. Druga prednost se ogleda u činjenici da se sa manjim nanosom boje ostvaruju isti rezultati obojenja kao u bojama na bazi vodenih rastvarača, a visoko obojenje se postiže uprkos niskom viskozitetu boje čime je omogućeno dobijanje otisaka visokog kvaliteta. Pored toga, postiže se i visok sjaj, kao i izražena otpornost na habanje, tako da ih nije potrebno laminirati da bi se dobila sjajna štampa. Trenutno sušenje boje omogućava momentalnu proveru kvaliteta štampanog proizvoda. Sve ove pogodnosti bile su presudne za probaj UV boja na tržište.

Međutim, nedostatak UV sistema je ubrzano zagrevanje štamparskih mašina, ali i naknadna emisija štetnog gasa ozona. Pored toga, UV boje su nešto skuplje od klasičnih fleksografskih boja, a razlog tome je sadržaj skupih pigmenata. Ono što je takođe važno je njihovo vremenski ograničeno skladištenje. Tokom dugotrajnog skladištenja, monomeri u sastavu boje mogu biti podvrgnuti sporom procesu polimerizacije. Ujedno, važan nedostatak u primeni ovih boja je ustanovljena štetnost njihovih osnovnih komponenata po ljudsko zdravlje, poput veziva ili fotoinicijatora.

U cilju poboljšanja funkcionalnosti ambalažnog materijala, sve veću primenu ostvaruju grafičke boje na bazi nanomaterijala, koje su razvijene zarad postizanja poboljšanih performansi u odnosu na konvencionalne materijale za bojenje ambalažnog materijala. Ove multifunkcionalne boje na bazi nanočestica daju poboljšana mehanička, električna, optička i antimikrobna svojstva, podstičući razvoj inteligentne ambalaže i istovremeno formulišu funkcionalne, održive i pouzdane boje utičući pozitivno na očuvanje životne sredine (Pekarovicova i Husovska, 2016).

### 2.2.3 Ekološki aspekti flekso štampe

U cilju usklađivanja industrijskog razvoja i ekološkog kapaciteta, pristup očuvanju životne sredine zasniva se na uvođenju mera kao deo organizacionog sistema proizvodnje koje se izvode pomoću tzv. najboljih dostupnih tehnika (*eng. Best Available Techniques - BAT*) i zasnivaju se na savremenoj tehnologiji koja garantuje visok stepen održanja životne sredine i ekonomsku efikasnost (Pekarovicova i Husovska, 2016).

Značajan korak u pristupu kontroli generisanja otpada, sa naglaskom na sprečavanje proizvodnje otpada na samom izvoru emisije, ostvaruje integralni pristup zaštiti životne sredine. Ovaj pristup uzima u obzir sveukupne efekte određenih proizvodnih procesa na životnu sredinu, ali ne kao pojedine medijume, poput vazduha, vode ili zemljište, već nastoji da izbegne transport zagađenja iz jednog medijuma u drugi, pri čemu doprinosi očuvanju prirodnih resursa, kao i optimizaciji potrošnje energije u toku proizvodnog procesa. Samim tim se nastoji da se poveća održivost proizvodnog procesa uz poboljšanje performansi i da se poboljša mogućnost recikliranja iskorišćenog materijala (Luković, 2016).

Pitanja zaštite životne sredine u grafičkoj industriji se posmatraju i tretiraju različito u skladu sa lokalnim, nacionalnim i međunarodnim standardima i zakonodavstvom. Raznolikost materijala za štampanje i hemikalija koje se koriste u toku procesa štampanja je veoma velika, te stoga procena njihovog uticaja na životnu sredinu ponekad varira i u velikoj meri zavisi od

iskorišćenja ulaznog materijala, uključujući štamparske forme, podlogu za štampu, grafičke boje, rastvarače, veziva i aditive (Kipphan, 2001).

Jedan od izazova u daljem razvoju fleksografskog štampanja je smanjenje negativnog uticaja na kvalitet životne sredine. Ustanovljeno je da brojni rastvarači, toksične hemikalije u grafičkim bojama, lakovima i sredstvima za čišćenje, kao i konvencionalni načini pripreme štamparskih formi ostvaruju štetan uticaj na životnu sredinu. Glavni izvor isparljivih organskih jedinjenja u toku fleksografskog procesa štampe predstavljaju boje i sredstva za čišćenje, pri čemu se najveći deo emisije VOC-ova pripisuje primeni boja na bazi organskih rastvarača, koje sadrže etilen glikol, glikol etar, toluol, alkil acetat, amid i hlorovane organske rastvarače, ali i organometalne pigmente.

Izlaganje pomenutim jedinjenjima, putem kože ili inhalacijom, u velikoj meri povećava zdravstvene rizike, pri čemu stepen narušenosti ljudskog zdravlja zavisi od stepena toksičnosti hemikalija i stepena izloženosti ljudi štetnim materijama u radnom prostoru. Zdravstveni rizik se najčešće odražava preko oštećenja jetre i bubrega, neželjenih efekata po centralni nervni sistem, pojave alergijskih reakcija na koži, oštećenja gastrointestinalnog i kardiovaskularnog sistema, oštećenja bubrega, jetre i rada enzima, dok je za neka jedinjenja ustanovljeno i potencijalno kancerogeno dejstvo. Pored emisije štetnih supstanci, potrošnja električne energije igra ključnu ulogu prilikom odabira boje za štampu. Istraživanja su pokazala da je emisija gasova staklene bašte, poput ugljen-dioksida (CO<sub>2</sub>), za oko 80% veća prilikom korišćenja boja na bazi rastvarača u odnosu na alternativne vodene i UV boje. Samim tim, u toku proizvodnog procesa može doći i do generisanja neželjenih gasova, azotnih i sumpornih oksida kao i ugljen-monoksida (CO). Novonastali gasovi se emituju u atmosferu gde podležu brojnim fotohemijskim reakcijama, stvarajući ozon, peroksiacil nitrat, aldehide i ketone. Stoga, štampanje bojama na bazi rastvarača zahteva i veću potrošnju energije usled potrebe za prečišćavanjem vazduha u okviru radne jedinice (Tanjga i dr., 2014; Kiurski i dr., 2016b).

Boje na bazi vode sadrže manje od 25% VOC-ova, te se smatraju održivim, ekonomičnim i ekološki prihvatljivijim od boja na bazi rastvarača. Međutim, njihov rizik po zdravlje ljudi je u direktnoj korelaciji sa načinom njihovog sušenja, jer će nakon završenog procesa štampe one početi da se suše na određenim delovima štamparske mašine, što dalje zahteva češće i dodatno čišćenje, te upotrebu sredstava za čišćenje koje sadrže visoku koncentraciju VOC-ova. Uzimajući u obzir činjenicu da je većina rastvarača zapaljiva, posebnu pažnju treba obratiti na tačke paljenja rastvarača koje ne bi trebale da budu ispod 60 °C, što je i navedeno u Bezbedonosnim listama (eng. *Material Safety Data Sheet* - MSDS). Povećanje efikasnosti celokupnog procesa čišćenja i iskorišćenosti štamparske mašine bi se postiglo automatizacijom procesa čišćenja, ili primenom manje štetnih proizvoda poput materija na bazi laktata, ili čišćenjem mlazom uz korišćenje plastičnih zrna ili sitnih čestica suvog leda. Većina sistema uključuje postupak pretpranja, koji koristi korišćeni rastvarač/vodu. Posle svakog ciklusa čišćenja zagađeni rastvarač/voda se vraća nazad u rezervoar i ponovo koristi nekoliko puta. Čist rastvarač/voda se koristi samo za završni postupak pranja (Andrade i dr., 2012).

Bez obzira na visoku ekološku prihvatljivost vodenih boja, one ipak ne smeju da se ispuštaju direktno u kanalizacioni sistem, budući da ih karakteriše veliko organsko opterećenje, jer sadrže pigmente, nosače pigmenta (emulzije ili koloidne disperzije), rastvarače i određene aditive poput voska, sredstava za penušanje, itd. Kumulativni efekat navedenih materija svakako može da



ostvari negativne posledice po životnu sredinu i ljudsko zdravlje, što ove boje čini potencijalno opasnim otpadom.

Boje koja se suše pomoću UV zračenja ne sadrže VOC-ove, a poboljšanje formulacije boja i lakova treba da zadovolji zahteve vezane za očuvanje životne i radne sredine u pogledu isparavanja štetnih supstanci. Tačka paljenja monomera i oligomera UV boja je iznad 100 °C, te se ove boje ne smatraju opasnim otpadom i nisu toksične. Međutim, jedinjenja iz grupe akrilnih poliola i amida koja ulaze u sastav UV boja mogu predstavljati ozbiljnu opasnost po zdravlje ljudi, koji dolaze u kontakt sa njima putem inhalacije ili apsorpcije preko kože. Za razliku od UV boja, boje koje se suše putem snopa elektrona ne sadrže rastvarače ili fotoinicijatore, što ih čini ekološki prihvatljivijim u poređenju sa tradicionalnim ili UV sušivim bojama. Veziva koja se koriste u takvim bojama najčešće su smole sa akrilnim i metakrilnim grupama na polieterskom epoksidu i uretanskoj bazi.

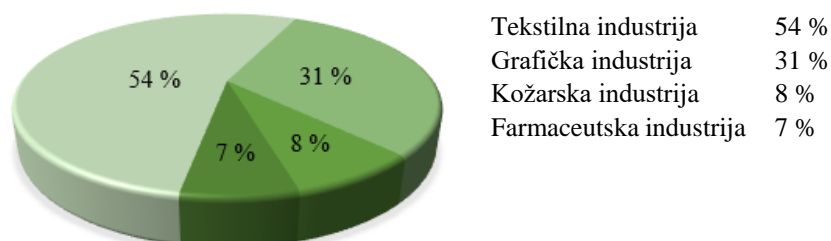
Nijedna od navedenih vrsta grafičkih boja nije superiornija u smislu ekoloških efekata. Sve vrste boja imaju prednosti i nedostatke u pogledu uticaja na životnu sredinu, ljudsko zdravlje i kvalitet štampe na određenim supstratima.

Analiza potrošnje materijala u procesu štampanja pokazala je da su boje koje se suše pomoću UV zračenja zahtevale najmanju količinu materijala, dok štampanje bojama na bazi rastvarača povećava potrošnju materijala četiri puta. Efekat potrošnje energije na životnu sredinu zavisi od ekološke prihvatljivosti proizvoda koji stvara energiju, što znači da čak i efikasan sistem u smislu potrošnje energije može biti štetan za životnu sredinu (*Tobias, 2015*).

Najpogodniji način upravljanja i prevencije zagađenja je minimiziranje potrošnje vode, što rezultuje smanjenjem troškova, ali i količine nastalih otpadnih voda. Proces prečišćavanja otpadnih voda se zasniva na odabiru odgovarajuće fizičke, hemijske ili biološke metode, a izbor metode prečišćavanja industrijskih otpadnih voda zavisi od kvaliteta i količine procesne otpadne vode.

### 2.3 UTICAJ OTPADNIH VODA GRAFIČKE INDUSTRIJE NA ŽIVOTNU SREDINU

Uz tekstilnu industriju, grafička industrije je jedan od najvećih potrošača sintetičkih boja (slika 7) što u velikoj meri dovodi do opterećenja žvotne sredine usled oslobađanja znatne količine obojenih efluenata u vodna tela. Procenjuje se da se oko 15% sintetičkih boja gubi tokom procesa štampe i kao nebiodegradabilne supstance ispuštaju u prirodne vodotokove u vidu otpadnih voda (Karimifard i Moghaddam, 2018; Katheresan i dr., 2018).



*Slika 7. Zastupljenost sintetičkih boja u pojedinim industrijama (Katheresan i dr., 2018)*

Otpadne vode koje se generišu nakon procesa štampe obogaćene su, pored bojama i brojnim rastvaračima, dioksinima, dibenzofuranima, pesticidima, polihlorovanim bifenilima, kiselinama, bazama, teškim metalima, surfaktantima, aditivima, visoko hazardnim i toksičnim supstancama (Natarajan i dr., 2018). Takve otpadne vode se karakterišu visokom pH vrednošću i temperaturom, velikom provodljivošću, visokim sadržajem suspendovanih materija, visokim sadržajem ukupnog organskog ugljenika (eng. *total organic carbon* - TOC), visokim vrednostima hemijske potrošnje kiseonika (HPK), niskim vrednostima biološke potrošnje kiseonika (BPK), te niskim odnosom BPK/HPK koji ukazuje na visok sadržaj nebiodegradabilne organske materije u otpadnoj vodi (Tung i dr., 2013; Natarajan i dr., 2018; Zhu i dr., 2018b). Fizičko-hemijski parametri otpadne vode iz grafičke industrije su prikazani u tabeli 2.

*Tabela 2. Karakteristike otpadne vode iz grafičke industrije (Tung i dr., 2013)*

Parametar	Vrednost
<b>pH</b>	7 - 9
<b>Temperatura (°C)</b>	24 - 32
<b>Električna provodljivost (µS/cm)</b>	400 - 1200
<b>Mutnoća (NTU)</b>	20 - 100
<b>Ukupni organski ugljenik (mg/l)</b>	28000 - 30000
<b>Ukupni fosfor (mg/l)</b>	10 - 50
<b>Hemijska potrošnja kiseonika (mg/l)</b>	150 - 12000
<b>Biološka potrošnja kiseonika (mg/l)</b>	80 - 6000
<b>Ukupne suspendovane materije (mg/l)</b>	20 - 8000
<b>Ukupne rastvorene materije (mg/l)</b>	2900 - 3100
<b>Hloridi (mg/l)</b>	1000 - 1600
<b>Dodecilbenzen sulfonat (mg/l)</b>	10 - 100

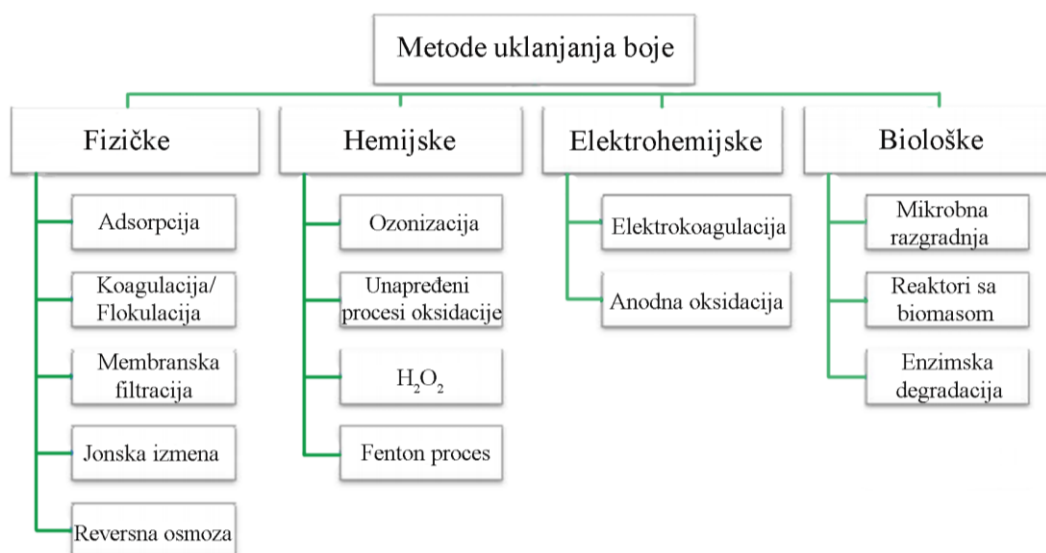
Maksimalne dozvoljene koncentracije pojedinih polutanata u otpadnim vodama grafičke industrije definisane su „Uredbom o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje“ („Sl. glasnik RS“, br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016). Međutim, ovom Uredbom su obuhvaćene samo ofset, sito i duboka tehnika štampe, dok je flekso štampa izuzeta. Pored toga, boje kao grupa organskih polutanata nije uvrštena u sistematizaciju „Graničnih vrednosti emisije na mestu ispuštanja u površinske vode“.

Ukoliko uporedimo solventne boje i boje na bazi vode, svakako da veći ekološki potencijal zavređuju vodene boje, budući da je njihovim uvođenjem smanjena emisija isparljivih organskih jedinjenja u životnu sredinu. Međutim, njihova upotreba i uklanjanje iz otpadne vode takođe predstavlja izazov, s obzirom na to da pomenute boje ostaju rastvorene u vodi u vidu koloidnih čestica, koje u svojoj strukturi sadrže hidrofilne ostatke manje od 5  $\mu\text{m}$  stabilizovane elektrosternim mehanizmima preko jonizovanog veziva, te na taj način onemogućavaju laku regeneraciju otpadne vode (Ma i Xia, 2009; Balea i dr., 2017).

Prisustvo organskih boja u vodenoj sredini predstavlja ozbiljan globalni problem budući da sa sobom nosi brojne posledice po celokupan ekosistem (Bulgariu i dr., 2019). Obojene otpadne vode su bogate visokomolekularnim aromatičnim jedinjenjima, koje u svojoj strukturi pretežno sadrže azo grupe u vidu hromofora, koje otežavaju primenu konvencionalnih bioloških tretmana u cilju njihovog uklanjanja (Xu i dr., 2018b; Collivignarelli i dr., 2019). Čak i ako su zastupljene u malim koncentracijama, (< 1 ppm) boje su veoma vidljive i u velikoj meri utiču na estetske osobine i transparentnost vodnih tela budući da imaju manju gustinu od vode, a ujedno mogu da utiču i na apsorpciju i rastvorljivost atmosferskih gasova ( $\text{CO}_2$  i  $\text{O}_2$ ) u vodi (Dojčinović, 2011; Natarajan i dr., 2018). Usled toga, boje imaju sposobnost da apsorbuju i reflektuju sunčevu svetlost, te na taj način ograničavaju oksigenciju vodenih površina ometajući rast vodenih vrsta, sprečavajući vršenje fotosinteze i smanjujući biološku aktivnost vodenih organizama (Karimifard i Moghaddam, 2018; Bulgariu i dr., 2019). Time se sav dostupan kiseonik troši na proces degradacione oksidacije prisutnih organskih supstanci, pa ovakva sredina vrlo brzo postaje anaerobna (Dojčinović, 2011). Pored toga, tokom degradacije boja i njihovih intermedijera može doći do formiranja nusprodukata sa izraženim kancerogenim potencijalom i mutagenom aktivnošću koji ostvaruju akutne i hronične efekte po žive organizme u zavisnosti od njihove koncentracije i dužine izlaganja (Natarajan i dr., 2018). Tako su kod ljudi, koji su putem inhalacije preko digestivnog trakta ili putem kože došli u kontakt sa bojama, ustanovljeni poremećaji centralnog nervnog sistema, alergijske reakcije, nekroza tkiva, infekcija kože i očiju, imunosupresija. Tipična je methemoglobinemija ustanovljena kod ljudi koji su u velikoj meri bili izloženi dejstvu azo boja obogaćenih nečistoćama u vidu aromatičnih amina. U tom slučaju amini u hemoglobinu oksiduju  $\text{Fe}^{2+}$  u  $\text{Fe}^{3+}$  i taj oblik hemoglobina ne može da prenosi kiseonik (Dojčinović, 2011; Collivignarelli i dr., 2019). Poštujući stalni rast i razvoj industrije boja i grafičke industrije, dodatna pažnja se mora usmeriti i na razvoj i primenu pristupačnih i efikasnih metoda za uklanjanje boja iz efluenata, ali i na saniranje toksičnosti potencijalno formiranih nusprodukata reakcije (Xu i dr., 2018b).

## 2.4 TRETMANI OTPADNIH VODA

Brojna istraživanja su sprovedena na polju problematike tretmana otpadnih voda sa ciljem uklanjanja molekula boje. Istraživači nalažu da bi idealna metoda trebala da obezbedi efikasno uklanjanje velike količine boja u kratkom vremenskom periodu bez stvaranja sekundarnog zagađenja, pri čemu bi tretirana otpadna voda mogla ponovo da se koristi (Yagub i dr., 2014; De Gisi i dr., 2016; Galiano i dr., 2018; Maučec i dr., 2018; Li i dr., 2019; Wang i dr., 2019b). Razlika se svakako mora napraviti u pogledu definisanja termina obezbojavanja tretirane otpadne vode i degradacije molekula boje. Obezbojavanje podrazumeva gubitak boje u vidu smanjenja njene početne koncentracije, pri čemu tako tretirana voda može i dalje da bude bogata organskom materijom. Ukoliko sam proces uklanjanja boje prati i smanjenje HPK i TOC, onda je reč o fenomenu degradacije boje (Collivignarelli i dr., 2015; Massoudinejad i dr., 2015). Sprovedene studije ukazuju na činjenicu da ne postoji jedinstveni metod koji se primenjuje na sve vrste obojenih efluenata, te se u obzir moraju uzeti kako vrsta industrije koja generiše otpadnu vodu, tako i izražena varijabilnost prirode organske boje. Na slici 8 su prikazane odabrane metode uklanjanja boje koje se klasifikuju na biološke, fizičke, hemijske i elektrohemijske (Collivignarelli i dr., 2019).



**Slika 8.** Odabrane metode uklanjanja boja (Collivignarelli i dr., 2019)

Biološki tretmani podrazumevaju aerobnu i anaerobnu mikrobnu razgradnju, kombinaciju ova dva procesa, ali i upotrebu čistih enzima (Fazal i dr., 2018; Gu i dr., 2018; Katheresan i dr., 2018; Xiao i dr., 2018; Streit i dr., 2019). Visoka efikasnost bioloških tretmana u pogledu smanjenja koncentracije boje do 90% i HPK do 80% praćena je prednostima poput smanjene potrošnje energije i niskih troškova izvođenja tretmana (Zhu i dr., 2018b). Autori Qiu i dr. (2013) su efikasno tretirali otpadnu vodu poreklom iz grafičke i tekstilne industrije primenom aerobnog aktivnog mulja, ali uz nedostatke performansi procesa poput zaostajanja određene količine mulja i formiranja pene. Ujedno, anaerobni procesi postaju privlačni za prevazilaženje ključnih nedostataka aerobnih tretmana, koji se odlikuju poboljšanom stabilnošću sistema, proizvodnjom biogasa, ograničenom potrošnjom energije i povećanom efikasnošću samog procesa (Li i dr., 2018b). Najveći značaj u poslednjih nekoliko godina stekla je primena biokatalizatora u formi

enzima kao jeftinih, efikasnih i selektivnih bioloških supstanci u tečnom obliku. Prednost njihove primene se ogleda u dostupnosti, ekološkoj i netoksičnoj prirodi, izraženoj funkcionalnosti u širokom opsegu pH vrednosti i pri niskim temperaturama, kao i u mogućnosti ponovne upotrebe (Šekuljica i dr., 2015; Nguyen i dr., 2016). Primena enzima poseduje samo jednu manu, a to je nepouzdana količina materijala u toku sinteze, koja je svakako zanemarljiva u poređenju sa nedostacima drugih konvencionalnih tehnika, a najlakše se prevazilazi odgovarajućim odabirom sirovine za efikasnu ekstrakciju enzima (Katheresan i dr., 2018).

Nedostaci bioloških metoda su dugotrajnost procesa ali i otpornost pojedinih boja na aerobni tretman. Takođe je utvrđeno da u tretiranom efluentu nakon primenjenog anaerobnog tretmana zaostaju pojedina kancerogena jedinjenja poput aromatičnih amina, anilina, fenola i alifatičnih jedinjenja koji imaju tendenciju bioakumulacije, rekalcitracije i inhibicije mikrobne aktivnosti (Natarajan i dr., 2018; Zhu i dr., 2018b). U tabeli 3 su prikazani odabrani biološki tretmani za uklanjanje boja sa navedenim optimalnim procesnim uslovima i postignutim efikasnostima.

**Tabela 3.** Odabrane biološke metode za uklanjanje boje

Metoda	Boja	Optimalni procesni uslovi	Efikasnost procesa (%)	Referenca
<b>Aerobna degradacija</b>	Reactive Red	<sup>a</sup> C <sub>0</sub> = 30 mg/l <sup>b</sup> t = 300 min	89	<i>Gu i dr., 2018</i>
	Reactive Yellow	<sup>b</sup> t = 80 dana (mikroaerofilni uslovi)	Boja = 89 - 100 TOC = 79 - 95	<i>Sarvajith i dr., 2018</i>
<b>Anaerobna degradacija</b>	Reactive Red	<sup>a</sup> C <sub>0</sub> = 100 mg/l <sup>c</sup> ASBRFe = 10 g/l <sup>b</sup> t = 35 dana Bakterije: <i>Paludibacter,</i> <i>Trichococcus</i> i <i>Methanosarcina</i>	100	<i>Wang i dr., 2018a</i>
<b>Aerobno-anaerobna degradacija</b>	Remazol Black 5	<sup>b</sup> t = 23h pH = 4,5 - 7,5	Boja = 85 HPK = 75	<i>Tomei i dr., 2016</i>
<b>Enzimska degradacija</b>	Sulfur Blue 15	<sup>a</sup> C <sub>0</sub> = 200 mg/l <sup>d</sup> GA-CBs = 3,6 g/l pH = 5,6	82	<i>Nguyen i dr., 2016</i>

<sup>a</sup>C<sub>0</sub> = početna koncentracija boje; <sup>b</sup>t = reakciono vreme; <sup>c</sup>ASBRFE = šaržni reaktori za anaerobno sekvencioniranje/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <sup>d</sup>GA-CBs = glutaraldehidna zrna kitosana

Konvencionalne fizičke metode, poput adsorpcije (Boudechiche i dr., 2019), koagulacije/flokulacije (Vijayaraghavan i dr., 2017), jonske izmene (Hassan i Carr, 2018), membranske filtracije, nano filtracije, ultra-filtracije (Yurekli i dr., 2017; Benkhaya i dr., 2019; Tang i dr., 2019) i reverzne osmoze (Wang i dr., 2018c) su najčešće korišćene metode u tretmanu obojenih otpadnih voda (tabela 4).

Tabela 4. Odabrane fizičke metode za uklanjanje boje

Metoda	Boja	Optimalni procesni uslovi	Efikasnost procesa (%)	Referenca
Adsorpcija	Cationic dye BY28	<sup>a</sup> C <sub>0</sub> = 80 mg/l <sup>b</sup> C <sub>AU-ZLS</sub> = 0,7 g/l pH = 8 <sup>c</sup> t = 180 min	99	<i>Boudechiche i dr., 2019</i>
	Indigo Carmine	<sup>b</sup> C <sub>0</sub> = 60 mg/l <sup>d</sup> C <sub>AU</sub> = 1 g/l pH = 2 <sup>c</sup> t = 45 - 90 min Brzina mešanja = 400 rpm	97	<i>Harrache i dr., 2019</i>
Koagulacija/ flokulacija	Reactive Red X-3B	<sup>e</sup> C <sub>MH</sub> = 144 mg/l pH = 12	Boja = 90 TOC = 91	<i>Liu i dr., 2019</i>
	Kongo Red	<sup>b</sup> C <sub>0</sub> = 500 mg/l <sup>f</sup> C <sub>AT</sub> = 5 mg/l pH = 6 <sup>c</sup> t = 30 min	96	<i>Vijayaraghavan i dr., 2017</i>
Jonska izmena	Rodamine B	<sup>a</sup> C <sub>0</sub> = 10 ppm <sup>g</sup> C <sub>JI</sub> = 5 g/L pH = 7 <sup>c</sup> t = 180 min	98	<i>Saruchi i Kumar, 2019</i>
Filtracija	Različite vrste	C <sub>AU</sub> = 2,5 g/l pH = 10 <sup>c</sup> t = 120 min	88	<i>Popuri i dr., 2016</i>
Reversna osmoza	Različite vrste	PbO <sub>2</sub> /Ti elektroda <sup>h</sup> Q <sub>sp</sub> = 13,0 Ah/l <sup>i</sup> J = 10 mA/cm <sup>2</sup> <sup>c</sup> t = 50 min	Boja = 96 HPK = 72	<i>Wang i dr., 2018c</i>

<sup>a</sup>C<sub>0</sub> = početna koncentracija boje; <sup>b</sup>C<sub>AU-ZLS</sub> = koncentracija aktivnog uglja (*Ziziphus lotus*); <sup>c</sup>t = reakciono vreme; <sup>d</sup>C<sub>AU</sub> = koncentracija aktivnog uglja; <sup>e</sup>C<sub>MH</sub> = koncentracija koagulant magnezijum-hidroksida; <sup>f</sup>C<sub>AT</sub> = koncentracija koagulant *Acanthoceros tetragonus*; <sup>g</sup>C<sub>JI</sub> = koncentracija jonskog izmenjivača; <sup>h</sup>Q<sub>sp</sub> = specifičan električni naboj; <sup>i</sup>J = gustina struje

Najveći procenat efikasnosti ustanovljen je primenom adsorpcione metode, koja se pokazala izuzetno efikasnom u pogledu tretmana katjonskih, kiselih, direktnih i reaktivnih boja, primenom različitih adsorbenata, poput aktivnog uglja, glinenih materijala, smola, biopolimera i poljoprivrednog otpada (*Katheresan i dr., 2018; Oussalah i dr., 2019*). Slično metodi enzimske degradacije boja, adsorpcija kao visoko efikasna metoda se može primeniti nekoliko puta, dok se adsorbent ne zasiti ili se ne javi potreba za njegovom regeneracijom ili konačnim odlaganjem u vidu otpada. Budući da su se enzimska degradacija i adsorpcija najviše istakle u okviru bioloških i fizičkih tretmana, u budućnosti bi bilo poželjno razmotriti kombinaciju pomenutih metoda u jedinstveni tretman obojenih otpadnih voda (*Katheresan i dr., 2018*).

Koagulacija/flokulacija se zasniva najčešće na primeni soli aluminijuma i gvožđa (sulfata i hlorida) pri čemu najpre dolazi do destabilizuje koloidne čestice neutralizacijom njihovog naelektrisanja, dok se u toku flokulacije manje čestice grupišu što omogućava njihovo dalje odvajanje tokom završne faze, sedimentacije (Kasperchik i dr., 2012; Rodrigues i dr., 2013; Li i dr., 2016; Verma, 2017; Beluci i dr., 2019). Brojni faktori utiču na efikasnost procesa koagulacije/flokulacije, kao što su vrsta i doza koagulanta/flokulanta, pH sredine, brzina mešanja, reakciono vreme i temperatura, ali dobro optimizovan koagulaciono/flokulacioni proces može u velikoj meri da smanji zamućenost i obojenost otpadne vode, kao i sadržaj organske materije. Grupa autora *Khannous i dr.* (2016) je ukazala na značajnost kombinacije koagulacionog procesa i biosorpcije primenom gljivičnih kultura u tretmanu otpadne vode grafičke industrije, pri čemu je zabeležena efikasnost procesa od 80%.

Najnovija naučna dostignuća su postignuta primenom nanočestica u vidu celuloznih vlakana, čije se glavne prednosti ogledaju u obnovljivoj prirodi, biorazgradivosti, neabrazivnim svojstvima, lakoj manipulaciji, ali i dostupnosti različitih izvora celuloze, pri čemu se osnovna celulozna vlakna kao primarna sirovina tretiraju različitim mehaničkim, hemijskim ili enzimskim tretmanima (Carpenter i dr., 2015; Balea i dr., 2017).

Ipak, i u okviru fizičkih metoda su ustanovljeni određeni nedostaci: nepotpuna degradacija boje, uz njeno prevođenje iz jednog oblika u drugi (iz tečne forme u mulj), pri čemu dolazi do formiranja sekundarnog zagađenja koje zahteva primenu dodatnih tehnika za tretman novonastalog mulja (Natarajan i dr., 2018).

Visoka efikasnost na polju tretmana obojenih efluenata uočena je primenom konvencionalnih i unapređenih hemijskih procesa, uključujući i unapređene procese oksidacije (eng. *advanced oxidation processes* - AOPs). Raznovrsnost AOPs-a u pogledu različitih načina produkcije hidroksil radikala (HO<sup>•</sup>) omogućava istraživačima odabir odgovarajućeg procesa koji odgovara specifičnim potrebama eksperimenta. U tabeli 5 su prikazani odabrani konvencionalni i unapređeni hemijski procesi za uklanjanje boja sa optimalnim procesnim uslovima i postignutim efikasnostima.

Tabela 5. Odabrane hemijske metode za uklanjanje boje

Metoda	Boja	Optimalni procesni uslovi	Efikasnost procesa (%)	Referenca
<b>Elektrohemijska degradacija</b>	Rodamine B	<sup>a</sup> C <sub>0</sub> = 50 mg/l pH = 6,5 T = 25 °C <sup>b</sup> J = 40 mA/cm <sup>2</sup> Anode: Ti/RuO <sub>2</sub> -IrO <sub>2</sub> (DSA) i SnO <sub>2</sub>	Boja = 100 HPK = 62	<i>Baddouh i dr., 2018</i>
<b>Ozonizacija</b>	Methylen Blue	<sup>a</sup> C <sub>0</sub> = 50 mg/l O <sub>3</sub> = 50 mg/l pH = 3,3 - 5,7 <sup>c</sup> t = 90 min T = 25 °C	Boja = 99 HPK = 70	<i>Ogata i dr., 2018</i>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	Acid Blue 29	<sup>a</sup> C <sub>0</sub> = 5 * 10 <sup>-5</sup> M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0,4 M <sup>c</sup> t = 15 min T = 30 °C	90	<i>Salem i dr., 2014</i>
<b>Ultraljubičasto zračenje</b>	Basic Red 18	C <sub>0</sub> = 30 mg/l <sup>d</sup> C <sub>CdSe QD-ZnO</sub> = 0,04 g/l	90	<i>Mahmoodi i dr., 2019</i>
<b>Unapređeni proces oksidacije (O<sub>3</sub> + UV)</b>	Direct Blue 86	<sup>a</sup> C <sub>0</sub> = 100 ppm pH = 11 t = 35 min T = 40 °C	Boja = 98 HPK = 62	<i>Hassan i dr., 2017</i>

<sup>a</sup>C<sub>0</sub> = početna koncentracija boje; <sup>b</sup>J = gustina struje; <sup>c</sup>t = reakciono vreme; <sup>d</sup>C<sub>CdSe QD-ZnO</sub> = kadmijum selenid quantum dot (CdSe QD)-cink oksid (ZnO) nanokompozit

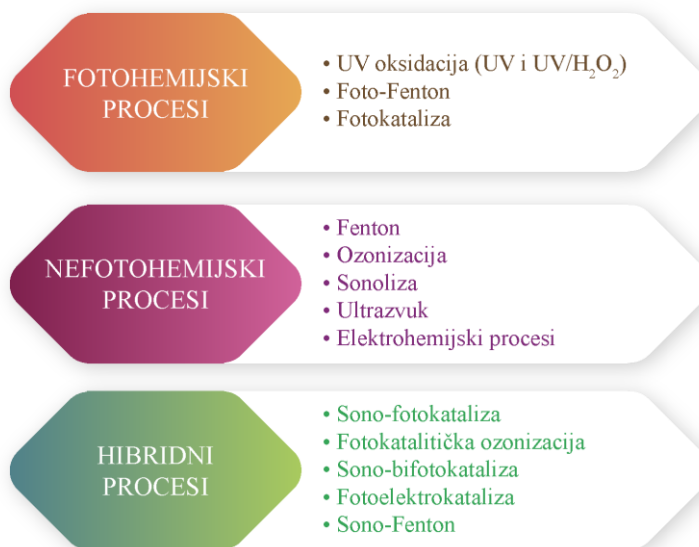
Integracija između hemijskih procesa oksidacije i konvencionalnih ili inovativnih fizičkih i bioloških tretmana doprinosi minimiziranju nedostataka pojedinačnih metoda i povećanoj efikasnosti primenjenog tretmana (*Collivignarelli i dr., 2017*). Tako su autori *Rajabi i dr. (2015)* ustanovili da fotokatalitička oksidacija i adsorbenti na bazi magnetnih nano-čestica ostvaruju visoku efikasnost u uklanjanju boja iz vodenih efluenata. *Ma i Xia (2009)* su primenili Fenton proces u kombinaciji sa koagulacijom u cilju uklanjanja boja na bazi vode iz efluenta poreklom iz grafičke industrije, dok su *Tung i dr. (2013)* predložili titanijum dioksid kao optimalni materijal za izvođenje procesa elektrooksidacije. Elektrohemijski procesi, koji omogućavaju visoku efikasnost bez velike upotrebe oksidacionih agenasa mogu biti validna alternativa, čak i ako su još u fazi proučavanja, pri čemu su poslednjih godina pojedini istraživači akcenat stavili na primenu kombinovanih bioelektrohemijskih tretmana (*Moreira i dr., 2017; Duan, 2018; Gokkus i dr., 2018*).



### 2.4.1 Unapređeni procesi oksidacije (AOPs)

Unapređeni procesi oksidacije prvi put su uvedeni 80-ih godina od strane autora Glaze i Kang (Glaze i dr., 1987; Glaze i Kang, 1988) u okviru tretmana vode za piće, pri čemu je njihova studija proširena i na polju tretmana otpadnih voda (Karimifard i Moghaddam., 2018; Martinez-Lopez i dr., 2019). Među tretmanima vode koji su do sada korišćeni, AOPs poseduju izražen potencijal za tretiranje širokog spektra kontaminata u otpadnim industrijskim vodama, koji se odlikuju visokom hemijskom stabilnošću i niskom biodegradabilnošću, poput boja, rastvarača, pesticida, antibiotika, herbicida, insekticida i endokrinih disruptora (Krishnan i dr., 2017; Sharma i dr., 2018).

AOPs koji se najčešće koriste u tretmanu otpadne vode su ozonizacija, fotokataliza, elektrohemijska oksidacija, Fenton i Fenton-slični procesi. Generalno se klasifikacija unapređenih procesa oksidacije može izvršiti na: fotohemijske procese, nefotohemijske procese i hibridne procese, prikazane na slici 9 (Kanakaraju i dr., 2018). U ovoj doktorskoj disertaciji primenjen je homogen ( $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ), heterogen ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) i Fenton-sličan proces ( $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), pri čemu je definisanje procesa izvršeno na osnovu homogenosti/heterogenosti reakcionog medijuma. U slučaju homogenog Fenton procesa u rastvor sintetičke boje i realan efluent dodat je Fenton katalizator u tečnom agregatnom stanju ( $\text{FeSO}_4$ ), dok je u okviru heterogenog Fenton procesa korišćen katalizator čvrstog agregatnog stanja ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ). Suspenzija nZVI je korišćena kao katalizator u Fenton-sličnom sistemu.



**Slika 9.** Vrste AOPs tretmana (Kanakaraju i dr., 2018)

Unapređeni procesi oksidacije se baziraju na *in-situ* proizvodnji visoko reaktivnih oksidanasa, koji imaju sposobnost degradacije teško biodegradabilnih jedinjenja i prevođenja organskih kontaminanata do manje toksičnih vrsta, a u idealnim uslovima obezbeđuju potpunu mineralizaciju i degradaciju organskih komponenti do CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i neorganskih soli. Međutim, postizanje takvog ishoda reakcije istraživačima predstavlja izazov budući da se organska jedinjenja odlikuju velikom molekulskom masom i strukturalnom kompleksnošću (Karimifard i Moghaddam, 2018; Pavithra i dr., 2019). Među brojnim oksidacionim agensima (tabela 6),

hidroksil radikal, kao najjače oksidaciono sredstvo odmah nakon fluora, svrstava se među najčešće primenjivane oksidanse u okviru AOPs procesa. Odlikuje se visokom reaktivnošću, neselektivnošću, lakim generisanjem, izraženom kontrolom brzine odigravanja hemijske reakcije, elektrofilnim ponašanjem i kratkim životnim vekom, što omogućava brzu i potpunu degradaciju zagađujućih supstanci u vodi.

**Tabela 6.** Redoks potencijal tipičnih oksidacionih agenasa (Karimifard i Moghaddam, 2018)

Oksidacioni agens	Redoks potencijal (V)
Fluor (F)	2,87
Hidroksil radikal (HO <sup>•</sup> )	2,80
Sulfatni slobodni radikal (SO <sub>4</sub> <sup>•-</sup> )	2,50
Ozon (O <sub>3</sub> )	2,07
Persulfatni anjon (S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> )	2,05
Vodonik-peroksid (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	1,77
Hipohlorit (ClO <sup>-</sup> )	1,63
Permanganat (MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	1,51
Hlor (Cl <sub>2</sub> )	1,36
Kiseonik (O <sub>2</sub> )	1,23

Reakcije hidroksil radikala sa organskim zagađujućim supstancama se odvijaju na tri načina (Nidheesh i dr., 2018):

- transferom elektrona – redoks reakcija (jednačina 1);
- apstrakcijom vodonikovog atoma iz C-H, N-H ili OH grupe - dehidrogenacija (jednačina 2);
- elektrofilnom adicijom – hidroksilacija organskih jedinjenja koja u svojoj strukturi sadrže aromatični prsten ili višestruke ugljenične veze (jednačina 3)



gde su RX i PhX alifatični i aromatični halogenidi, respektivno.

U navedenim reakcijama generišu se organski radikali i započinje odvijanje radikalskih lančanih reakcija u interakciji sa kiseonikom (praćeno formiranjem peroksil radikala), pri čemu formirani reakcioni intermedijeri podležu daljim oksidacionim reakcijama sa generisanim oksidacionim radikalima (HO<sup>•</sup>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sve do potpune mineralizacije organskih polutanata (Nidheesh i dr., 2018).

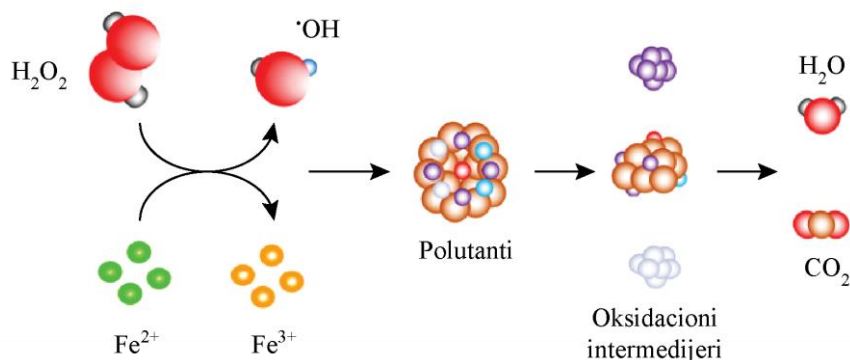
Usled parcijalne dekompozicije nebiodegradabilnih organskih supstanci tokom AOPs procesa može doći do formiranja brojnih biodegradabilnih intermedijera. Iz tog razloga primena AOPs-a u vidu predtretmana praćena nekim fizičkim ili biološkim tretmanom predstavlja ekonomski isplativ tretman koji će rezultovati visokom efikasnošću degradacije organske komponente (Kang i dr., 2019).

## 2.5 FENTON PROCES

### 2.5.1 Mehanizam odigravanja Fenton procesa

Fentonova reakcija je prvi put ustanovljena 1894. godine od strane naučnika H. J. H. Fentona (eng. *Henry John Horstman Fenton*) koji je izvršio parcijalnu oksidaciju vinske kiseline do dihidroksi maleinske kiseline u prisustvu jona  $Fe^{2+}$  i vodonik-peroksida (*Saleh i Taufik, 2019*). Od tada se Fentonova reakcija uspešno primenjuje u tretmanu otpadnih voda obogaćenih različitim organskim kontaminantima, obuhvatajući reakcije epoksidacije, hidroksilacije, dehidrogenacije i oksigenacije u prisustvu Fenton reagensa (*Vorontsov, 2019*).

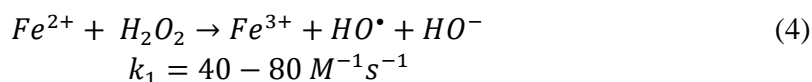
Tradicionalno prihvaćen Fentonov mehanizam prikazan je na slici 10 i predstavljen jednačinama 4 - 12 (*Babuponnusami i Muthukumar, 2014; Ertugay i Acar, 2017; Belalcazar-Saldarriaga i dr., 2018; Cetinkaya i dr., 2018*).



**Slika 10.** Šema reakcionog mehanizma Fenton procesa (*Zhang i Zhou., 2019*)

Fenton proces se zasniva na katalitičkoj dekompoziciji vodonik-peroksida u prisustvu jona gvožđa, pri čemu nastaju aktivne kiseonične vrste, hidroksil radikali koji oksiduju organska jedinjenja, i u idealnom slučaju dovode do potpune mineralizacije organskih kontaminanata (*Fernandes i dr., 2018*). Generalno se sve reakcije Fenton procesa mogu posmatrati kroz reakcije inicijacije, propagacije i terminacije (*Bello i dr., 2019*), pri čemu se ove reakcije odigravaju u nekoliko faza (*Vorontsov, 2019*):

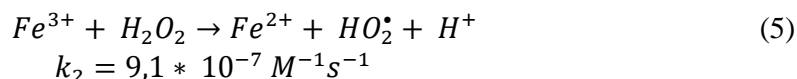
- i. generisanje visoko reaktivnih kiseoničnih vrsta koje iniciraju reakciju oksidacije;
- ii. transformacija visoko reaktivnih kiseoničnih vrsta;
- iii. interakcija kiseoničnih vrsta sa organskim zagađujućim supstancama;
- iv. eliminacija visokoreaktivnih kiseoničnih vrsta iz sistema.



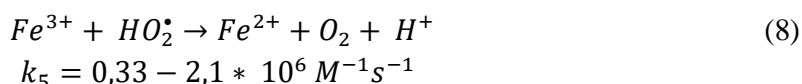
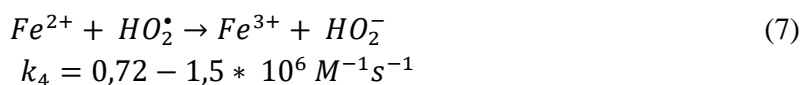
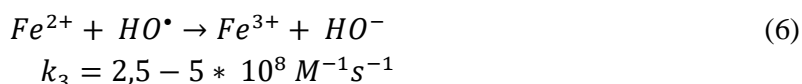
Iako se reakcija 4 smatra srcem Fenton procesa i preostale reakcije se moraju uzeti u obzir kako bi se razumeo celokupan mehanizam.

Nastali joni  $Fe^{3+}$  se redukuju u prisustvu viška vodonik-peroksida, usled čega dolazi do ponovnog formiranja  $Fe^{2+}$  jona i hidroperoksil radikala,  $HO_2\cdot$  (jednačina 5). Druga faza, u kojoj

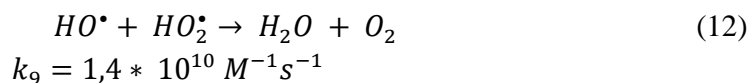
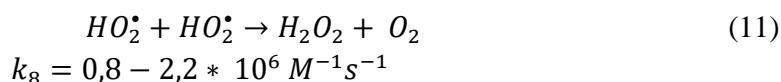
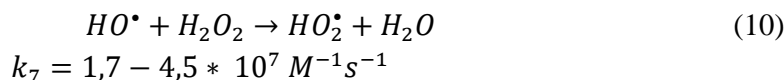
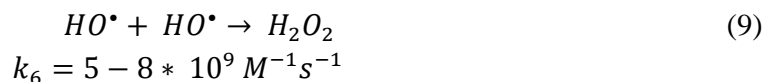
se vrši regeneracija jona  $Fe^{2+}$  u cikličnom mehanizmu, je znatno sporija od prve faze. Iako manje osjetljivi od hidroksil radikala, i hidroperoksil radikali uspješno učestvuju u reakcijama oksidacije organskih polutanata. U prikazanim reakcijama joni gvožđa ostvaruju katalitičku funkciju, dok se vodonik-peroksid kontinuirano troši zarad generisanja hidroksilnih radikala.



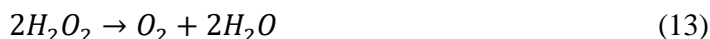
Složeni Fenton mehanizam je praćen reakcijama (6 - 12):



Jednačine (5 - 8) predstavljaju stupnjeve koji ograničavaju brzinu odigravanja hemijskih reakcija u Fenton procesu pošto se vodonik-peroksid troši, a katalizator obnavlja iz divalentnih i trivalentnih jona gvožđa putem navedenih reakcija. Jednačine (9 - 12) predstavljaju reakcije u kojima učestvuje hidroperoksil radikal:



Dalje se dekompozicija vodonik-peroksida odvija u prisustvu organskog molekula koji se oksiduje na molekularni kiseonik i vodu, prema jednačini (13):



Na osnovu prikazanih reakcija zaključuje se da je Fentonov proces složen mehanizam. Generisanje hidroksil radikala se odvija putem reakcije inicijacije (jednačina 4). Ipak, hidroksil radikali se troše u reakcijama sa jonima gvožđa (jednačina 6), vodonik-peroksidom (jednačina 10), hidroperoksil radikalom (jednačina 12) ili u autokatalitičkoj reakciji dovode do formiranja vodonik-peroksida (jednačina 9). Stoga se može zaključiti da vodonik-peroksid pospešuje generisanje hidroksil radikala (jednačina 4) ali i njegovo trošenje (jednačina 10)

(*Babuponnusami i Muthukumar, 2014*). Ujedno i sami hidroksil radikali mogu prekinuti reakciju transformacijom fero jona u feri jone bez daljeg formiranja dodatnih hidroksil radikala (jednačina 6) (*Peralta-Hernandez i dr., 2018; Collivignareli i dr., 2019*).

Na osnovu do sada sprovedenih istraživanja, upotreba  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  u tretmanu otpadnih voda je rezultirala efikasnom degradacijom zagađujućih supstanci usled sledećih činjenica (*Giray i dr., 2018; Collivignareli i dr., 2019*): gvožđe i vodonik-peroksid su komercijalno dostupne sirovine, lake za upotrebu, termalno stabilne, sa izraženom rastvorljivošću u vodi, ne proizvode toksične nusproizvode, a ujedno su i netoksični po životnu sredinu pri niskim koncentracijama.

U literaturi se sreće veliki broj radova koji su potvrdili primenu Fenton procesa u tretmanu različitih otpadnih tokova tekstilne industrije (*Ertugay i Acar, 2017; Fernandes i dr., 2018*), farmaceutske industrije (*Bokare i Choi., 2014; Perez i dr., 2017; Changotra i dr., 2019*), ali je Fentonova oksidacija takođe predložena i kao ekološki sigurna opcija za kondicioniranje i tretman mulja (*Yu i dr., 2016*). Međutim, kao što se vidi iz konstanti reakcija (7) i (8), joni gvožđa se troše mnogo brže nego što se generišu, što doprinosi formiranju određenih količina feri-hidroksida u vidu mulja. Usled neophodnosti sanacije nastalog mulja troškovi Fenton procesa mogu da budu u znatnom porastu.

Do sada su objavljeni brojni radovi koji prate razvoj Fenton procesa na polju tretmana otpadnih voda, a obuhvataju kako klasičan homogen i heterogen Fenton proces tako i modifikovane procese, poput foto-Fentona (*Cheng i dr., 2019*), sono-Fentona (*Xu i dr., 2014*), fluidizovanog Fentona (*Anotai i dr., 2018*), elektro-Fentona (*Bruguera-Casamada i dr., 2019*), ali i kombinacije komercijalnog Fentona sa drugim unapređenim procesima oksidacije (*Oturan i Aron, 2014*). Autori *Wang i dr. (2016b)* su dali pregled tretmana Fenton-sličnih procesa, pri čemu su se fokusirali na procesne parametre, primenjene katalizatore i procenu troškova. *Poza-Noguerias i dr. (2018)* su prateći savremene trendove prikazali napredak u okviru elektro-Fenton procesa sa naglaskom na upotrebu heterogenih katalizatora poput pirita, magnetita i goetita, zatim uticaj procesnih uslova poput pH vrednosti, koncentracije vodonik-peroksida i katalizatora, mehanizme odigravanja lančanih reakcije i konkretnu primenu tretmana u obradi otpadne vode. Ujedno je ustanovljena povećana efikasnost Fenton procesa usled izražene aktivnosti heterogenih katalizatora pri širokom opsegu pH vrednosti. *Ganiyu i dr. (2018)* su razmatrali principe i primenu elektro-Fenton procesa uz osvrt na tipove katalizatora i funkcionalne katodne materijale, kao i na mehanizam katalitičke aktivacije vodonik-peroksida. *Munoz i dr. (2015)* su dali pregled heterogenih katalizatora na bazi magnetita, a ujedno su diskutovali o svojstvima magnetnih nanočestica, njihovoj ekonomičnosti, mogućoj agregaciji i deaktivaciji usled ispiranja. Slično njima, autori *Zou i dr. (2016)* su istakli važnost primene čestica nano nula valentnog gvožđa (eng. *nano zero valent iron - nZVI*) kao efikasnog Fenton katalizatora za uklanjanje jona teških metala, naglašavajući mehanizme interakcije. Uklanjanje antibiotika iz vode je opisano u radu autora *Mirzaei i dr. (2017)* primenom sinergističkog efekta homogenog i heterogenog Fenton procesa, pri čemu je diskusija usmerena ka mehanizmima odigravanja procesa, procesnim uslovima, testovima toksičnosti i primeni tretmana u velikim razmerama. Brojni radovi su objavljeni i na temu homogenog Fenton procesa pri neutralnoj pH vrednosti uz primenu helatnih agenasa (*Clarizia i dr., 2017; Zhang i Zhou, 2019*) gde je diskutovano o biodegradaciji i toksičnosti formiranih intermedijera i krajnjih proizvoda, o kriterijumima za izbor helatnih agenasa, redoks potencijalu i stabilnosti nagrađenih kompleksa gvožđa. Uočena je toksičnost određenih organskih helatnih agenasa i njihov potencijalni doprinos ukupnom organskom ugljeniku. Citirani pregledni radovi su prikazali osnove

Fentonove oksidacije i srodnih procesa, ali fokus na glavna ograničenja i mogućnosti prevazilaženja ovih nedostataka nisu predstavljeni.

## 2.5.2 Uticaj procesnih uslova na odigravanje Fenton procesa

U cilju razvijanja visoko efikasne metode za tretman otpadnih voda i uklanjanje kontaminanata organskog porekla, optimizacija Fenton procesa je ključni korak svakog dizajna eksperimenta. Primarni procesni uslovi, kao što su koncentracija Fenton reagensa ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ), pH vrednost, koncentracija organskog kontaminanta, priroda tretiranog matriksa, reakciono vreme i temperatura su opširno proučavani kako bi se utvrdili najznačajniji faktori koji doprinose poboljšanom odvijanju tretmana (*Bello i dr., 2019; Zhang i Zhou, 2019*).

### 2.5.2.1 Koncentracija i vrsta katalizatora

Budući da se različiti Fenton procesi baziraju na sličnom reakcionom mehanizmu koji podrazumeva generisanje hidroksil radikala u reakciji  $\text{Fe}^{2+}$  i vodonik-peroksida, ključni parametar za odvijanje ovog tretmana je koncentracija katalizatora. U brojnim radovima je utvrđena korelacija između doze katalizatora i efikasnosti razgradnje organskih kontaminanata, koja podrazumeva povećanu efikasnost usled brže katalitičke razgradnje vodonik-peroksida (*Wang i dr., 2014c; Li i dr., 2018a*). Međutim, višak  $\text{Fe}^{2+}$  jona može dovesti kako do uklanjanja hidroksil radikala, tako i do proizvodnje mulja, što dodatno otežava performanse procesa i povećava operativne troškove (jednačina 6).

Kod Fenton-sličnih procesa ustanovljena je optimalna doza katalizatora 1-10 g/l koja omogućava postizanje 88% efikasnosti procesa. Kod homogenog Fenton procesa pri obradi sintetičkog model rastvora neophodna koncentracija katalizatora je 20-60 mg/l, a u slučaju realnog eflueta 200 - 500 mg/l. Heterogen Fenton proces podržan odabranim fizičkim tretmanom zahteva manju dozu čvrstog katalizatora: 0,1 - 5 g/l, doprinoseći 80% efikasnosti procesa (*Wang i dr., 2016a*). Pored toga, vrsta i struktura katalizatora mogu značajno da utiču na efikasnost heterogenog Fenton procesa. Prilikom tretmana otpadnih voda iz farmaceutske industrije uočena je veća efikasnost uklanjanja TOC-a primenom nano-magnetita u odnosu na njegovu submikronsku strukturu (*Velichkova i dr., 2013*). Nanostruktura katalizatora obezbeđuje veću specifičnu površinu i veći broj raspoloživih aktivnih mesta koja razlažu vodonik-peroksid, samim tim proizvodeći veću koncentraciju izluženog gvožđa, što dalje pospešuje odigravanje celokupnog Fenton procesa. Autori *Fernandes i dr. (2018)* su ispitivali uklanjanje azo boje Disperse Red 343 primenom Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) i Fenton-sličnog ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) procesa, a ceo eksperiment je praćen *Box-Behnken* statističkom obradom podataka u cilju njegove optimizacije. Rezultati su ukazali na potpunu degradaciju boje u oba procesa pri optimalnim dozama katalizatora od 0,33 i 0,25 mmol/l za Fenton i Fenton-sličan proces, respektivno. Koncentracija katalizatora je ostvarila pozitivan linearni efekat na degradaciju boje u oba sistema sa 95% značajnosti. Ipak, sa povećanjem doze katalizatora izražen je efekat hvatača  $\text{OH}^-$  jona, što je dovelo do blagog smanjenja degradacije boje.

U heterogenom Fenton procesu troškovi proizvodnje čvrstog katalizatora predstavljaju ograničavajući parametar u primenjenom tretmanu, dok bi u homogenom procesu prekomerna koncentracija jona gvožđa rezultirala stvaranjem velike količine mulja. Pored toga, izluživanje gvožđa bi se moralo kontrolisati kako koncentracija metala u efluentu ne bi premašila propisane standarde, te se javila potreba za naknadnom obradom eflueta. Stoga se preporučuje recikliranje

čvrstih katalizatora, ukoliko njegova stabilnost i stepen iskorišćenosti to dozvoljavaju. Grupa autora *Yang i dr.* (2014) je ustanovila da katalizator NdFeB podržan aktivnim ugljem ostaje stabilan tokom pet ciklusa, odnosno da brzina uklanjanja organskog kontaminanta ostaje ista čak i pri sprovođenju pet uzastopnih tretmana sa istim katalizatorom. Optimalna doza katalizatora je iznosila 10 g/l, pri čemu je postignuta efikasnost uklanjanja azo boje Methyl Orange od 97%.

#### 2.5.2.2 Koncentracija vodonik-peroksida

Koncentracija vodonik-peroksida je od suštinskog značaja u procesu degradacije organskih kontaminanata, budući da vodonik-peroksid određuje potencijal formiranja hidroksil radikala u Fenton procesu. Nedovoljna koncentracija vodonik-peroksida će rezultirati smanjenjem efikasnosti tretmana usled smanjenog potencijala formiranja reaktivnih hidroksil radikala (*Wang i dr.*, 2016a). Povećanjem koncentracije vodonik-peroksida raste i tendencija generisanja hidroksil radikala (*Li i dr.*, 2018a), ali višak vodonik-peroksida može dovesti do konverzije hidroksil radikala u manje reaktivan hidroperoksil radikal koji se odlikuje nižim oksidacionim potencijalom, kao što je prikazano u jednačini (10) (*Borras i dr.*, 2010; *Hu i dr.*, 2018). Ujedno, visoke koncentracije vodonik-peroksida smanjuju efikasnost uklanjanja HPK, a nerazgrađeni vodonik-peroksid se mora ukloniti iz tretiranog efluenta pre ispuštanja u vodna tela zbog svojih potencijalnih toksičnih efekata (*Bautista i dr.*, 2010). Usled navedene sposobnosti vodonik-peroksida za hvatanje hidroksil radikala (jednačina 10) i autodekompozicije do H<sub>2</sub>O i O<sub>2</sub> (jednačina 13), optimalna koncentracija ovog reagensa mora biti ustanovljena.

Navedene tvrdnje su eksperimentalno potvrđene u radu autora *Sohrabi i dr.* (2016) koji su pratili efikasnost degradacije azo boje Carmoisine u Fenton procesu. Optimalna doza vodonik-peroksida od 0,15 mmol doprinela je postizanju efikasnosti procesa od 93%. Povećanje koncentracije vodonik-peroksida na samom početku odvijanja procesa je izazvalo bolju degradaciju boje, dok se pri višim dozama vodonik-peroksid poneo kao hvatač radikala, te izazvao formiranje hidroperoksilradikala, što je doprinelo smanjenju efikasnosti procesa degradacije. U pojedinim radovima je istaknuta činjenica da je postepeno dodavanje vodonik-peroksida u reakcioni sistem dobar način za poboljšanje efikasnosti tretmana otpadne vode. Autori *Zhang i dr.* (2012) su tretirali otpadnu vodu obogaćenu p-nitrofenolom primenom Fenton-sličnog procesa i ustanovili povećanje efikasnosti i za 16% usled umerene distribucije vodonik-peroksida. Postepeno dodavanje vodonik-peroksida može da inhibira odigravanje reakcija hvatanja formiranih radikala, ali i da spreči razgradnju vodonik-peroksida.

U cilju postizanja maksimalne efikasnosti procesa degradacije organskih jedinjenja neophodno je uspostaviti optimalan odnos Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Stehiometrijski odnos Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je važan budući da utiče na interakciju reaktanata i formiranje različitih nusproizvoda reakcije, a samim tim i na stepen degradacije i mineralizacije organskih kontaminanata. Istraživanja su ukazala na činjenicu da odnos Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> veći od 10 može da smanji efikasnost uklanjanja zagađujuće supstance usled smanjenja koncentracije hidroksil radikala, prema jednačini (10) (*Mendez-Arriaga i dr.*, 2010).

#### 2.5.2.3 pH vrednost

Katalitička sposobnost jona gvožđa i generisanje hidroksil radikala zavisi u velikoj meri od pH vrednosti reakcionog medijuma. Optimalni opseg pH vrednosti za tretman otpadnih voda primenom konvencionalnog Fenton procesa je 2,8 - 3,5 (*Bello i dr.*, 2019). Ustanovljeno je da

se u ovom opsegu formira više  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  kompleksa koji pokazuje veću reaktivnost od samog  $\text{Fe}^{2+}$  jona u Fenton procesu (Mirzaei i dr., 2017).

Pri nižim pH vrednostima izraženija je mogućnost hvatanje hidrosil radikala  $\text{H}^+$  jonima (jednačina 14) što doprinosi smanjenju oksidacionog kapaciteta Fenton procesa (Hodaifa i dr., 2013; Zhang i Zhou, 2019)



Pored toga, peroksid se solvatira u prisustvu visoke koncentracije  $\text{H}^+$  jona kako bi se formirao stabilan oksonijum jon  $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$  koji se odlikuje izraženim elektrofilnim ponašanjem, te smanjuje reaktivnost  $\text{Fe}^{2+}$  jona. Pri izrazito niskim pH vrednostima dolazi do povećanog formiranja kompleksa  $[\text{FeOH}]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}^{2+}(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  i  $[\text{H}_3\text{O}_2]^+$  koji sporo reaguju sa vodonik-peroksidom i produkuju manju količinu hidrosil radikala, smanjujući na taj način efikasnost uklanjanja organskih polutanata (Titouhi i Belgaied, 2016).

Pri visokim pH vrednostima oksidacioni potencijal hidrosil radikala opada ( $E^0 = 2,8\text{V}$  pri pH 0;  $E^0 = 1,59\text{V}$  pri pH 14), a aktivnost Fenton reagensa se smanjuje usled izdvajanja  $\text{Fe}^{3+}$  u vidu precipitata u obliku mulja, što uslovljava smanjenje katalitičkog kapaciteta  $\text{Fe}^{3+}$  i inhibira dalje odvijanje Fenton procesa. Pri navedenim uslovima dolazi do niskog stepena razgradnje vodonik-peroksida što uslovljava smanjenje efikasnosti procesa (Titouhi i Belgaied, 2016).

Međutim, kod različitih tipova Fenton procesa ustanovljeni su i drugačije optimalne pH vrednosti. Wang i dr. (2014d) su ustanovili da je opseg optimalne pH vrednosti prilikom uklanjanja boje Metylen blue primenom heterogenog Fenton procesa bio 2 - 5, pri čemu se brzina degradacije boje značajno smanjila sa povećanjem pH vrednosti. Zhai i dr. (2018) su utvrdili da je optimalni pH opseg za degradaciju organskih kontaminanata u foto-Fenton procesu iznosio 3 - 6. U studiji koju su sprovedi Wang i dr. (2015), ustanovljen je širok optimalni raspon pH za degradaciju atrazina elektro-Fenton procesom i iznosio je 4 - 10. Međutim, ustanovljeno je da isti tip Fenton procesa ostvaruje različite optimalne pH vrednosti za degradaciju organskih zagađujućih supstanci usled različitih eksperimentalnih uslova poput vrste i strukture katalizatora, kao i vrste i koncentracije organskih polutanata. Tako su Liu i dr. (2018) utvrdili optimalni pH opseg za degradaciju azo boja u heterogenom Fenton procesu 3 - 9, što je svakako drugačije od optimalnog raspona pH 2 - 5 koji je zabeležen u radu atora Wang i dr. (2014d). Ovo se objašnjava različitom rastvorljivošću metalnog jona na površini katalizatora i različitim potencijalom aktivnih mesta na površini čvrstih katalizatora. Naime, neke vrste katalizatora ostvaruju katalitičku funkciju putem rastvaranja metalnih jona na površini katalizatora, dok druge vrste katalizatora svoju katalitičku ulogu iskazuju preko raspoloživih aktivnih mesta na svojoj površini. U prvom slučaju, povećanje pH vrednosti može dovesti do usporavanja ili potpunog zaustavljanja rastvaranja metalnih jona sa čvrste površine katalizatora i inaktivacije metalnih jona u vodenoj fazi usled odvijanja reakcija hidrolize i taloženja. U drugom slučaju, katalizatori mogu biti otporniji na promenu pH vrednosti, jer ostvaruju katalitičku ulogu kroz površinska aktivna mesta (Wang i dr., 2016b). Na osnovu svega navedenog, određivanje optimalne pH vrednosti pri kojoj će se postići maksimalan stepen efikasnosti procesa je značajan korak u dizajnu eksperimenta.



#### 2.5.2.4 Inicijalna koncentracija polutanata, reakciono vreme i temperatura

Priroda reakcionog medijuma u velikoj meri doprinosi promeni efikasnosti Fenton procesa. Realni efluenti poreklom iz različitih industrija obogaćeni su brojnim organskim i neorganskim komponentama, koji ostvaruju kompeticiju u reakciji sa Fenton reagensom u odnosu na ciljani analit ili mogu da se ponašaju kao hvatači hidroksil radikala, poput neorganskih soli NaCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. Stoga su manje efikasnosti uočene prilikom tretmana realnih efluenata u odnosu na model sisteme (Mirzaei i dr., 2017; Bello i dr., 2019). S obzirom na to da koncentracija zagađujućih supstanci u industrijskim otpadnim vodama svakodnevno varira, neophodno je ustanoviti zavisnost efikasnosti primenjenog tretmana od inicijalne koncentracije zagađujuće supstance (Titouhi i Belgaid, 2016). Istraživanja ukazuju na značajnu razliku u efikasnosti Fenton procesa prilikom tretmana otpadnih voda sa različitim organskim opterećenjem. Stoga koncentracija ciljanog analita predstavlja važan parametar koji utiče na efikasnost Fenton procesa (Zhang i Zhou, 2019). U većini optimizovanih Fenton procesa postignuta je visoka efikasnost tretmana kada je koncentracija zagađujuće supstance bila niska. U studiji koju su sprovedeli Garcia-Rodriguez i dr. (2016) ispitivan je uticaj početne koncentracije boje Malachite Green na oksidativnu moć heterogenih elektro-Fenton i fotoelektro-Fenton procesa. Ustanovljena je potreba za dužim reakcionim vremenom potrebnim za potpunu razgradnju tretirane boje sa povećanjem početne koncentracije boje, što je posledica izražene potrebe kontaminanata za većim koncentracijama hidroksil radikala zarad njihovog efikasnog uklanjanja. Pored toga, broj aktivnih mesta, gde se odvijaju radikalske reakcije je ograničen kada je koncentracija kontaminanta suviše visoka u heterogenoj Fentonovoj reakciji. Stoga će povećanje ulazne koncentracije kontaminanata, uz održavanje konstantnog nivoa drugih procesnih parametara smanjiti efikasnost degradacije. Ovi fenomeni ukazuju na činjenicu da u Fenton procesima treba odrediti optimalnu koncentraciju reagensa na osnovu početne koncentracije organskih zagađujućih supstanci kako bi se osiguralo njihovo efikasno uklanjanje (Mirzaei i dr., 2017).

Ukoliko se izuzme kompletna mineralizacija organske supstance, vreme izvođenja reakcije treba pažljivo proceniti zbog toksičnosti nastalih intermedijera. To znači da je u određenim slučajevima, kada je potpuno uklanjanje tretirane organske komponente postignuto nakon kratkog vremena, veliki deo kontaminanata zapravo transformisan u intermedijere i metabolite koji mogu da ostvare još toksičniji efekat nego polazna tretirana supstanca. Stoga je potrebno duže vremena za izvođenje reakcije kako bi se osiguralo potpuno uklanjanje kako ciljanog organskog kontaminanta, tako i nastalih nusprodukata (Mirzaei i dr., 2017).

Dok nisu sprovedene studije o uticaju temperature na odigravanje Fenton procesa smatrano je da visoka temperatura ostvaruje negativan uticaj na sam tretman, budući da se vodonik-peroksid razgrađuje na temperaturi iznad 90 °C, te da Fenton procesu pogoduje ambijentalna temperatura (Pliego i dr., 2015). Međutim, rezultati istraživanja u poslednjih nekoliko godina ukazuju na suprotno. Tuesta i dr. (2015) su ustanovili poboljšanje konverzije linearnog alkilbenzen-sulfonata Fenton oksidacijom kada je temperatura povećana sa 20 °C na 94 °C. Pri nižoj temperaturi ostvarena je konverzija sa 61% efikasnosti, koja se povećala na čak 99,9% pri višoj temperaturi. U studijama autora Park i dr. (2018) i Qin i dr. (2019) zabeležena je poboljšana Fenton oksidacija tretirane boje i naftnih ugljovodonika pri višim temperaturama, što je pripisano efikasnijoj dekompoziciji vodonik-peroksida, što ujedno rezultuje i produktivnijom generacijom hidroksil radikala. Park i dr. (2018) su ispitivali uklanjanje boje Orange G primenom Fenton-sličnog procesa i pri ustanovljenim optimalnim uslovima Fenton reagensa i

pH vrednosti varirali temperaturu u opsegu od 25 °C do 45 °C. Povećanje efikasnosti degradacije je ustanovljeno sa porastom temperature za 10 °C, dok je potpuno uklanjanje boje postignuto nakon 30 min reakcionog vremena pri temperaturi od 45 °C. Objašnjenje za ovakvo ponašanje leži u činjenici da količina generisanih reaktivnih radikala raste sa povećanjem temperature, prateći Arenijusov zakon.

### 2.5.3 Homogena Fenton kataliza

Homogen Fenton proces je stekao veliku primenu u okviru tretmana otpadnih voda za uklanjanje kontaminanata poput boja (*Doumic i dr., 2013; Saleh i Taufik, 2019*), antibiotika (*Salari i dr., 2018; Gutierrez i dr., 2019*), dietil ftalata (*Bensalah i dr., 2019*) i fenola (*Inchaurrondoa i dr., 2014*), pri čemu je ustanovljena efikasnost uklanjanja organskog kontaminanta od 90%, smanjenje HPK od 80% i uklanjanje TOC za 50%. Izražena primena homogenog Fenton procesa je zasnovana na njegovoj jednostavnosti, lakoj manipulaciji, mogućnosti korišćenja konvencionalne opreme i rada pri ambijentalnom pritisku i temperaturi. Najčešće korišćeni katalizatori u okviru homogene katalize su pored jona gvožđa i metalni joni  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ag}^+$  (*You i dr., 2011; Iboukhoulef i dr., 2014*). Međutim, istraživači su naišli na nekoliko ograničenja prilikom primene homogene katalize. Naime, za potrebe efikasnog homogenog tretmana neophodne su visoke koncentracije jona gvožđa, čak i do 20 - 30 puta veće od dozvoljene koncentracije gvožđa od 2 ppm propisane standardima Evropske Unije koja sme da se ispušta u životnu sredinu (*Guo i dr., 2015*). Usled toga je neophodno izvršiti dodatni tretman efluenta pre njegovog konačnog odlaganja u cilju uklanjanja zaostale količine gvožđa. Dalje ograničenje upotrebe homogenog Fenton procesa je kompleksiranje jona gvožđa sa supstancama prisutnim u realnim efluentima kao što je etilendiamintetrasirćetna kiselina, ili generisanje mogućih nusproizvoda usled neselektivne prirode hidroksil radikala, kao što je oksalna kiselina (*Villegas-Guzman i dr., 2017*). Stoga je potpuna mineralizacija i degradacija organskog jedinjenja poželjnija od eliminacije specifičnih ciljanih zagađujućih supstanci. Ovo je važno jer će potpuno uklanjanje TOC-a osigurati potpunu mineralizaciju kontaminanata i prevesti intermedijere do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  (*Mirzaei i dr., 2017*). Treba napomenuti da proizvedeni intermedijeri mogu da formiraju komplekse sa jonima gvožđa i smanje degradacionu efikasnost. Ujedno može doći do deaktivacije katalizatora sredstvima za kompleksiranje gvožđa kao što su fosfatni anjoni. Visoka potrošnja vodonik-peroksida zahteva visoke troškove eksperimenta, koji je ujedno ograničen uskim opsegom pH vrednosti od 2,5 - 3,5. Da bi se obezbedila visoka efikasnost katalizatora i izbeglo taloženje  $\text{Fe}^{3+}$  u obliku hidroksida javlja se potreba da se operativni pH održi unutar uskog kiselog opsega. Međutim, rad u tako kiseljoj sredini zahteva dodatak velike količine kiseline i naknadnu neutralizaciju tretiranog rastvora. Shodno tome, pomenuti praktični i ekonomski nedostaci ograničavaju primenu homogenog Fenton procesa u tretmanu realnih efluenata (*Villegas-Guzman i dr., 2017*).

Značajan napor je posvećen razvoju strategija za sprovođenje homogene Fenton oksidacije pri višim pH vrednostima, koje nastoje da održe katalitičku aktivnost gvožđa bez mogućnosti njegovog taloženja u formi hidroksida. Stoga su sprovedeni eksperimenti pri čemu su u reakcionim medijum dodata jedinjenja koje će formirati stabilne komplekse sa gvožđem, što će dovesti do toga da gvožđe ostane u rastvoru i da se ne taloži. Mnoga prirodna i sintetička jedinjenja koja se nalaze u otpadnim vodama mogu da formiraju komplekse sa gvožđem. Međutim, u pojedinim istraživanjima autori su dodavali helatne agense kako bi izvršili kompleksiranje i poboljšali katalitičku aktivnost gvožđa pri višim pH vrednostima: sintetički agensi poput EDTA, etilendiamin-N,N'-disukcinske kiseline, oksalata, citrata i nitrilotriacetatne kiseline, ali i prirodni

agensi poput organskih kiselina: limunska, askorbinska, vinska i kofeinska kiselina (*Clarizia i dr., 2017*).

#### 2.5.4 Heterogena Fenton kataliza

Kao jedan od AOPs procesa, heterogen Fenton tretman može efikasno da degradira širok spektar organskih supstanci u otpadnim vodama (*Aneggi i dr., 2017; Ferroudj i dr., 2017; Xie i dr., 2017; Hassani i dr., 2018; Vilardi i dr., 2018; Wang i dr., 2018b*), a razlog tome je generisanje visoko reaktivnih hidroksil radikala u reakciji između čvrstog katalizatora i vodonik-peroksida u kiseloj ili neutralnoj sredini (*Dorraji i dr., 2015*).

Istraživanja su potvrdila da heterogeni Fenton proces prevazilazi brojne nedostatke homogenog Fentona, kao što je smanjenje reaktivnosti usled potrošnje katalizatora, primena visokih doza gvožđa i rad u ograničenom pH opsegu. Katalizator  $\text{Fe}^{2+}$  u homogenom Fenton sistemu zamenjen je čvrstim katalizatorom koji sadrži katalitički aktivne centre na svojoj površini, gde se odvijaju Fenton reakcije, sprečavajući izluživanje jona gvožđa i formiranje mulja (*Zhang i Zhou, 2019*). Struktura i sastav heterogenog Fenton katalizatora olakšavaju transfer elektrona od donora elektrona do  $\text{Fe}^{3+}$ , ubrzavajući redukciju  $\text{Fe}^{3+}$  do  $\text{Fe}^{2+}$ , čime se postiže efikasno kruženje  $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$  na heterogenom Fenton katalizatoru (*Liu i dr., 2016*).

Međutim, za razliku od dobro poznatog homogenog Fenton mehanizma, mehanizam heterogenih Fenton reakcija ostaje nerešen zbog složenih interakcija između čvrstih katalizatora, vodonik-peroksida, organskih kontaminanata, generisanih reaktivnih kiseoničnih vrsta, degradacionih nusprodukata i drugih koegzistirajućih supstanci (*He i dr., 2016*). Razumevanje reakcionih mehanizama je ključno za pravilno tumačenje Fenton procesa i razvoj i primenu efikasnih heterogenih Fenton tehnologija. Dosadašnja istraživanja su ukazala na postojanje višestepenog mehanizam koji obuhvata tri različita procesa (*Mirzaei i dr., 2017*):

- i. fizičke procese koji se odvijaju na površini čvrstog katalizatora u vidu hemisorpcije i desorpcije;
- ii. homogenu transformaciju vodonik-peroksida do hidroksilnih radikala izluživanjem gvožđa u rastvoru;
- iii. hemijske reakcije između hidroksil radikala i organskih zagađujućih supstanci.

Dok homogen Fenton proces zavisi samo od hemijskih reakcija između reagensa i kontaminanata, u heterogenom Fenton tretmanu fizički procesi na površini katalizatora pored hemijskih reakcija kontrolišu ukupni ishod procesa. Stoga vodonik-peroksid može da reaguje sa izluženim jonima gvožđa u rastvoru ili onim na površini katalizatora (*Bello i dr., 2019*). Trenutno se većina studija o heterogenim Fenton procesima fokusira na stabilnost i kinetiku reakcije, a ne na procesne mehanizme kao što je izluživanje jona gvožđa u rastvoru i njegov uticaj na dalje odvijanje procesa.

U heterogenom Fenton procesu, karakteristike katalizatora kao što su specifična površina, volumen, distribucija i gustina pora se moraju uzeti u obzir. U skladu sa navedenim, površina katalizatora može biti dizajnirana ili modifikovana kako bi se postigle što bolje katalitičke performanse katalizatora poput aktivnosti, selektivnosti i stabilnosti. Istraživanja ukazuju da joni gvožđa mogu da se spiraju sa katalizatora tokom reakcije, što uzrokuje gubitak katalitičke aktivnosti ali i doprinosi generisanju sekundarnih zagađujućih supstanci. Samim tim se rastvoreni joni mogu deaktivirati i taložiti kao čvrsta faza, posebno zbog varijacija pH kao

rezultat generisanja intermedijarnih jedinjenja tokom odigravanja reakcije (Kuan i dr., 2015). Stoga se današnja istraživanja pretežno baziraju na modifikaciji postojećih čvrstih katalizatora u cilju prevazilaženja osnovnih nedostataka homogenog Fenton procesa. Brojne studije su sprovedene sa ciljem modifikacije postojećih čvrstih katalizatora: Karthikeian i dr. (2016) su modifikovali čvrst katalizator na zeolitu, Hadjltaief i dr. (2014) na glini, a Guo i dr. (2013) na grafenu. Zhou i dr. (2014) su sintetisali efikasan heterogeni Fenton katalizator nanošenjem  $\text{Fe}^{2+}$  jona putem jonske izmene na visoko specifične porozne ugljenične mikrosfere. Efikasan heterogeni Fenton katalizator koji je pripremljen korišćen je za uklanjanje boje Methylen blue iz otpadne vode. Rezultati su pokazali da brzina razgradnje azo boje prelazi 90% u toku 40 min na pH 6,18 što ukazuje da katalizator pokazuje visoku katalitičku aktivnost za organsku degradaciju u neutralnoj pH sredini.

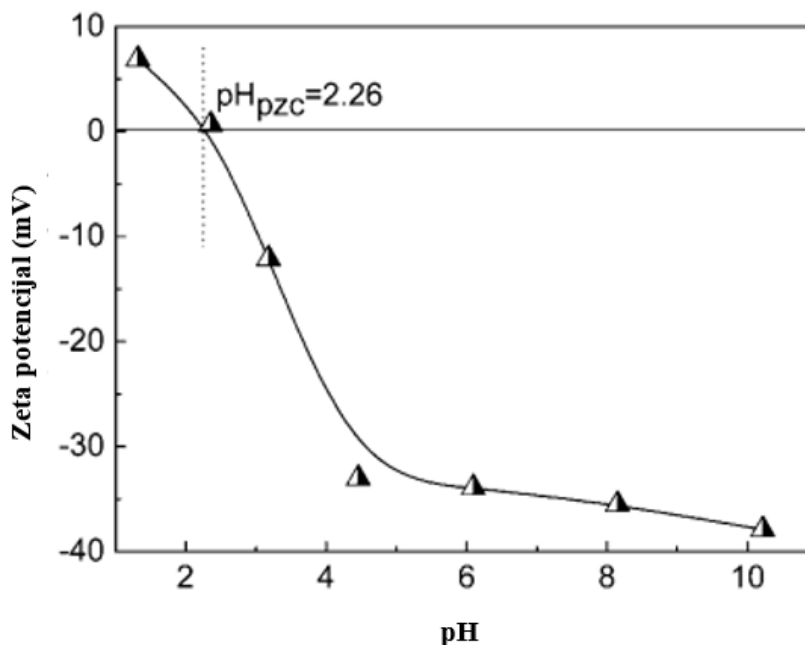
Danas se sa sve većim interesovanjem pristupa primeni nanočestica na bazi magnetita kao heterogenog Fenton katalizatora (Munoz i dr., 2015; Davarnejad i Azizi, 2016). Njegove prednosti se ogledaju u lakoj dostupnosti i odvajanju iz matrice otpadnih voda. Hassani i dr. (2018) su sintetisali nano magnetit u degradaciji Ciprofloksacina pri čemu je uklonjeno više od 88% zagađujuće supstance pri pH 3 i bez stvaranja dodatnog mulja.

Mnogi istraživači su usmerili svoja istraživanja u pravcu sinteze kompozitnih materijala gde se oksidi gvožđa obično kombinuju sa drugim materijalima, na taj način poboljšavajući stabilnost katalizatora i mogućnost korišćenja u širem pH opsegu. U tom smislu, Hou i dr. (2017) su razvili heterogeni Fenton katalizator koji se sastoji od hidroksilamina, goetita i vodonik-peroksida a upotrebljen je za degradaciju brojnih organskih supstanci pri pH 5, bez detektovanih jona gvožđa u rastvoru. Liu i dr. (2017b) su sintetisali kompozitni materijal od gvožđa, nikla i dikarbondioksida kao heterogenog Fenton katalizatora za uklanjanje Methyl orange boje iz vodenog rastvora. Kompozit je uklonio više od 98% boje pri ispitivanoj pH vrednosti 3 - 10. Ma i dr. (2018) su pripremili novi kompozitni materijal Fe-N-grafenski podržani  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /pentlandit iz mikroalgi. Kompozit je pokazao visoku katalitičku sposobnost usled sinergističkih efekata gvožđa, aluminijuma i nikla. Pored toga, katalizator je korišćen 12 puta sa skoro potpuno zadržanom odgovarajućom katalitičkom aktivnošću, što je pokazalo da katalizator ima odličnu dugoročnu stabilnost.

Poslednjih nekoliko decenija, čvrsti kiseli katalizatori su privukli pažnju istraživača, jer omogućavaju formiranje kiselog mikrookruženja, čime su olakšane katalitičke reakcije i pri visokim pH vrednostima. Još od vremena prvobitne upotrebe kao katalizatora za selektivnu oksidaciju metanola do formaldehida, molibdat gvožđa je stekao veliku primenu kao jedini mešani oksid gvožđa koji sadrži molibden i to na nekoliko naučnih polja: kao katoda za punjivu litijumsku i natrijum jonsku bateriju, za detekciju gasa  $\text{H}_2\text{S}$ , u proizvodnji senzora, u procesu oksidacije propilena zarad dobijanja propilen oksida, kao prekursor za formiranje legura, ali i u brojnim katalitičkim procesima (Rashad i dr., 2017). U radu autora Tian i dr. (2013) ustanovljena je visoka katalitička aktivnost katalizatora  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  u heterogenoj Fenton reakciji i to u širokom pH opsegu, 3 - 8. Katalitičke reakcije pri visokim pH vrednostima rastvora su olakšane upravo usled postojanja kiselog mikrookruženja u blizini površine  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Jedna od bitnih karakteristika heterogenog Fenton katalizatora je tačka nultog naelektrisanja (eng. *point of zero charge* -  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ), koja se definiše kao pH vrednost rastvora na kojoj je gustina površinskog naelektrisanja čvrste faze jednaka nuli. Na slici 11 prikazana je  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  heterogenog Fenton katalizatora,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  sintetisanog u radu autora Tian i dr. (2013). Uočava se da sa

povišenom pH vrednošću dolazi do naglog pada vrednosti  $pH_{PZC}$   $Fe_2(MoO_4)_3$ , a zatim trend opadanja usporava i dostiže plato iznad pH 4,46. Tačka nultog naelektrisanja  $Fe_2(MoO_4)_3$  je ustanovljena pri pH 2,26. Prema literaturnim navodima, vrednosti  $pH_{PZC}$  su u skladu sa kiselinsko-baznim svojstvima sintetisanog materijala, pri čemu niža  $pH_{PZC}$  odgovara kiselom karakteru materijala.



**Slika 11.** Tačka nultog naelektrisanja  $Fe_2(MoO_4)_3$  katalizatora (Tian i dr., 2013)

Dakle, prilično nizak  $pH_{PZC}$  ukazuje na to da sintetisani katalizator poseduje izrazito kiselu površinu. Pri pH vrednostima većim od 2,26, gustina negativnog naelektrisanja  $Fe_2(MoO_4)_3$  se povećava sa povećanjem pH. Negativno naelektrisana površina  $Fe_2(MoO_4)_3$  pri višim pH vrednostima ostvaruje tendenciju da (Tian i dr., 2013):

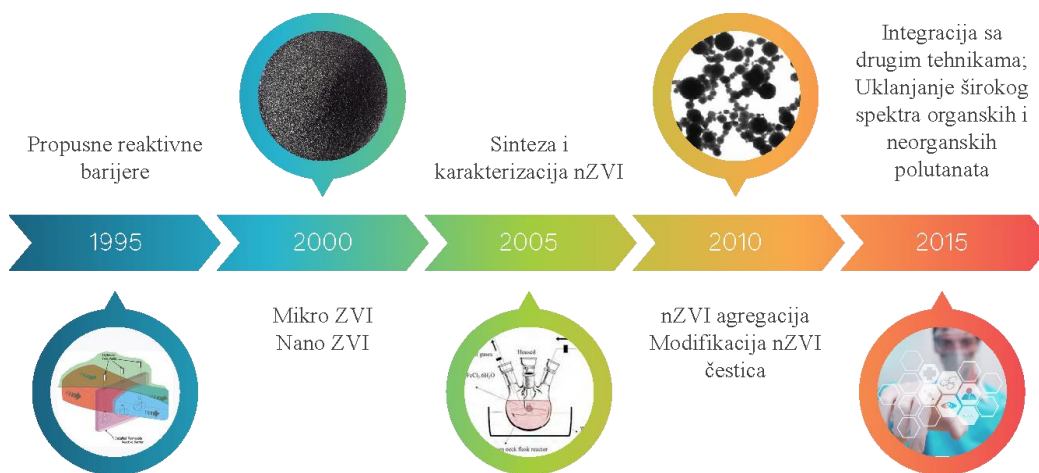
- i. podstiče elektrostatičku privlačnost između čestica  $Fe_2(MoO_4)_3$  i katjonskih boja, ili dovodi do elektrostatičkog odbijanja između čestica  $Fe_2(MoO_4)_3$  i anjonskih boja,
- ii. favorizuje generisanje hidroksil radikala iz vodonik-peroksida usled njegovih elektrofilnih karakteristika, i
- iii. privlači suprotno naelektrisane  $H^+$  jone, što doprinosi formiranju kiselog mikrokruženja u blizini površine čestica  $Fe_2(MoO_4)_3$  u odnosu na mnoge druge okside gvožđa.

Ova tumačenja mogu imati značajan uticaj prilikom odabira heterogenog Fenton katalizatora u tretmanu industrijskih otpadnih voda. U ovoj doktorskoj disertaciji  $Fe_2(MoO_4)_3$  je korišćen kao katalizator u heterogenom Fenton procesu, sa ciljem ispitivanja mogućnosti efikasnog uklanjanja grafičkih boja iz realnog efluenta pri višim pH vrednostima.

## 2.6 NANO NULA VALENTNO GVOŽĐE

### 2.6.1 Odlike i primena nanočestica

Potreba za koncipiranjem odgovarajućeg tretmana odlikovanim visokom efikasnošću uz minimalne nedostatke i posledice po životnu sredinu, navela je zemlje u razvoju na primenu inovativnih i ekonomičnih metoda za remedijaciju različitih medijuma (*Mukherjee i dr., 2016*). Primena nanočestica u različitim tretmanima ne samo da je ostvarila smanjenje koncentracije potencijalno štetnih supstanci, već je i značajno uticala na smanjenje troškova remedijacije velikih razmera, kao i na redukciju trajanja remedijacionog procesa. Time su nanočestice postale konkurentne do sada primenjenim konvencionalnim tretmanima, a ujedno i primarni izbor istraživača prilikom odabira odgovarajućeg *ex situ* ili *in situ* tretmana (*Stefaniuk i dr., 2016*). Brojna istraživanja su utvrdila da nanomaterijali zahvaljujući malim dimenzijama poseduju jedinstvene hemijske, katalitičke, elektronske, magnetne, mehaničke i optičke osobine (*Mukherjee i dr., 2016*). Iako je ideja o korišćenju nZVI za *in situ* podzemnu remedijaciju započeta 1997. godine (*Wang i Zhang, 1997*), masovna upotreba nula valentnog gvožđa mikro dimenzija (eng. *micro zero valent iron* - mZVI) je od ranije bila poznata u obliku filera za izradu propusnih reaktivnih barijera (*Henderson i Demond, 2007; Phillips i dr., 2010; Mueller i dr., 2012; Liu i dr., 2013a*). Ipak, istraživači su ispoljili veliku zainteresovanost za primenu nZVI čestica u okviru tretmana otpadnih voda i zemljišta, te su poslednjih nekoliko godina sprovedene brojne studije koje imaju za cilj inovaciju tehnika proizvodnje, fizičko-hemijsku funkcionalnost i povećanu stabilnost i mobilnost pomenutih čestica (*Stefaniuk i dr., 2016; Ezzatahmadi i dr., 2017; Bao i dr., 2019*). Na slici 12 je prikazana evolucija nano čestica gvožđa od primene u vidu permeabilnih reaktivnih barijera do danas.



**Slika 12.** Evolucija primene nanočestica gvožđa od permeabilnih reaktivnih barijera do nZVI tehnika u remedijaciji životne sredine (*Raman i Kanmani, 2016*)

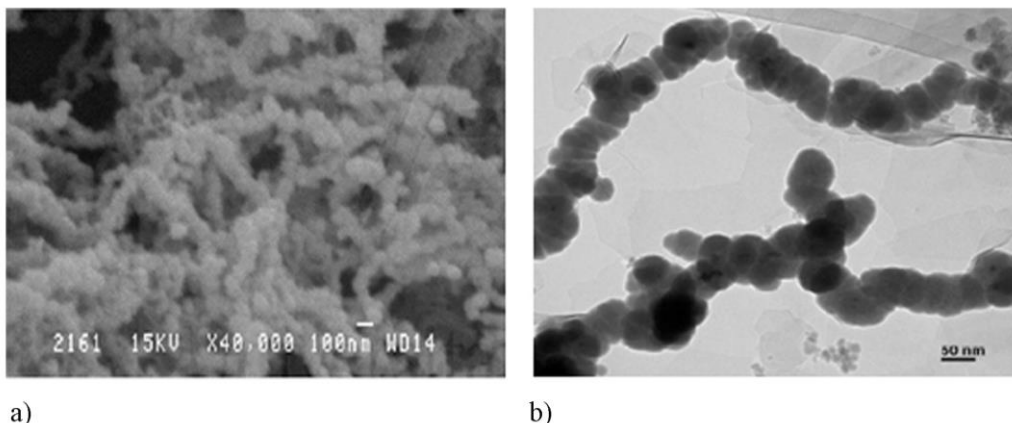
Prednosti primene nZVI u remedijacionim procesima zasnivaju se na njihovim osnovnim karakteristikama: mala veličina čestica, velika specifična površina, velika gustina, visoka površinska reaktivnost, visoka interakcijska aktivnost sa brojnim kontaminantima, kao i održivost usled ekološke kompatibilnosti produkata reakcije i netoksičnosti samog nanomaterijala. Visoka reaktivnost nanočestica se javlja pre svega zbog jedinstvenih površinskih svojstava, efekata kvantne veličine i makroskopskih efekata kvantnog tuneliranja, koji igraju

važnu ulogu u oblastima životne sredine kao što su kataliza, adsorpcija i degradacija zagađujućih supstanci. Kako se veličina čestica smanjuje, udeo atoma sa viškom površinske energije i izraženom termodinamičkom nestabilnošću na površini raste. To dalje dovodi do povećanja tendencije adsorbovanja, interakcije i reagovanja nZVI sa drugim atomima, molekulima i kompleksima kako bi se postigla stabilizacija naelektrisanja (*Mukherjee i dr., 2016; Raman i Kanmani, 2016; Phenrat i dr., 2019; Pirsahab i dr., 2019; Ribas i dr., 2019*). Ujedno, nZVI ima nizak redoks potencijal od 0,44 V, koji je manji od redoks potencijala teških metala (Pb, Cd, Ni, Cr) i organskih polutanata (hlorovanih ugljovodonika), te se stoga koristi kao donor elektrona tokom remedijacionog procesa (*Zhu i dr., 2019*). Na ovaj način su definisana ključna pozitivna svojstva koja nZVI čestice ispoljavaju tokom odigravanja određenog tretmana (*Tomašević, 2014; Poguberović, 2016*):

- ✓ visoka reaktivnost za uklanjanje kontaminanata koja doprinosi smanjenju doze primenjenog redukcionog sredstva,
- ✓ zadovoljavajuća pokretljivost unutar poroznih medijuma što doprinosi povećanoj brzini reakcije reduktivne degradacije,
- ✓ dovoljna reaktivna dugovečnost, i
- ✓ niska toksičnost samih nanočestica, uz povećanu kontrolu toksičnosti novonastalih intermedijera ali i krajnjih proizvoda reakcije.

Brojne studije su potvrdile činjenicu da nZVI može da pruži inovativna rešenja za degradaciju širokog spektra zagađujućih supstanci, poput policikličnih aromatičnih ugljovodonika (*Mueller i dr., 2012*), hlorovanih i halogenovanih alifatičnih jedinjenja (*Zhang i dr., 2018*), teških metala (*Li i dr., 2017*), fenola (*Hasti i dr., 2017*), nitrata (*Ratnayake i dr., 2017*), nitroaromatičnih ugljovodonika (*Bose i dr., 2016*), antibiotika (*Demirezen i dr., 2019*), boja i pesticida (*Šimković i dr., 2015; Sohrabi i dr., 2016*). Uvid u različite metode sinteze nZVI, njegovu strukturu i karakterizaciju i njegov transportni fenomen utvrđuje ključnu ulogu u remedijaciji životne sredine.

Uprkos utvrđenoj efikasnosti primene u pogledu brojnih kontaminanata životne sredine, nZVI čestice imaju i određene nedostatke koji ograničavaju njihovu primenu: smanjene stabilnosti, teško odvajanja od tretiranog matriksa, brza pasivizacije materijala i ograničena pokretljivosti usled formiranja aglomerata (*Yirsav i dr., 2016; Balachandramohan i Sivasankar, 2018; Wang i dr., 2019c*). U slučaju privlačenja i aglomeracije smanjuje se reaktivnost nanočestica, katalitičke performanse, pokretljivost, kao i slobodna energija na površini. Aglomeracija se javlja najčešće kao posledica fizičke prirode čestica kao što su veličina i zeta potencijal, koncentracija i Braunovo kretanje. Naime, nZVI čestice će ispoljiti izraženu nestabilnost pri zeta potencijalu nula, gde teže agregaciji usled *van der Waals*-ovih sila koje nadmašuju elektrostatičke repulzije (*Yirsav i dr., 2016*). Karakterizacija nanočestica primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (eng. *scanning electron microscopy* - SEM) i transmisione elektronske mikroskopije (eng. *transmission electron microscopy* - TEM) potvrdila je sferni oblik nanočestica uz vidljivu strukturu jezgro-ljuska, pri čemu se nZVI čestice javljaju u vidu lančane strukture i teže da formiraju agregate (slika 13a i 13b).



**Slika 13.** a) SEM slika agregacija nZVI čestica; b) TEM slika nZVI čestica u lančanoj strukturi (Roca, 2017)

U cilju povećanja njihove reaktivnosti i mobilnosti, primenjuju se određene metode modifikacije koje najčešće obuhvataju (Guan i dr., 2015; Mukherjee i dr., 2016; Stefaniuk i dr., 2016; Chen i dr., 2017):

1. Primenu bimetalnih čestica nastalih oblaganjem nZVI čestica drugim metalima, poput zlata, nikla ili paladijuma;
2. Emulgovanje nZVI čestica - oblaganje nanočestica membranom napravljenom od biorazgradivog ulja i vode u obliku nejonskog surfaktanta, kako bi se olakšalo tretiranje hlorovanih ugljovodonika povećanjem njihove hidrofobnosti. Ujedno se nZVI čestice mogu premazati skrobom, guar gumom, alignatom i aspartamom, ali i amfifilima koji obuhvataju različite anjonske, katjonske i nejonske surfaktante;
3. Sintezu površinski modifikovanih nZVI čestica koje su obložene određenim stabilizatorima (polielektrolitima, biopolimerima ili površinski aktivnim materijama) kako bi se povećala stabilnosti suspenzije, a samim tim i pokretljivost čestica.
4. Konjugacija nZVI čestica sa čvrstim nosačem poput aktivnog uglja, glinenih materijala, zeolita, smola, skroba ili karboksimetil celuloze. Pri tome se imobilizacija nZVI čestica može postići fiksiranjem na površini nosača ili impregnacijom unutar njihovih pora.

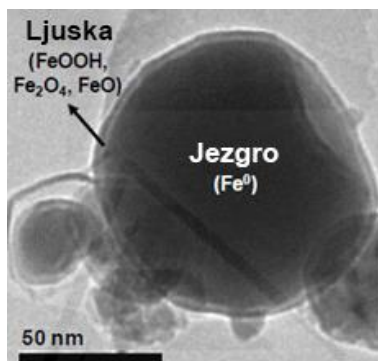
Morfologija i reaktivnost nZVI čestica se menjaju u skladu sa starenjem nanomaterijala. Starenje je dinamičan i složen proces koji započinje raspadom postojeće oksidne ljuske, praćen je oksidacijom sveže izloženog  $\text{Fe}^0$  iz jezgra usled kontakta sa kiseonikom i drugim kontaminantima, a završava se naknadnim oblaganjem novoformiranim  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  slojem. Posledica starenja nanomaterijala je brz gubitak redukcionog kapaciteta (Hua i dr., 2018; Phenrat i dr., 2019).

## 2.6.2 Struktura nZVI

TEM analiza izvršena na nekoliko sintetisanih nZVI uzoraka ukazala je na činjenicu da su nanočestice sastavljene od jezgra nula valentnog gvožđa i ljuske izgrađene iz oksida i hidroksida gvožđa, uključujući magnetit ( $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goetit ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) i vustit ( $\text{FeO}$ ), kao što je prikazano na slici 14. Ovako utvrđena struktura nanočestica ima važne implikacije na njena hemijska svojstva: jezgro predstavlja izvor elektrona i obezbeđuje redukcionu snagu nanočestice, dok ljuska predstavlja mesto za odigravanje kompleksnih i elektrostatičkih interakcija. Upravo oksidni sloj omogućava transfer elektrona iz  $\text{Fe}^0$  jezgra na površinu čestice,

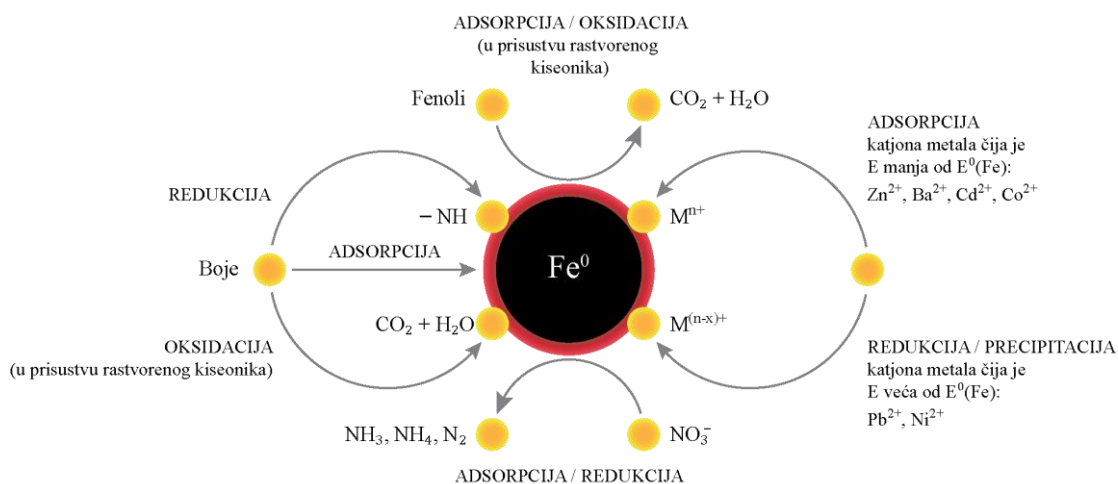


gde se odvijaju reakcije sa zagađujućim adsorbovanim supstancama na oksidnoj ljusci ili u neposrednoj blizini čestice. Pored toga, ljuska ostvaruje zaštitnu funkciju u pogledu brze oksidacije jezgra, budući da je u velikoj meri nerastvorna u vodi pri neutralnoj pH vrednosti (Mukherjee i dr., 2016; Poguberović, 2016; Wang i dr., 2019c).



Slika 14. TEM slika strukture nZVI čestice (Roca, 2017)

Zahvaljujući ovako utvrđenoj strukturi jezgro-ljuska, nZVI pokazuje izražen površinski i redoks potencijal i odlična svojstva za uklanjanje velikog spektra zagađujućih supstanci iz vodenih rastvora. Na slici 15 su prikazani karakteristični reakcioni mehanizmi uklanjanja širokog spektra kontaminanata primenom nZVI čestica.

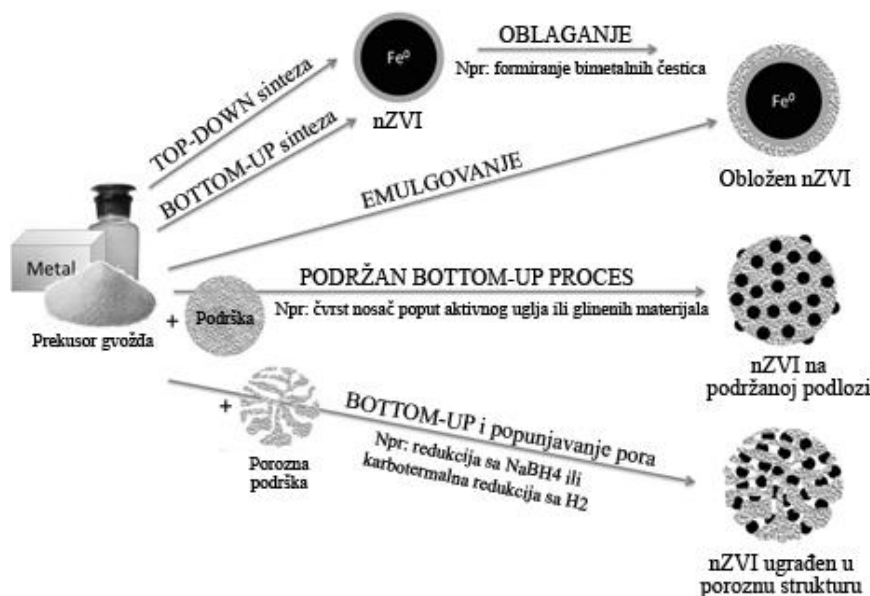


Slika 15. Struktura nZVI sa tipičnim reakcionim mehanizmima sa različitim kontaminantima (Ezzatahmedi i dr., 2017)

Distribucija veličine nZVI primarnih čestica dobijenih različitim sintetičkim metodama je najčešće u opsegu 10-100 nm, sa odgovarajućom specifičnom površinom od 10 - 50 m<sup>2</sup>/g, znatno većom od površine mZVI (0,2 m<sup>2</sup>/g) (Raman i Kanmani, 2016). Ipak, na oblik i veličinu nanočestica značajno utiče proces sinteze. Amorfna struktura jezgra i pravilan sferičan oblik su karakteristični za čestice malih dimenzija, prečnika nekoliko desetina nanometara, koje su sintetisane redukcijom uz primenu borhidrida. Nasuprot tome, čestice dobijene redukcijom goetita i hematita imaju dimenzije do 100 nm, nepravilnog su oblika, a jezgro poseduje kristalnu strukturu (Wang i dr., 2019c).

### 2.6.3 Sinteza nZVI

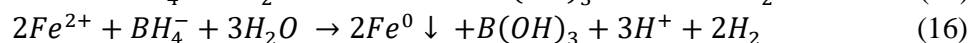
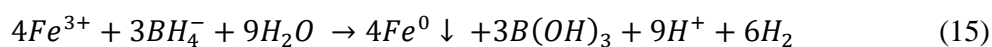
Konvencionalne metode sinteze nZVI čestica obuhvataju tzv. *top-down* i *bottom-up* metode (slika 16), pri čemu je klasifikacija izvršena na osnovu pristupa, odnosno fizičke i hemijske metode, u zavisnosti od načina primene i obrade polaznih materijala (Habish, 2017; Yirsav i dr., 2016).



Slika 16. Konvencionalne metode sinteze čistog i modifikovanog nZVI (Mackenzie i dr., 2012)

*Top-down* pristup podrazumeva fizičke metode sinteze nZVI čestica, najčešće mehaničku obradu gvožđa mlevenjem ili ablacijom, kao i kondenzaciju u atmosferi inertnog gasa koji se hladi tečnim azotom. Ove metode se odlikuju prednostima u vidu lake manipulacije i jednostavnog odvajanja sintetisanog proizvoda. Metoda kugličnog mlevenja je netoksična, bez generisanja sekundarnog zagađenja i pogodna za sintezu nZVI čestica u velikim razmerama (Stefaniuk i dr., 2016). Međutim, ograničenja su se javila u vidu zahteva za velikom potrošnjom energije i teškog postizanja smanjenja veličine čestica do nanometarskih dimenzija. Pored toga čestice proizvedene na taj način poseduju vrlo visoku površinsku energiju i sklone su agregaciji. Sa druge strane, kondenzacija gasa omogućava dobru kontrolu veličine čestica, ali je praćena veoma ograničenim procesnim uslovima: visoka temperatura, visok pritisak i izraženo hlađenje, što neretko rezultuje niskim prinosom. Stoga su se u fokusu istraživanja našle hemijske metode, koje su se dalje uspešno razvijale i nadograđivale (Habish, 2017). *Bottom-up* metode se zasnivaju na reakcijama nukleacije, precipitacije, taloženja i aglomeracije, uključujući razgradnju gvožđe-pentakarbonila kroz standardni proces kondenzacije hemijskih para u organskim rastvaračima, argonu ili amonijaku, taloženje  $Fe^{3+}$  jona redukcionim putem u prisustvu natrijum borohidrida ( $NaBH_4$ ), kao i redukciju vodonika na goetit i hematit ( $Fe_2O_3$ ) (Poguberović, 2016; Ribas i dr., 2019). U određenim slučajevima proces sinteze može biti upotpunjen taloženjem tankog sloja drugog metala, čime se postiže poboljšanje katalitičkih osobina gvožđa u vidu povećanja njegove reaktivnosti, kao i modifikovanje svojstava površine čestica u cilju poboljšanja koloidne stabilnosti (Wang i dr., 2019c).

Najzastupljenija metoda koja ujedano daje i velike prinose nZVI čestica jeste hemijska redukcija jona gvožđa ( $\text{Fe}^{3+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ ) u vodenom rastvoru korišćenjem natrijum-borhidrida (reakcije 15 i 16) (Stefaniuk i dr., 2016).



Sintetički put se odvija kroz pripremu prezasićenog rastvora odabrane soli gvožđa, nukleaciju nZVI klastera putem redukcije  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$ , što je dalje praćeno rastom jezgra, a potom i aglomeracijom nZVI čestica. Faktori poput koncentracije redukcionog agensa i brzina odigravanja hemijske reakcije u značajnoj meri mogu da utiču na ravnomeran rast nZVI čestica i na postizanje zadovoljavajućeg oblika i svojstava nanočestica (Habish, 2017). Ipak, nedostaci ove metode se ogledaju u primeni toksičnog natrijum-borhidrida kao i u izdavanju zapaljivog vodonika. Pored navedene metode, veliku primenu na tržištu su stekle i metoda korišćena ultrazvuka, karbotermalna redukcija, metoda termičke dekompozicije i elektrohemijaska metoda (Pirsaheb i dr., 2019).

Ipak, ograničenja su se javila i u okviru hemijske sinteze nanočestica: visoki troškovi redukcionog sredstva, dodatni proces separacije i velike količine efluenata. Stoga se fokus istraživanja usmerio ka formulisanju metode koja će biti isplativa, ekološki prihvatljiva, a da se kao krajnji proizvod generiše stabilan i efikasan nZVI sa visokim prinosom i širokom primenom (Fazlzadeh i dr., 2016; Wang i dr., 2017a). U tu svrhu u žiži istraživanja se javila tzv. „zelena“ sinteza nanomaterijala, koja se smatra jeftinim procesom, a ujedno i bezopasnim po životnu sredinu. „Zelena“ sinteza se bazira na pripremi biljnih ekstrakata bogatih polifenolnim supstancama sa velikim antioksidativnim kapacitetom koji imaju sposobnost da redukuju dvovalentne i trovalentne jone gvožđa do nZVI čestica. Pored toga, prisustvo hidroksilnih i fenolnih grupa u ovim polifenolnim komponentama dodatno stabilizuje reaktivne površine nanočestica i smanjuje njihovu biotoksičnost (Stefaniuk i dr., 2016; Habish, 2017). Prednosti ovakvog načina produkcije nanočestica su brojne: iskorišćenje prirodnih proizvoda koji nemaju dodatnu vrednost ili se smatraju otpadom, korišćenje netoksičnih ekstrakata koji su ujedno i izvor nutrijenata pa samim tim utiču na povećanje biodegradabilnosti tretiranih zagađujućih supstanci, čije iskorišćenje daje niskotoksične redukcijske agense. Pored toga, celokupan proces je isplativ, jer ne zahteva upotrebu visokih temperatura, pritiska ili dodatnih energetskih ulaganja, a ujedno se i lako implementira. Strukturna karakterizacija nanočestica redukovanih polifenolima pokazala je da su one bogate  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ili oksihidroksidima gvožđa, uz prisustvo manje količine amorfno  $\text{Fe}^0$ , što objašnjava njihovu nisku reaktivnost u reakcijama redukcije i veću primenljivost u oksidativnim reakcijama sa vodonik-peroksidom (Habish, 2017). Uzimajući u obzir očuvanje životne sredine, istraživači nalažu da se za pripremu biljnih ekstrakata koristi opalo lišće različitih biljaka, poput hrasta, nara, aloe vere, eukaliptusa, nane, korijandera, zelenog čaja, cimeta, ali i kora citrusnih biljaka poput limuna, limete, narandže i pomela. Grupa autora Machado i dr. (2013) je prikupili lišće 26 različitih biljaka, sprovela sintezu nZVI čestica, a potom izvršila njihovu karakterizaciju kako bi ustanovila povezanost strukture i osobina nanomaterijala sa izvorom polifenolnih komponenti poreklom iz različitih biljnih ekstrakata. Najmanje čestice (5-10 nm) su sintetisane primenom ekstrakta lišća duda i nara, dok su ekstrakti lišća jabuke, bora i šljive dali najveće čestice (oko 100 nm). Najviši stepen aglomeracije je uočen kod nZVI čestica sintetisanih iz lišća eukaliptusa, a najveći antioksidativni kapacitet kod lišća hrasta. Rezultati dobijeni u ovom radu su bili polazna tačka za odabir biljnog materijala za sintezu nZVI čestica u ovoj doktorskoj disertaciji. Do sada je ustanovljeno uspešno uklanjanje

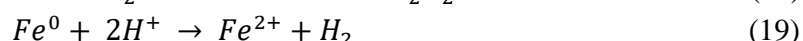
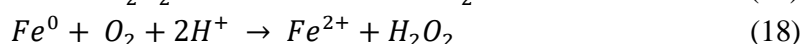
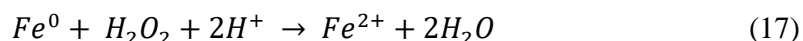
brojnih kontaminanata životne sredine primenom zeleno sintetisanog nZVI: teških metala (Poguberović i dr., 2016), šestovalentnog hroma (Fazlzadeh i dr., 2016; Zhu i dr., 2018a), boja poput Malachite green i Malachite blue (Wu i dr., 2015), p-hlorfenola (Bao i dr., 2019), antibiotika (Leili i dr., 2018), nitrata (Wang i dr., 2014b).

#### 2.6.4 Oksidativna transformacija organskih kontaminanata primenom nZVI indukovane Fenton reakcije

Mnogi čvrsti katalizatori koji sadrže gvožđe, kao što su Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Guo i dr., 2014; Jaramillo-Paez i dr., 2017), FeS<sub>2</sub> (Zhang i dr., 2014; Diao i dr., 2017), FeOOH (Liu i You, 2013; Liu i dr., 2017a; Wang i dr., 2017a) i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Song i dr., 2015; Gogoi i dr., 2017), pokazali su se kao efikasni u heterogenom Fenton tretmanu različitih organskih kontaminanata u vodi. Pored pomenutih katalizatora i nano materijali su privukli pažnju mnogih istraživača najpre zbog svoje velike specifične površine, koja čini da nano čestice ostvaruju brojne prednosti na polju hemijske katalize, kao što su niska otpornost na difuziju, lak pristup reaktantima, veliki broj slobodnih aktivnih mesta i brzo odvijanje hemijskih reakcija (Wang i dr., 2016b). Postoji mnogo vrsta nano materijala, uključujući, ali ne i ograničavajući se na: nZVI (Babuponnusami i Muthukumar, 2014; Dehghani i dr., 2014; Zhou i dr., 2015), nano α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Shuai i dr., 2018) i nano CuO (Elshafei i dr., 2014) koji su efikasno primenjeni u katalitičkim Fenton procesima.

Upotreba nZVI čestica u AOPs procesima za degradaciju širokog spektra organskih supstanci ostvarila je određene prednosti u odnosu na konvencionalne metode i rešila praktične nedostatke istih, poput potrebe za primenom velike koncentracije gvožđa, generisanja mulja iz hidroksida metala nakon završenog tretmana a ujedno i formiranja sekundarnog zagađenja, rada u uskom pH opsegu, kao i regeneracije katalizatora i nemogućnosti njegove ponovne upotrebe. Zahvaljujući svojstvima i površini nanomaterijala, brojne studije su dokazale uspešnost primene nZVI čestica kao Fenton katalizatora (Mukherjee i dr., 2016; Xiong i dr., 2016; Chen i dr., 2017; Pirsahab i dr., 2019; Xu i dr., 2018a).

Mehanizam degradacije organskih kontaminanata koristeći nZVI-indukovanu Fenton reakciju zasniva se na generisanju visoko reaktivnih radikala, poput HO<sup>•</sup> i HO<sub>2</sub><sup>•</sup> radikala, u reakcije između Fe<sup>0</sup> i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Umesto korišćenja acidifikacije za održavanje koncentracije rastvorenog Fe<sup>2+</sup>, nZVI Fenton proces je autokatalitički zasnovan na oksidativnoj razgradnji nZVI u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Interfacijalni H<sup>+</sup> se proizvodi na nZVI površini kako bi se obezbedila odgovarajuća pH vrednost sredine, koja je zaslužna za neprekidno oslobađa Fe<sup>2+</sup> u toku odigravanja Fenton reakcije. Ključne reakcije u nZVI-indukovanom Fenton sistemu su prikazane reakcijama (17) - (20) (Phenrat i dr., 2019), a dalje se mehanizam Fenton procesa odvija prateći jednačine (4) i (6):

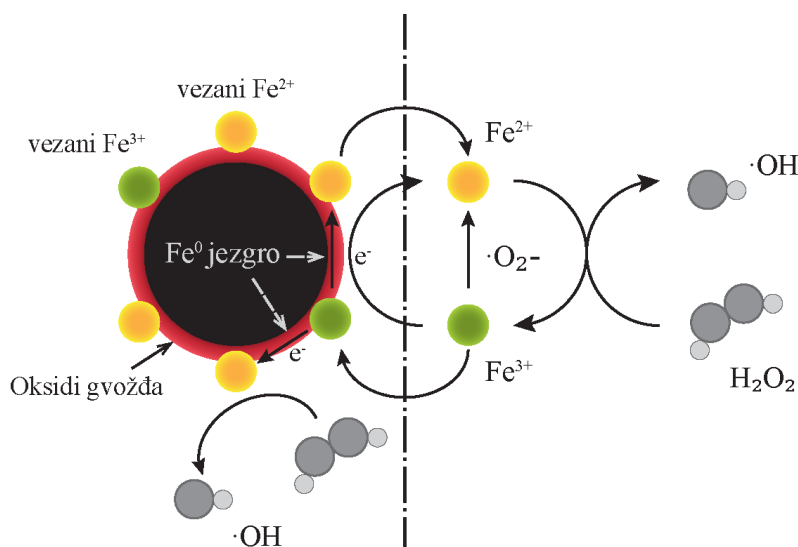


Iako se karakteriše kao visoko reaktivna, Fentonova reakcija se odvija u dva stupnja, pri čemu je prva faza odlikovana niskom stopom degradacije i praćena je brzom degradacijom u drugoj fazi. Ovaj fenomen se objašnjava aktivacijom i rastvaranjem gvožđa koje se odvija na

površini nanočestica a zatim učestvuje u katalitičkoj reakciji. Ustanovljeno je i da se, uprkos visokoj reaktivnosti, nZVI-indukovana Fenton reakcija brzo inhibira u rasponu od 30 minuta do 3h usled smanjenja koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Phenrat i dr., 2019).

Istraživači su ovaj proces definisali kao homogen Fenton proces, fokusirajući se na redukciju nZVI uz katalitičku aktivnost  $\text{Fe}^{2+}$  jona, ali nisu uspeli da objasne nižu koncentraciju  $\text{Fe}^{2+}$  jona i širi raspon pH vrednosti, u poređenju sa tradicionalnim Fenton procesom. Nasuprot ovoj studiji nekoliko autora je ustanovilo da je nZVI indukovani-Fenton proces zapravo heterogen, jer su hidroksil radikali generisani razlaganjem  $\text{H}_2\text{O}_2$  na površini katalizatora putem odvijanja lančanih reakcija. Ujedno je izvršen i transfer elektrona iz jezgra gvožđa na njegovu površinu, što je rezultiralo procesom aktivacije  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Hu i dr., 2016). Predložen mehanizam je dao objašnjenje za nižu koncentraciju  $\text{Fe}^{2+}$  i širi opseg pH vrednosti, ali je ignorisao problem korozije katalizatora i brzinu difuzije  $\text{H}_2\text{O}_2$  na površini katalizatora. Izučavani mehanizmi daju uvid u odvijanje simultanih homogenih i heterogenih Fenton procesa katalizovanih nanočesticama, koji se baziraju na koegzistenciji nZVI i rastvorenih jona gvožđa.

Shi i dr. (2014) navode da bi nZVI mogao da ubrza transformaciju  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  u rastvoru, što znači da je efikasnost homogenog Fenton procesa pojačana uvođenjem nZVI. Sa druge strane, Liu i dr. (2014) sugerisali su da bi rastvoreni  $\text{Fe}^{2+}$  mogao da promoviše proizvodnju reaktivnih kiseoničnih vrsta preko površinski vezanih jona gvožđa. Na osnovu do tada objavljenih studija, grupa autora Yao i dr. (2019) proučavala je sinergistički efekat homogenog i heterogenog Fenton procesa katalizovanog nZVI česticama na primeru nitrobenzena, te su predložili mehanizam katalize prikazan na slici 17.



**Slika 17.** Predložen mehanizam sinergističkog efekta u nZVI Fenton-sličnom procesu (Yao i dr., 2019)

nZVI čestice reaguju sa  $\text{H}^+$  i vodonik-peroksidom što rezultuje formiranjem  $\text{Fe}^{2+}$  jona vezanih na površini ljuske nanočestice, ali i nastankom slobodnih  $\text{Fe}^{2+}$  jona. Dalje vodonik-peroksid reaguje sa vezanim  $\text{Fe}^{2+}$  jonima i nastaju hidroksil radikali. U međuvremenu, novoformirani vezani  $\text{Fe}^{3+}$  joni se redukuju u prisustvu nZVI čestica. Kako se sve više i više  $\text{Fe}^{2+}$  vezuje, mali deo njih ostaje u rastvoru, što predstavlja homogenu Fenton reakciju. Kada se rastvoreni  $\text{Fe}^{2+}$  oksiduje u prisustvu vodonik-peroksida, novoformirani  $\text{Fe}^{3+}$  takođe može da

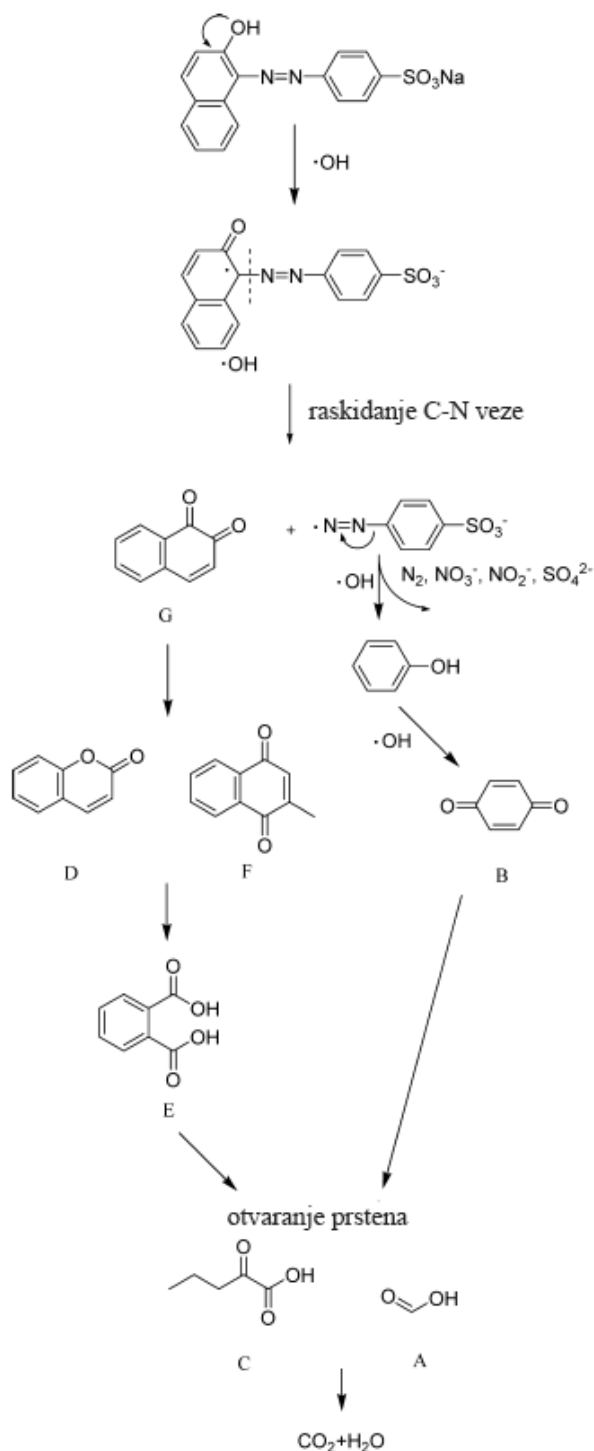
primi elektron od nZVI i da se redukuje. Ubrzanjem redukcije  $\text{Fe}^{3+}$  jona poboljšana je efikasnost homogenog Fenton procesa. S druge strane, rastvoreni joni gvožđa mogu ne samo da katalizuju brzu razgradnju vodonik-peroksida, već i da poboljšaju formiranje vezanih  $\text{Fe}^{3+}$  putem ubrzanog prenosa elektrona od jezgara do ljuske nanočestice, samim tim poboljšavajući efikasnost heterogenog Fenton procesa. Efekat sinergističke katalize između nZVI i rastvorenih jona gvožđa ubrzava generisanje hidroksil radikala, što ujedno indukuje i brzu razgradnju nitrobenzena kao tretiranog organskog polutanta (Yao i dr., 2019).

Od suštinskog je značaja definisati i ulogu rastvorenih jona gvožđa u nZVI - Fenton sistemu. Istraživači poput Wu i dr. (2014) i Du i dr. (2017) su ustanovili da su rastvoreni joni gvožđa manje ili više izluženi iz nZVI. Nekoliko istraživača je smatralo da je koncentracija rastvorenih jona gvožđa suviše niska da bi imala potencijal da indukuje Fentonovu reakciju u njihovim sprovedenim studijama (Lopez i dr., 2005), dok je druga grupa istraživača smatrala da su upravo ti joni izazvali homogenu Fentonovu reakciju koja se ne može zanemariti uz istovremeno odigravanje heterogene Fenton-slične reakcije (Garrido-Ramirez i dr., 2010; Pagano i dr., 2011). U studiji autora Yao i dr. (2019) ustanovljen je sinergizam homogene i heterogene Fenton reakcije u degradaciji zagađujućih supstanci. Da bi se obrazložilo ovo pitanje, grupa autora Wu i dr. (2018) je sprovedla seriju testova primenom nZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton-sličnog procesa uključujući nitrobenzen kao kontaminant. Ustanovljeno je da su svi ključni parametri, poput inicijalne koncentracije kontaminanta, koncentracije  $\text{H}_2\text{O}_2$ , rastvorenog kiseonika, pH vrednosti i koncentracije nZVI uticali na stepen degradacije nitrobenzena pri njihovim ustanovljenim optimalnim vrednostima, dok je koncentracija rastvorenog jona gvožđa iznosila oko 1,13 mg/l. Od koncentracije jona gvožđa zavisilo je i generisanje različitih reaktivnih kiseoničnih radikala: hidroksil radikala, kiseoničnog anjon radikala ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) i hidroperoksil radikala. Generisani joni su inicirali homogene i heterogene Fenton reakcije, skratili vreme postizanja maksimalne brzine degradacije nitrobenzena, te je stoga važno podešavanje početne koncentracije jona gvožđa blizu optimalne vrednosti uz kontrolu ostalih procesnih parametara, što je i praktičan način za postizanje maksimalne efikasnosti nZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton-sličnog procesa.

Istraživanja su ukazala na činjenicu da nZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  značajno doprinosi degradaciji različitih organskih supstanci, uključujući antibiotike (Zhang i dr., 2017), fenole (Ponnusami i Muthukumar., 2012), polihlorovane bifenile (Wang i dr., 2016b), halogenovana jedinjenja (Shirazi i dr., 2013) i boje pretežno poreklom iz tekstilne industrije (Yu i dr., 2014). Ustanovljeno je da se kinetika degradacije dobro uklapa u reakciju pseudo-prvog reda, dok su brzine degradacije kreću u opsegu od 0,01 - 0,2/min. Potpuna degradacija hlorfeniramina u koncentraciji 5-15 mg/l je zabeležena primenom doze nZVI 22,4 g/l,  $\text{H}_2\text{O}_2$  0,1 mM i pH 2-3 tokom 60 min, što je praćeno smanjenjem TOC za 21% (Wang i dr., 2016a). Antibiotik Norfloksacin u koncentraciji 100 mg/l je uklonjen sa 95% u toku reakcionog vremena od 40 min pri pH 3 i koncentraciji nZVI od 1g/l u radu autora Zhang i dr. (2017). Grupa autora Liu i dr. (2017c) je ustanovila efikasno uklanjanje amoksicilina sa 90% primenom nZVI koncentracije 0,5 g/l,  $\text{H}_2\text{O}_2$  koncentracije 6,6 mM, pH 3 i temperature 30 °C. Uspešan tretman otpadne vode poreklom iz tekstilne industrije je zabeležen u radu autora Yu i dr. (2014) pri čemu je organska boja Reactive black B uklonjena sa 90% efikasnosti, dok je HPK smanjen za 76% pri reakcionom vremenu od 30 minuta pri dozi nZVI od 0,2 - 0,225 g/l,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 - 33 mM i pH 2.

Visoka efikasnost degradacije boja u prisustvu čestica nZVI bazira se na razmeni elektrona, budući da su nZVI čestice dobri donori elektrona, a molekuli boja su odlični akceptori elektrona. Mehanizam degradacije boja primenom nZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  sistema se zasniva na generisanju hidroksil radikala putem tipičnih Fenton reakcija (jednačine 4, 6, 17 - 20) koji će napasti hromoforu

molekula boje i izazvati cepanje veze u hromofornoj grupi. Ceo proces je praćen i razgradnjom auksohromne grupe, a u idealnom slučaju potpunom degradacijom i mineralizacijom nastalih intermedijera do krajnjih proizvoda  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , uz smanjenje sadržaja TOC (Raman i Kanmani, 2016). Na slici 18 je prikazan mehanizam degradacije odabrane azo boje u nZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  sistemu.



**Slika 18.** Predloženi mehanizam degradacije Orange II boje primenom nZVI indukovanog Fenton procesa ( $C_0=100 \text{ mg/l}$ ,  $n\text{ZVI}=2 \text{ g/l}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2=0,8 \text{ mM}$ ,  $\text{pH}=3$ ) (Li i dr., 2013)

## 2.7 ADSORPCIJA

### 2.7.1 Pojam i vrste adsorpcije

Među brojnim primenjenim fizičko-hemijskim tretmanima za uklanjanje boja, adsorpcija se izdvojila kao efikasna metoda usled visoke selektivnosti, niskih troškova i jednostavnog izvođenja u širokom opsegu eksperimentalnih uslova (*Bai i dr., 2019; Piterelli i dr., 2019; Wang i dr., 2019a*). Kao rezultat, dobijeni su efluenti zadovoljavajućeg kvaliteta sa više od 95% uklonjene boje, što adsorpciju svrstava u sam vrh primenjenih tretmana otpadnih voda (*Katheresan i dr., 2018*).

Adsorpcija se ispoljava promenom koncentracije određene hemijske vrste (gasovita, tečna ili rastvorena supstanca) u neposrednoj blizini međufazne površine (tečno-čvrsto ili gasovito-čvrsto), usled nagle promene vrednosti međupovršinskih sila. Neuravnotežene rezidualne sile imaju tendenciju da privuku i zadrže različite hemijske vrste koje su u kontaktu sa površinom, što rezultuje promenom koncentracije stranih molekula, atoma ili jona u neposrednoj blizini međufazne površine. Supstanca koja se koncentriše ili vezuje za površinu naziva se adsorbat, dok se faza na kojoj se vrši adsorpcija naziva adsorbent (*Holclajtner-Antunović, 2012; Buntić, 2017*).

Obrnut proces od adsorpcije naziva se desorpcija, koja podrazumeva odvajanje adsorbovanih molekula sa zasićene površine adsorbenta pod dejstvom privlačnih sila od strane okružujućih molekula, usled sopstvene kinetičke energije ili promene osnovnih karakteristika okružujuće sredine, poput temperature, koncentracije ili pH sredine (*Holclajtner-Antunović, 2012*).

Iako adsorpcija može da se odigra i na tečno-tečnom interfejsu, istraživanja su ukazala da se ovaj površinski fenomen danas široko primenjuje u postupcima separacije, bistrenja i prečišćavanja na čvrsto-tečnoj fazi. Čvrsti adsorbenti su prekriveni aktivnim centrima, energetski bogatim mestima, čineći površinu energetski heterogenom. Usled specifičnih elektronskih i prostornih karakteristika same površine, čestice iz tečne faze ostvaruju interakciju sa aktivnim centrima i vezuju se za njih (*Worch, 2012*). Dva ključna parametra koja kvantitativno definišu adsorpcioni proces su stepen pokrivenosti i brzina adsorpcije. Stepenn pokrivenosti se definiše kao odnos broja zauzetih mesta na adsorbentu i ukupnog broja raspoloživih mesta na istom. Brzina adsorpcije se može odrediti iz posmatranja promene pokrivenosti površine sa vremenom, čineći ove dve osobine usko povezanim (*Holclajtner-Antunović, 2012; Bojić, 2016*).

Sam proces adsorpcije se odvija spontano i prati ga smanjenje slobodne energije sistema, ali i smanjenje entropije usled gubitka stepeni slobode. Stoga se adsorpcija definiše kao egzoterman proces, što objašnjava činjenicu da je količina adsorbovane supstance manja što je temperatura veća, jer se povećava termijsko kretanje čestica i samim tim se ubrzava desorpcija (*Dorđević i Dražić, 2010*).

Adsorpcioni proces se može klasifikovati kao fizička (fiziorpcija) ili hemijska (hemisorpcija) adsorpcija, u zavisnosti od vrste i prirode uspostavljenih interakcija između adsorbata i adsorbenta. Fizisorpcija se odlikuje brzim reverzibilnim reakcijama usled uspostavljanja interakcija dugog dometa ali slabog intenziteta: *van der Waals*-ove, vodonične veze ili dipol-dipol interakcije. Ove interakcije rezultuju formiranjem više slojeva adsorbata na



površini adsorbenta. Budući da fizisorbovani molekuli vibriraju u svojoj jami, uz malu energiju vezivanja, disocijacija adsorbovanih molekula je izvesna. Energija fizisorpcije je niska, oko 20 - 40 kJ/mol. Fizisorpcija nije specifična u odnosu na adsorbent i adsorbat, pri čemu fizisorbovane čestice zadržavaju svoju početnu hemijsku strukturu. Fizisorpcioni proces se odigrava samo na temperaturama nižim od tačke ključanja adsorbata, a brzina odvijanja hemijske reakcije opada sa porastom temperature (*Putanov 1982; Kaluđerović, 2017; Pap, 2017*).

Hemisorpcija se odlikuje uspostavljanjem jakih hemijskih veza, najčešće uz formiranje interakcija elektronskih oblaka i preraspodelu naelektrisanja. Ovo je visokoselektivni proces koji se javlja samo između određenih vrsta adsorbata i adsorbata. Brzina reakcije je manja i proces je nepovratan. Na taj način su hemisorbovane čestice pretrpele hemijske promene usled čega gube svoj hemijski identitet, te im je otežano vraćanje u rastvor prostom desorpcijom (*Bojić, 2016*). Hemisorpcija se odvija sve dok adsorbat ostvaruje direktan kontakt sa površinom, što hemisorpciju svrstava u monoslojani proces. Energija hemisorpcije se kreće i do 400 kJ/mol. Zbog univerzalne prirode *van der Waals*-ovih sila, fizisorpcija je mnogo češća od hemisorpcije. Ipak, koji vid adsorpcije će prevladati zavisi isključivo od osobina adsorbata, adsorbenta i temperature sistema (*Tričković, 2009; Đorđević i Dražić, 2010*).

## 2.7.2 Faktori koji utiču na proces adsorpcije

Na proces adsorpcije koji se odigrava na čvrstoj fazi utiču brojni faktori, poput karakteristika adsorbenta (vrsta, usitnjenost, priprema, aktivacija), karakteristika adsorbata (naelektrisanje, rastvorljivost, veličina molekula) i parametri procesa adsorpcije (kontaktno vreme, dinamika procesa, brzina mešanja, pH i temperatura reakcionog sistema). Optimizacija celokupnog procesa, uključujući ključne parametre sistema, omogućava predviđanje ponašanja celokupnog sistema i postizanje visokih efikasnosti procesa uz minimalna ulaganja (*Rouquerol i dr., 2014; Yagub i dr., 2014*).

### 2.7.2.1 Uticaj karakteristika adsorbenta

Osobine adsorbenta od najvećeg značaja za odigravanje procesa su: veličina i oblik čestice, raspodela veličina čestica, kristalna struktura, poroznost, hemijski sastav, jačina i otpornost na trenje, zadovoljavajuća kinetička svojstva koja će obezbedi brz transfer molekula adsorbata do adsorpcionih mesta, kao i broj i vrsta površinskih funkcionalnih grupa koje uslovljavaju polarnost i energetska potencijal površine.

Budući da je adsorpcija površinski fenomen, stepen adsorpcije je proporcionalan specifičnoj površini adsorbenta koja se povećava sa povećanjem poroznosti i smanjenjem veličine čestica i veličine pora (*Kilic i dr., 2012*). Kod poroznih materijala razlikuju se dve vrste površina: spoljašnja i unutrašnja. Spoljašnja površina, sa vrednošću manjom od 1 m<sup>2</sup>/g je manje značajna od unutrašnje, koja se kreće u opsegu od 10<sup>2</sup> do 10<sup>3</sup> m<sup>2</sup>/g i izražena je kod komercijalnih ili sintetisanih, a manje izražena kod prirodnih adsorbata. Nasuprot tome, unutrašnja površina daje kvalitet adsorbentu, jer utiče na njegov celokupan adsorpcioni kapacitet. Usko vezana za veličinu pora, odražava efikasnost adsorbenta u pogledu njegove dostupnosti za molekule adsorbata. U odnosu na veličinu pora, razlikuju se: makropore ( $\varnothing > 50$  nm) koje se javljaju u vidu makrokanala, mezopore ( $\varnothing$  od 2 do 50 nm) i mikropore ( $\varnothing < 2$  nm). Veličina čestica nema uticaja na kapacitet adsorpcije, ali je brzina adsorpcije brža ako je prečnik čestice manji. Sa druge

strane, ukoliko su dimenzije pora manje od dimenzija adsorbata, fizički nije moguće njegovo vezivanje za pore adsorbenta (Šljivić i dr., 2009; Pap, 2017).

Faktor koji je od velike važnosti sa ekonomskog aspekta prilikom postavke samog eksperimenta je količina korišćenog adsorbenta. Naime, studije su dokazale da se visok stepen adsorpcije postiže primenom visokih doza adsorbenata, budući da se na taj način obezbeđuje veći broj dostupnih aktivnih centara za vezivanje različitih hemijskih vrsta. Za ekonomsku procenu isplativosti tretmana ovo je bitna i nepovoljna činjenica ukoliko se koriste skupi komercijalni ili sintetisani adsorbenti. Stoga istraživači nastoje da se što veća količina adsorbata izdvoji iz vodenog rastvora primenom što manje količine adsorbenta. U cilju bolje pripreme adsorbenata koji će omogućiti postizanje visoke efikasnosti uklanjanja različitih polutanata, istraživači nastoje da modifikuju polazne adsorbente čime poboljšavaju njihove karakteristike. Tako se danas koriste adsorbenti u vidu kuglica, peleta, ljuspica, praha, gela ili vlakana koji su najčešće dobijeni mehaničkom i hemijskom modifikacijom putem mlevenja ili natapanja u amonijaku (Gupta i Suhas, 2009).

#### 2.7.2.2 Uticaj karakteristika adsorbata

Primarne osobine adsorbata koje u najvećoj meri utiču na odvijanje adsorpcionog procesa su veličina i struktura molekula, koncentracija, rastvorljivost i konstanta kiselosti. Veličina molekula adsorbata kontroliše mogućnost njegovog vezivanja u pore adsorbenta, dok rastvorljivost određuje hidrofobne interakcije. Ukoliko je rastvorena supstanca polarna, ona će se lako adsorbovati na polarnom adsorbentu iz nepolarnog rastvarača. Slično tome, polarna rastvorena supstanca preferira polarni rastvarač za vezivanje na nepolarnoj površini adsorbenta. Konstanta kiselosti kontroliše disocijaciju molekula adsorbata, a sam parametar je usko povezan sa pH vrednošću rastvora (Habish, 2017). Kao što adsorpcioni kapacitet zavisi od slobodnih mesta na površini adsorbenta, tako i koncentracija adsorbata značajno doprinosi odigravanju adsorpcionog procesa. Naime, sa porastom početne koncentracije adsorbata procenat njegovog izdvajanja opada, usled zasićenosti dostupnih slobodnih mesta. Takođe i dužina i razgranatost lanca utiče na mogućnost ugradnje molekula adsorbata u pore adsorbenta, što se direktno odražava na efikasnost adsorpcije (Šećerov i Sokolović., 2002; Pap, 2017).

#### 2.7.2.3 Uticaj parametara adsorpcije

pH rastvora utiče na površinsko naelektrisanje adsorbenta, stepen jonizacije adsorbenta, a time i na zastupljenost interakcija između molekula adsorbenta i adsorbata vezivanjem preko funkcionalnih grupa (Krishnan i dr., 2011). Dobro podešena pH vrednost kontroliše stepen elektrostatičkih naelektrisanja prenošen jonizovanim molekulima boje, što u slučaju variranja pH može izazvati i smanjenu efikasnost procesa. Sa smanjenjem pH vrednosti površina adsorbenta postaje pozitivno naelektrisana i favorizuje vezivanje anjonskih vrsta iz okružujuće sredine. U suprotnom, dolazi do vezivanja katjonskih vrsta na negativno naelektrisanju površini adsorbenta (Yagub i dr., 2014). Važna karakteristika čvrstog adsorbenta je tačka nultog naelektrisanja,  $pH_{pzc}$ . Ako je pH vrednost rastvora elektrolita jednaka  $pH_{pzc}$ , broj pozitivno naelektrisanih centara jednak je broju negativno naelektrisanih centara na površini, što znači da je na ovoj tački ukupna količina površinskog naelektrisanja jednaka nuli. pH vrednost ostvaruje značajan uticaj i na molekule adsorbata posredno preko stepena jonizacije, utičući i na efikasnost adsorpcije (Hao i dr., 2018).

Ukoliko razmatramo egzotermnu ili endotermnu prirodu adsorpcionog procesa, akcentat se stavlja i na uticaj temperature, budući da ona doprinosi različitom adsorpcionom kapacitetu adsorbenta. Ustanovljeno je da niže temperature pogoduju odigravanju fizičke adsorpcije, a efikasnost procesa opada sa porastom temperature. Iako je hemisorpcija egzoterman proces, ona započinje pri niskim temperaturama, a dalje odvijanje reakcije raste sa porastom temperature do određene granice. Endoterman proces se opisuje povećanjem količine izdvojene adsorbovane supstance sa porastom temperature, dok se kod egzoternog procesa beleži smanjenje količine adsorbovane supstance pri istim uslovima (Buntić, 2017; Habish, 2017).

Odgovarajuće kontaktno vreme je neophodno kako bi se postigla adsorpciona ravnoteža i dostigla maksimalna adsorpciona efikasnost. Istraživanja ukazuju na činjenicu da ukoliko je adsorbent dovoljno efikasan, obično je za kompletno uklanjanje boje iz efluenta dovoljno reakciono vreme od 3 sata (Agarwal i dr., 2016; Nguyen i dr., 2016; Bethi i dr., 2018; Yavuz i dr., 2018). Svakako da optimizacija procesa doprinosi postizanju zadovoljavajuće efikasnosti pri što kraćem vremenu, što pogoduje procesu i sa ekonomskog aspekta. Jednako kontaktnom vremenu i mešanje reakcione smeše predstavlja bitan parametar dizajna adsorpcionog eksperimenta. Ono utiče na raspodelu adsorbata u masi rastvarača i na formiranje graničnog sloja (Pap, 2017). Optimalna brzina mešanja ustanovljena u većini radova iznosi 180 o/min.

### 2.7.3 Adsorbenti u tretmanu otpadnih voda

Definisane prednosti adsorpcionog procesa su blisko povezane sa prirodom primenjenog adsorbirajućeg materijala. Adsorbent predstavlja poroznu nerastvornu supstancu sa izraženom sposobnošću da vezuje molekule adsorbata za sebe. Nije uvek napravljen od čvrstog materijala, o čemu svedoče i sirovine na bazi tečnosti koje se intenzivno koriste u sintetičkom postupku, poput enzima (Natarajan i dr., 2018). Najvažnije karakteristike dobrog adsorbenta su (Katheresan i dr., 2018):

- adsorpcioni kapacitet, koji direktno doprinosi poboljšanoj efikasnosti adsorpcionog procesa,
- površina i poroznost adsorbenta - što je adsorbent porozniji veća je i njegova površina, a samim tim i kapacitet adsorpcije,
- visoka funkcionalnost pri različitim koncentracijama boje, širokom opsegu pH vrednosti i temperature,
- poželjno kratko vreme za uspostavljanje dinamičke ravnoteže u sistemu,
- odabir adsorbenta zasnovan na osnovu njegove raznolikosti u uklanjanju širokog spektra zagađujućih supstanci, i
- mogućnost regeneracije u cilju ponovne upotrebe.

Generalna podela adsorbenata izvršena je na prirodne i sintetičke adsorbente, odnosno na komercijalne i alternativne adsorbente (Worch, 2012). U prirodne adsorbente najčešće spadaju zeoliti, ugalj, mineralne gline, rude, silikatni materijali, treset i biopolimeri (Wibowo i dr., 2017; Yarusova i dr., 2017; Gouda i dr., 2019). Pored toga, biosorbenti su ostvarili veliku efikasnost na polju biosorpcije, a predstavljaju biološki materijal ili mikroorganizme poput algi, bakterija i gljiva, šumskog otpada, crvenog mulja (Manna i dr., 2018; Perez-Calderon i dr., 2018).

Veliko interesovanje na tržištu su stekli adsorbenti proizvedeni iz organskog otpada ili nusprodukata različitih tipova proizvodnje, tzv. *low-cost* adsorbenti. Njihova osnovna prednost

se ogleda u velikoj zastupljenosti, kao i upotrebi sa minimalnom obradom i bez dodatnih troškova ulaganja. U poređenju sa sintetičkim adsorbentima, njihov adsorpcioni kapacitet je znatno niži, ali povod za široku upotrebu na tržištu je svakako cena i pripreme i primene (Callery i dr., 2016; Turk Sekulić i dr., 2018; Pyrzyńska, 2019). U literaturi je zabeležena primena brojnih *low-cost* adsorbenata poput ljuske kokosa (Yanan i dr., 2018), piljevine (Chen i dr., 2018b), pepela (Agarwal i Rani, 2017), riže (Scaglioni i Badiale-Furlong, 2016), ostataka voća poput koštica višanja/trešanja (Vukelić i dr., 2018), supstance bogate taninom, kore narandže (Khodaie i dr., 2013; Singh i dr., 2018), semenke bundeve (Subbaiah i Kim, 2016), ljuske pšenice (You, 2016), itd. U tabeli 7 su prikazani odabrani adsorbenti za tretman boja i njihovi adsorpcioni kapaciteti.

**Tabela 7.** Postignuti adsorpcioni kapaciteti odabranih adsorbenata za uklanjanje boja

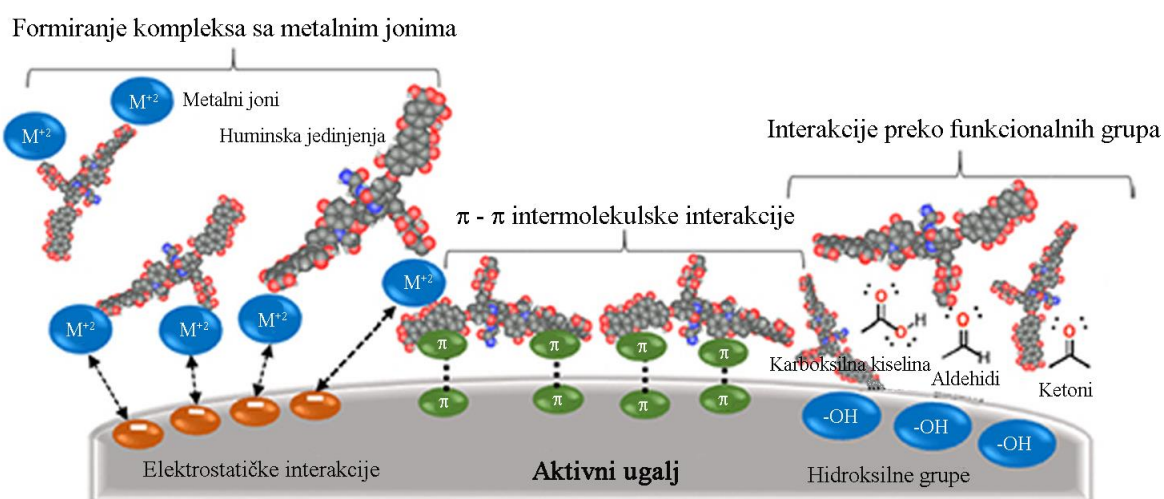
Poreklo adsorbenta	Boja	Specifična površina (m <sup>2</sup> /g)	Adsorpcioni kapacitet (mg/g)	Referenca
Ugalj gangue	X-56 katjonska crvena	3,35	1044	Zhou i dr., 2019
Hibridne alginat/prirodni bentonit kompozitne perle	Methylen Blue	84	1171	Oussalah i dr., 2019
Biochar iz školjke	Malachite green	87,57	12,502	Dai i dr., 2018
Keratin sa primarnim aminima	Reactive Black 5	229	1250	Song i dr., 2017
Kitosan (nanomaterijal)	Eosin Yellow	-	52,91	Anitha i dr., 2016
Aktivni ugalj iz kafe	Acid Orange 7	704,2	574	Jung i dr., 2016
Leteći pepeo	Reactive Black	-	54,3	Ferrero, 2015
Peščana karbonska pena (nanomaterijal)	Methylen Blue	17	43,5	Vijwani i dr., 2015

Najveći adsorpcioni kapacitet ostvaruju komercijalni ili sintetički adsorbenti, koji se odlikuju time da svaki adsorbent u okviru neke grupe poseduje uniformne osobine, te ih to čini sposobnim da, pored boja, uklanjaju čitav spektar zagađujućih supstanci. Najčešće korišćeni komercijalni adsorbenti su aktivni ugalj, silika gel, oksidni i polimerni adsorbenti i sintetički zeoliti (Natarajan i dr., 2018; Singh i dr., 2018). Najefikasniji među njima, aktivni ugalj, stekao je veliku primenu u tretmanima otpadnih voda zbog svojih karakteristika: velika specifična površina (500 - 2000 m<sup>2</sup>/g), visok adsorpcioni kapacitet (i do 1000 mg/g), razvijena unutrašnja mikro- i mezoporozna struktura, veliki broj funkcionalnih grupa na površini preko kojih uspostavlja različite tipove interakcija sa adsorbatom, kao i laka modifikacija površine u cilju poboljšanja njegovih karakteristika. Najčešće se dobija iz sirovina kao što su drvo, drveni ugalj, antracit i koks, bitumenski ugalj, treset, mada je ustanovljeno da gotovo bilo koji ugljenični materijal može da bude prekursor za njegovo dobijanje ukoliko se aktivira odgovarajućim

fizičkim ili hemijskim procesima (Pavithra i dr., 2019). Trend „zelene“ hemije zauzeo je značajno mesto i na polju sinteze aktivnog uglja, te se danas koriste brojni ekološki prihvatljiviji materijali za njegovu sintezu poput otpadne biomase u vidu otpada iz šumske industrije ili poljoprivredni nusproizvodi, kao i industrijski i komunalni otpad (Pap i dr., 2017; Pap i dr., 2018). U sastavu aktivnog uglja prevladava ugljenik sa 50 - 90 %, dok su u manjoj meri zastupljeni kiseonik sa 7 - 35 %, sumpor 0 - 1 %, azot 0,5 - 5 % i vodonik 0,5 - 5 %. Dostupan je u obliku praškastog aktivnog uglja i granulisanog aktivnog uglja pri čemu je najveći deo radova baziran na primeni granulisanog oblika, prevashodno zbog lakog odvajanja granula od tretirane vode. Najčešće se sintetiše u vidu vlakna, granula, peleta i praha, koji se konvencionalno koristi u tretmanima uklanjanja boja zbog veće specifične površine u odnosu na druge oblike. Mikroporozni aktivni ugalj se koristi za uklanjanje malih molekula (manjih od 1 nm), dok se makroporozni ili mezoporozni aktivni ugljevi koriste za uklanjanje velikih molekula (veće od 1 nm) iz otpadnih voda (Natarajan i dr., 2018).

Tretman otpadnih voda baziran na adsorpciji nije moguće opisati putem jednog mehanizma, pre svega zbog kompleksnosti samog matriksa, a zatim i zbog složene strukture adsorbenta (Pal i Pal, 2019). Otpadne vode grafičke industrije su obogaćene velikom količinom polarnih i nepolarnih organskih molekula, kao i teškim metalima, te su stoga autori Ghani i dr. (2017) predložili sledeće mehanizme vezivanja različitih polutanata za aktivni uglja (slika 19):

- i. adsorpcija na celokupnoj površini aktivnog uglja uz ravnomernu distribuciju adsorbovanih molekula, gde će spoljašnje funkcionalne grupe adsorbata ostvariti interakcije sa adsorbentom putem jonske izmene ili sa površinskim hidroksilnim grupama aktivnog uglja;
- ii. uspostavljanje  $\pi - \pi$  interakcija sa molekulima koji poseduju više od dve dvostruke i trostruke veze, pri čemu dolazi do formiranja polinuklearnih aromatična jedinjenja između adsorbata i adsorbenta;
- iii. formiranje kompleksa sa metalnim jonima poreklom iz otpadnih voda, pri čemu dolazi do uspostavljanja elektrostatičkih interakcija između negativno naelektrisane površine i pozitivnog naelektrisanog kompleksa.



Slika 19. Mehanizam adsorpcije na aktivnom uglju (Ghani i dr., 2017)

Ipak, iskorišćenost aktivnog uglja ima svoj vek trajanja, te će njegova upotreba nakon nekoliko ciklusa izazvati zasićenost pora i tako iskorišćen aktivni ugalj u poređenju sa svežim materijalom će imati manji adsorpcioni kapacitet. Ipak, regeneracija aktivnog uglja je moguća putem njegove reaktivacije odabranim termičkim postupkom (*Katheresan i dr., 2018*).

U ovoj doktorskoj disertaciji adsorpciona metoda je primenjena kao dodatna tehnološka operacija sa ciljem prevazilaženja posledica primenjenog Fenton procesa, poput uzanog pH opsega primenljivosti u izraženo kiseloj sredini i generisanja toksičnih degradacionih proizvoda. Kao adsorpcioni materijal je korišćen alternativni aktivni ugalj sintetisan iz koštica divlje šljive.

## 2.8 METOD OCENJIVANJA ŽIVOTNOG CIKLUSA

Kako se svest o očuvanju životne sredine povećava, industrija sve veću pažnju usmerava ka razmatranju činjenice kako se sprovedeni proizvodni procesi odražavaju na životnu sredinu, tj. ka prirodi i obimu ekoloških uticaja industrijskih aktivnosti. Pojedine aktivnosti možda neće ostvariti neposredan uticaj na životnu sredinu, druge mogu imati veći globalni uticaj, dok neki od uticaja dovode do kumulativnih i sinergističkih efekata u prostoru i vremenu (*Pieragostini i dr., 2012*). Određivanje najbolje raspoloživih tehnika zahteva odabir najučinkovitijih tehnika uz postizanje visokog nivoa očuvanja životne sredine u celini, što zahteva implementaciju ekoloških sirovina i procesa, kao i praksu koja se bazira na minimizaciji otpada, nultoj emisiji i odgovornosti proizvođača. Na taj način se podstiče integracija eko-dizajna u razvoju proizvodnog procesa (*Oldfield i dr., 2018*).

Usled povećanja broja i složenosti dostupnih tretmana koji se baziraju na primeni ekoloških sirovina i procesa, javlja se sve veća potreba za procenom njihovog uticaja na životnu sredinu u poređenju sa konvencionalnim tretmanima. U tom smislu, metodologija ocene životnog ciklusa (eng. *life cycle assesment analysis* - LCA) je pogodan alat za analizu usled sveobuhvatnog pogleda, međunarodne standardizacije i činjenice da predstavlja studiju koja razmatra sve materijalne i energetske tokove u svim fazama životnog veka proizvoda uz procenu uticaja životnog ciklusa materijala na životnu sredinu, od ekstrakcije sirovine do završne faze kada proizvod postane otpad (*Agarski i dr., 2017*).

Istorijski gledano, prva LCA je definisana kao inventar životnog ciklusa, a 1969. godine ga je kompanija Coca-Cola implementirala sa ciljem utvrđivanja koja vrsta ambalaže je ekološki najprihvatljivija (*Levy, 2017*). Od tada su širom sveta sprovedene brojne LCA studije, pri čemu je Međunarodna organizacija za standardizaciju (eng. *International Organisation for Standardization* - ISO) razvila standard ISO 14040 za procenu životnog ciklusa koji je, upotpunjen standardom ISO 14044, i danas na snazi (*ISO 14040, 2006; ISO 14044, 2006; Levy, 2017*). Danas je LCA prihvaćen alat za holističko, sistematsko i multidisciplinarno kvantifikovanje ekološkog opterećenja proizvoda, procesa ili aktivnosti, kao i njihovih potencijalnih uticaja tokom čitavog životnog ciklusa. Ova metodologija omogućava procenu kumulativnog uticaja na životnu sredinu koji proističu iz svih faza životnog ciklusa proizvoda, često uključujući uticaje koji se ne razmatraju u tradicionalnim analizama, poput eksploatacije sirovina, transporta materijala, i krajnjeg odlaganja proizvoda (*EPA, 2006; Pieragostini i dr., 2012; Sabeen i dr., 2018*).

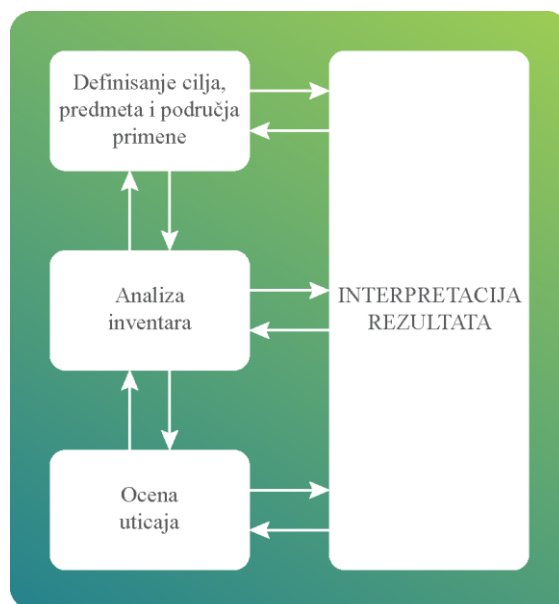
Termin „životni ciklus“ odnosi se na ključne aktivnosti u toku životnog veka proizvoda, od njegove proizvodnje i upotrebe do konačnog odlaganja, uključujući eksploataciju sirovine koja je potrebna za proizvodnju ispitivanog proizvoda. Slika 20 ilustruje moguće faze koje se razmatraju u metodologiji procene životnog ciklusa (*EPA, 2006; Levy, 2017*).



**Slika 20.** Faze životnog ciklusa (Levy, 2017)

LCA se definiše kao sistematski pristup koji obuhvata 4 faze, slika 21 (Levy, 2017):

- 1) Definisane cilja i predmeta, kao i glavne hipoteze istraživanja,
- 2) Analizu inventara u kojoj se prikupljaju podaci kako bi se kvantifikovali ulazni i izlazni parametri sistema,
- 3) Procena uticaja životnog ciklusa i
- 4) Interpretacija rezultata analize inventara.



**Slika 21.** Faze LCA (Levy, 2017)

Prva faza procene životnog ciklusa definiše cilj i predmet studije, kao i razloge za sprovođenje studije uz definisanje auditorijuma kome se nameravaju saopštiti dobijeni rezultati. Na taj način se uspostavlja kontekst u kojem će se vršiti procena i identifikovati granice sistema, kao i efekti na životnu sredinu koje treba razmotriti u toku same procene. Pri tome se utvrđuju sledeće stavke: funkcije sistema proizvoda, funkcionalna jedinica, sistem proizvoda koji se ispituje, pretpostavke, ograničenja, vrsta uticaja i metodologija, tačnost rezultata, kao i tumačenje rezultata kako bi analiza bila nedvosmislena i upotrebljiva (Agarski, 2015; Esnouf i dr., 2019). Svaka odluka koja se donosi tokom definisanja cilja i faze određivanja opsega utiče na to kako će se studija sprovoditi kao i na samu relevantnost konačnih rezultata.



Druga faza, analiza inventara, podrazumeva identifikaciju i kvantifikaciju opterećenja životne sredine koja je povezana sa procesom ili aktivnostima, kao što su potrošnja energije, vode i materijala, ali i emisiju iskorišćenih sirovina u okružujuću sredinu, pri čemu su svi obuhvaćeni ulazima i izlazima sistema.

Procena uticaja, kao treća faza LCA, karakteriše i procenjuje potencijalne efekte iskorišćenih sirovina i energije, identifikovanih u inventaru, na životnu sredinu. Podaci iz inventara dodeljeni su određenim kategorijama uticaja, poput ljudskog zdravlja, kvaliteta ekosistema i resursa.

U četvrtoj fazi interpretacije i tumačenja rezultata kombinuju se nalazi analize inventara i ocenjivanja uticaja i usklađuju sa utvrđenim ciljem i predmetom radi donošenja zaključaka i preporuka, identifikujući oblasti za poboljšanje životne sredine sistema koji se proučava (*Araujo i dr., 2014; Agarski, 2015; Levy, 2017; Du i dr., 2019*).

Prednosti primene LCA su brojne. One se ogledaju u tome što mogu pomoći donosiocima odluka da izaberu proizvod ili proces koji rezultira najmanjim negativnim uticajem na životnu sredinu. Dobijeni rezultati i informacije se mogu implementirati i u druge analize, poput ekonomske analize sprovedenog procesa sa ciljem smanjenja troškova i poboljšanja performansi odabranog proizvoda ili procesa. Pored toga, LCA podaci identifikuju prenos uticaja na životnu sredinu iz jednog medijuma u drugi, ili iz jedne faze životnog ciklusa u drugu. Izvođenjem LCA, analitičari mogu da uporede zdravstvene i ekološke uticaje između dva ili više konkurentna proizvoda/procesa, ali i da identifikuju uticaje na jednu ili više specifičnih ekoloških oblasti od značaja, kao i da kvantifikuju emisiju ispitivanih materija u vazduh, vodu ili zemljište u odnosu na svaku fazu životnog ciklusa. Danas se LCA široko koristi kao alat za donošenje odluka u odabiru procesa, dizajnu i optimizaciji kako bi se identifikovale čiste tehnologije (*Xavier i dr., 2012*).

Uprkos navedenim pogodnostima, LCA metodologija ostvaruje subjektivni pristup u okviru nekoliko aspekata, kao što su granice sistema, definisanje ciljeva i tumačenje rezultata sa nedovoljnom pouzdanošću. Izvođenje LCA može biti intenzivno resursno i vremenski, a dostupnost podataka može u velikoj meri uticati na tačnost konačnih rezultata. Zbog toga je važno da se proceni dostupnost podataka, vreme potrebno za sprovođenje studije i finansijska sredstva potrebna u skladu sa projektovanim koristima LCA (*Pieragostini i dr., 2012*).

### **2.8.1 Primena LCA u grafičkoj industriji i tretmanu industrijskih otpadnih voda**

U pogledu korišćenja LCA metodologije u oblasti grafičke industrije, autori *Ghose i Chinga-Carrasco (2013)* ukazuju na činjenicu da su značajne mere preduzete za održanje visokih ekoloških performansi proizvodnog procesa investiranjem u efikasnije sirovine i materijale. Na taj način se postiže smanjenje potrošnje energije i količina iskorišćenog papira, što dalje doprinosi smanjenju emisije gasova staklene bašte, a samim tim i manjem uticaju na klimatske promene. Stoga se implementacija obnovljivih izvora energije smatra najisplativijim načinom za smanjenje emisije ugljen-dioksida. Ipak, većina LCA studija je svoje rezultate vezala samo za jednu kategoriju uticaja, najčešće potencijal globalnog zagrevanja, koji se obično definiše kao emisija gasova staklene bašte preko ekvivalentne jedinice ekološke stope ugljen-dioksida, tzv. *carbonfoot print*. *Bousquin i dr. (2012)* u svom radu pružaju kritički pregled javno dostupnih izveštaja o proceni životnog ciklusa u grafičkoj industriji, te ističu da su publikacije

za procenu životnog ciklusa, koje su imale za cilj da diferenciraju proizvode na osnovu njihovog uticaja na životnu sredinu, uglavnom fokusirane na tri ili četiri glavna uticaja, umesto na predstavljanje konačnog rezultata ili potpunijeg skupa uticaja. Iako se jedan indikator ne može tumačiti kao mera održivosti životne sredine, primena LCA metodologije se i dalje efikasno primenjuje sa ciljem minimiziranja štetnih uticaja na životnu sredinu, što se efikasno kombinuje sa sprečavanjem generisanja otpada, recikliranjem materijala, optimalnim iskorišćenjem električne energije praćenim poboljšanjem energetske efikasnosti i adekvatnim odlaganja otpada (Andrade i dr., 2012).

U okviru tretmana industrijskih otpadnih voda, LCA metodologija je uglavnom korišćena za ekološku ocenu tehnologija zasnovanih na fizičko-hemijskim procesima (Foteinis i dr., 2018; Tarpani i Azapagic, 2018; Gallego-Schmid i Tarpani, 2019; Gallego-Schmid i dr., 2019) i u okviru poređenja konvencionalnih i alternativnih tretmana optimizovanih za životnu sredinu (Opher i Friedler, 2016; Torregrossa i dr., 2018; Awad i dr., 2019). Najveću svrhu LCA ostvaruje kako bi se uporedile ekološke performanse određenih Fenton procesa, gde istraživač utvrđuje koji vid tretmana je sa ekološkog aspekta poželjniji. Ipak, primena bilo koje tehnologije otpadnih voda trebala bi da se odnosi ne samo na efikasnost degradacije, mineralizacije ili smanjenja toksičnosti, već da obuhvati celokupan uticaj na životnu sredinu. Ovo bi moglo biti posebno relevantno u slučaju unapređenih procesa oksidacije, koji su obično veoma zahtevni sa aspekta potrošnje hemikalija, električne energije i generisanja degradacionih proizvoda sa potencijalnim uticajem na životnu sredinu (mulj obogaćen metalima, iskorišćeni čvrsti katalizatori, itd.).

Rodriguez i dr. (2016) su primenili LCA metodologiju u okviru homogenog i heterogenog Fenton procesa za tretman otpadne vode farmaceutske industrije, gde je akcenat stavljen na kvantifikaciju potrošnje energije, emisiju štetnih gasova, kao i na ocenu njihovog uticaja na ljudsko zdravlje. Najveći negativan uticaj na životnu sredinu je ostvario tretman mulja generisan nakon sprovedenog homogenog Fenton tretmana. Grupa autora Chatzisyneon i dr. (2013) su procenili uticaj tri unapređena procesa oksidacije (UV/TiO<sub>2</sub> kataliza, oksidacija vlažnim vazduhom i elektrohemijaska oksidacija) za tretman otpadnih voda na životnu sredinu, pri čemu su rezultati potvrdili činjenicu da je ekološka održivost oksidacionih tretmana snažno povezana sa energetske zahtevima primenjenih tehnologija.

U ovoj doktorskoj disertaciji, metodom ocenjivanja životnog ciklusa, izvršiće se razmatranje ekoloških aspekata sinteze Fenton katalizatora (gvožđe(II)-sulfata, gvožđe(III)-molobdata i nZVI), pri čemu će se razmatrati svi materijalni i energetski tokovi u svakoj fazi sintetičkog puta.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

Predmet istraživanja ovog rada je ispitivanje mogućnosti primene gvožđe(II)-sulfata, gvožđe(III)-molibdata i nZVI čestica kao efikasnih katalizatora homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa, respektivno u okviru tretmana obojene otpadne vode iz grafičke industrije. Otpadna voda je generisana nakon procesa flekso štampe i obojena je osnovnim procesnim bojama: cijan, magentom, žutom i crnom. Budući da se efluent u okviru flekso štampe generiše nakon pranja valjaka i komora za sakupljanje boje, svaki uzorak otpadne vode je obojen jednom procesnom bojom. Stoga su, u okviru postupka uzorkovanja, prikupljena četiri različita efluenta.

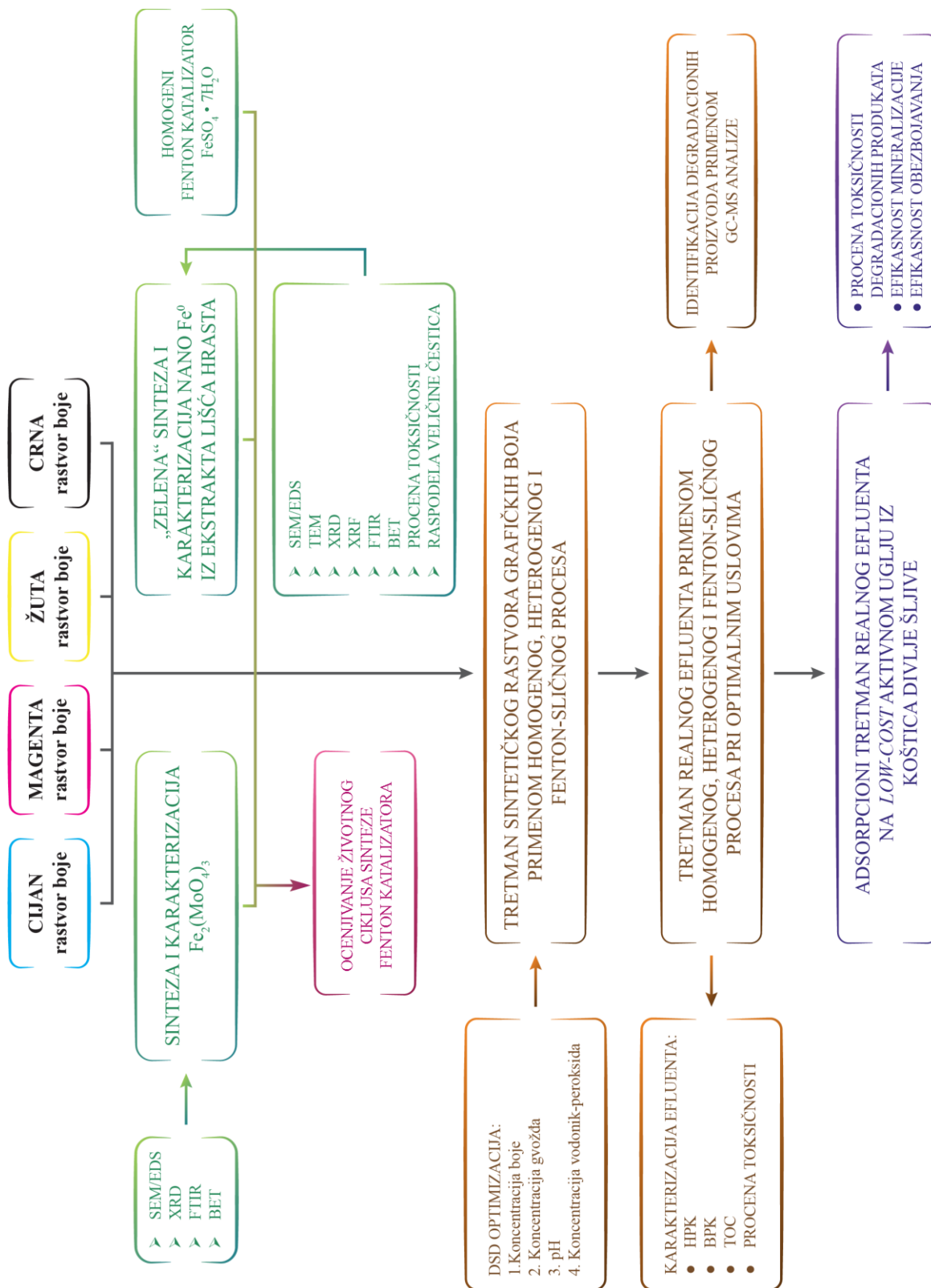
Eksperiment se odvijao u četiri faze:

- Prva faza je obuhvatila sintezu i karakterizaciju Fenton katalizatora. Katalizator gvožđe(II)-sulfat je komercijalnog porekla, dok su gvožđe(III)-molibdat i „zeleno“ nZVI sintetisani u laboratorijskim uslovima.
- Druga faza se zasnivala na primeni homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa u cilju ispitivanja efikasnosti tretmana na sintetičkim model rastvorima grafičkih boja. Primenom statističke metode DSD ispitan je uticaj osnovnih procesnih uslova (inicijalna koncentracija boje, koncentracija gvožđa, pH vrednost i koncentracija vodonik-peroksida), pri čemu je izvršena optimizacija eksperimenta u cilju postizanja najvećeg stepena obezbojavanja i mineralizacije ispitivanih uzoraka. U okviru druge faze izvršen je tretman realnih efluenta generisanih nakon procesa štampe pri optimizovanim procesnim uslovima, a potom je sprovedena i karakterizacija efluenta pre i nakon primenjenog tretmana kako bi se ustanovio mehanizam degradacije grafičke boje i mogućnost bezbednog ispuštanja efluenta u recipijent.
- Post-tretman realnog efluenta je izvršen u trećoj fazi istraživanja, pri čemu je primenjena adsorpciona metoda na *low-cost* sintetisanom aktivnom uglju iz koštica divlje šljive. Dodatni tretman realnog efluenta je bio neophodan zbog rešavanja pojedinih nedostataka Fenton procesa, kao što su smanjenje toksičnosti nastalih degradacionih proizvoda i neutralizacija, odnosno povećanje pH vrednosti tretirane otpadne vode.
- U četvrtoj fazi je primenjena opisna LCA metoda kao strategija koja ispituje ekološke performanse primenjenih Fenton katalizatora, razmatra materijalne i energetske tokove u svakoj fazi životnog veka proizvoda i na taj način identifikuje kritične faze sintetičkog puta, te procenjuje uticaj životnog ciklusa materijala na životnu sredinu, od ekstrakcije sirovine do završne faze kada proizvod postane otpad.

### 3.1 PLAN ISTRAŽIVANJA

Plan ispitivanja je šematski prikazana na slici 22, a sprovedeni eksperiment se može razdvojiti u nekoliko pravaca:

1. Sinteza i karakterizacija nZVI iz ekstrakta lišća hrasta.
2. Sinteza i karakterizacija gvožđe(III)-molibdata.
3. Ispitivanje efikasnosti uklanjanja boje primenom homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa pri različitoj dozi katalizatora, početnoj koncentraciji boje, pH vrednosti i koncentraciji vodonik-peroksida. Eksperimenti su praćeni kinetičkim modelima, a optimizacija je sprovedena zbog postizanja efikasnijeg obezbojavanja i mineralizacije efluenta.
4. Karakterizacija tretiranog efluenta, radi razmatranja stepena degradacije organskih kontaminanata, izvršena je određivanjem osnovnih fizičko-hemijskih parametara, poput pH vrednosti, elektroprovodljivosti, mutnoće, HPK, BPK, TOC, procene toksičnosti, sadržaja deterdženata, hlorida i ukupnih fosfata.
5. Identifikacija produkata degradacije tretiranog efluenta primenom kvalitativne GC-MS analize, pri čemu će karakterizacija imobilizacionih i nastalih produkata omogućiti predlog mehanizma degradacije boje.
6. Adsorpcioni tretman realnog efluenta primenom alternativnog aktivnog uglja sintetisanog iz koštica divlje šljive.
7. Ocenjivanje životnog ciklusa sinteze Fenton katalizatora.



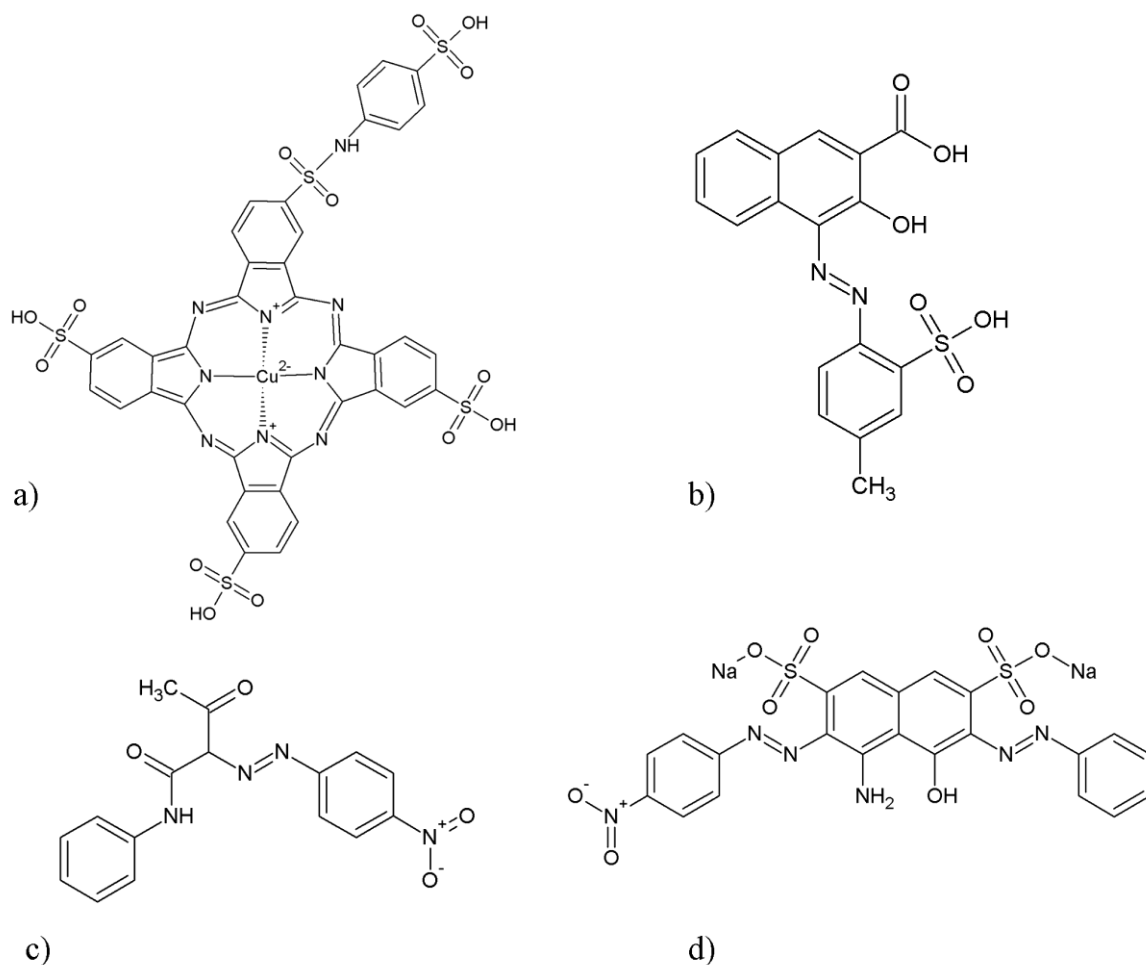
Slika 22. Šematski prikaz plana istraživanja

## 3.2 MATERIJALI I PROCEDURE ISPITIVANJA PRVE I DRUGE FAZE ISTRAŽIVANJA

### 3.2.1 Materijali prve i druge faze eksperimenta

U eksperimentalnom delu prve faze korišćene su sledeće hemikalije: vodonik-peroksid (30%, NRK Inženjering, Srbija) natrijum-hidroksid i gvožđe(II)-sulfat heptahidrat (> 98,8% POCH, Poljska) i sumporna kiselina (>96%, J.T. Baker - Fischer Scientific, USA). Za sintezu nZVI iz ekstrakta lišća hrasta korišćeno je gvožđe(III)-hlorid heksahidrat (Centrohem, Srbija). Za sintezu čvrstog katalizatora gvožđe(III)-molibdata ( $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ) korišćeni su: gvožđe(III)-nitrat monohidrat (>98%, Sigma-Aldrich), amonijum-hidroksid (>98,8%, Centrohem, Srbija) i amonijum molibdat-tetrahidrat (99%, Centrohem, Srbija). Za pripremu svih radnih rastvora željenih koncentracija korišćena je dejonizovana voda i hemikalije čistoće *pro analysi*, a analize ispitivanih uzoraka su vršene direktno, bez prethodnog tretmana.

Eksperimenti su izvršeni na vodenim rastvorima sintetičkih CMYK boja, koje su proizvedene od strane Flint grupe. Strukturne formule i osnovne karakteristike korišćenih boja su prikazane na slici 23 i u tabeli 8.



Slika 23. Strukturna formula: a) cijan boje; b) magenta boje; c) žute boje; d) crne boje

**Tabela 8.** Osnovne karakteristike CMYK boja

Parametar	Cijan	Magenta	Žuta	Crna
<b>Klasa boje</b>	Ftalocijanska	Azo	Azo	Azo
<b>Indeks boja</b>	PB15:3	PR57:1	PY4	PK7
<b>CAS broj</b>	147-14-8	5281-4-9	1657-16-5	1064-48-8
<b>Hemijska formula</b>	C <sub>32</sub> H <sub>16</sub> CuN <sub>8</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>9</sub> S <sub>2</sub>
<b>Molekulska masa</b>	576,07 g/mol	352 g/mol	326,3 g/mol	616,49 g/mol
$\lambda_{\max}$	636 nm	573 nm	437 nm	613 nm

Na osnovu metode kalibracione krive određena je koncentracija CMYK boja u uzorcima otpadnih voda koja je iznosila: 54,48 mg/l, 88,56 mg/l, 125,82 mg/l i 168,43 mg/l za cijan, magentu, žutu i crnu boju, respektivno. Apsorbancija rastvora grafičkih boja je merena na UV/VIS spektrofotometru (Genesys 10S, Thermo Fisher) na utvrđenim maksimalnim talasnim dužinama karakterističnim za odabrane grafičke boje. Osnovni rastvor boja je pripremljen rastvaranjem 1 g boje u 1 l dejonizovane vode. Željena koncentracija radnog rastvora je pripremljena razblaživanjem osnovnog rastvora u dejonizovanoj vodi.

Kao realan efluent korišćena je otpadna voda iz jedne flekso štamparije u Novom Sadu, za koju je ustanovljeno da tečni otpad ne sakuplja i ne odlaže, već ga ispušta u recipijent bez prethodno sprovedenog tretmana. Obojene otpadne vode su generisane nakon procesa štampanja, kao rezultat neophodnog čišćenja i pranja sistema valjaka za nanos boje i komora za boju.

### 3.2.2 Sinteza nZVI katalizatora

„Zelena“ sinteza nZVI čestica je sprovedena prikupljanjem opalog lišća hrasta (lat. *Quercus Peatrea*) iz Nacionalnog Parka Fruška gora, u Vojvodini. Priprema materijala za ekstrakciju je sprovedena u nekoliko koraka: lišće je usitnjeno u kuhinjskoj seckalici, a zatim prosejano kroz sito sa okcima veličine 2 mm. Za dalju ekstrakcionu proceduru je korišćeno lišće prečnika manjeg od 2 mm koje je sušeno tokom 48 sati na temperaturi od 50 °C. Ekstrakcija je vršena prema uputstvu autora *Machado i dr.* (2013), slika 24.

**Slika 24.** Sinteza nZVI čestica

37 g osušenog lišća je kuvano u 1000 ml dejonizovane vode na magnetnoj mešalici (C-MAG HS 7) na temperaturi 80 °C tokom 20 min. Nakon isteka reakcionog vremena, reakciona smeša je profiltrirana na Büchner-ovoj filter pumpi (Vacuum Pump V-100). Prikupljeni ekstrakt je pomešan sa 0,1 M rastvorom gvožđe(III)-hlorida heksahidrata u zapreminskom odnosu 1:3. Prilikom mešanja, boja rastvora je prešla iz žute u tamno braon potvrđujući formiranje nano čestica ZVI (Kecić i dr., 2018). Na ovaj način je postignuta koncentracija gvožđa u rastvoru od 1,359 g/l.

### 3.2.3 Sinteza katalizatora $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Heterogeni Fenton katalizator,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , je sintetisan prema proceduri autora Tian i dr. (2011), pri čemu je korišćen vlažni hemijski postupak (slika 25). Rastvor amonijum-hidroksida (2 M) je dodat rastvoru amonijum molibdata-tetrahidrata (0,01 M), a potom je u smešu koja se mešala na magnetnoj mešalici u kapima dodat rastvor gvožđe(III)-nitrata monohidrata (0,093 M). Nakon dodate celokupne zapremine gvožđe(III)-nitrata, rastvor je mešan na magnetnoj mešalici 2h na sobnoj temperaturi. Dobijeni precipitat je filtriran i ispiran sa dejonizovanom vodom, a zatim sušen na 105 °C tokom 24h. Kalcinacija osušenog precipitata je vršena na 550 °C tokom 2h, što je uslovalo smanjenja specifične površine i eliminaciju nečistoća.



Slika 25. Sinteza  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  katalizatora

### 3.2.4 Karakterizacija sintetisanih Fenton katalizatora

Morfologija sintetisanih Fenton katalizatora, nZVI i  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , i njihove površinske karakteristike su ispitane primenom navedenih metoda:

- skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetsom disperzijom X zraka (eng. *scanning electron microscopy/energy dispersive spectrometry* - SEM/EDS),
- transmisionne elektronske mikroskopije (eng. *transmission electron microscopy* - TEM)
- rendgenske fluorescencije (eng. *X-ray fluorescence* - XRF),
- infracrvene spektroskopije sa Furijevom transformacijom (eng. *Fourier-transform infrared spectroscopy* - FTIR),
- rendgenske difrakcione analize (eng. *X-ray diffraction* - XRD),
- određivanjem specifične površine i poroznosti (eng. *Brunauer -Emmett -Teller* - BET)
- raspodele veličine čestica, i
- evaluacije toksičnosti.



SEM/EDS ispitivanje morfoloških karakteristika i mikrostrukture sintetisanih Fenton katalizatora izvršeno je snimanjem na elektronskom mikroskopu SEM TM3030 (Hitachi High-Technologies, S-4700 Tip II Japan). Ujedno je EDS mapirao elemente na površini katalizatora pri ubrzanju od 15 kV (Brucker Kuantak 70 rendgenski detektorski sistem, Brucker Nano, GmbH Nemačka). Na ovaj način je moguće identifikovati prisutne faze, njihovu orijentaciju, nehomogenost, kao i strukturne defekte materijala.

TEM analiza (Philips CM 10) je korišćena za detekciju oblika i veličine sintetisanih nZVI čestica. Suspenzija nanomaterijala je pripremljena u metanolu, a uzorci su analizirani nakon sušenja.

Elementarni sastav sintetisanog nanomaterijala je određen primenom XRF analize (Olympus Delta Premium 2000 CKS-Ks fluorescentni analizator). Kao nedestruktivna analitička metoda, XRF je izvršena merenjem fluorescentnog (sekundarnog) vazduha emitovanog od strane prethodno osvetljenog uzorka.

U cilju identifikacije karakterističnih funkcionalnih grupa na površini sintetisanih Fenton katalizatora primenjena je FTIR spektroskopija. FTIR spektri Fenton katalizatora su snimljeni na Furijevom transformacionom infracrvenom spektrometru Thermo-Nicolet Nekus 670. Spektar je zabeležen u opsegu od 4000-6000  $\text{cm}^{-1}$  u modu difuzne refleksije, sa rezolucijom od 4  $\text{cm}^{-1}$ .

XRD analiza je sprovedena na osušenom uzorku nZVI i  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  na Rigaku MiniFlek II desktop rendgenskom difraktometru sa Cu  $K\alpha$  zračenjem, u rasponu  $2\theta$ , od  $3^\circ$  do  $90^\circ$ , sa korakom od  $0,03^\circ$ .

Za određivanje specifične površine i poroznosti Fenton katalizatora primenjena je BET metoda, korišćenjem 77 K  $\text{N}_2$  adsorpciono-desorpcione izoterme, a analiza je sprovedena na instrumentu AutosorbiQ Surface Area Analyzer (Quantochrome Instruments, USA). Interpretacija rezultata specifične površine materijala i raspodele pora je izvršena preko desorpcione izoterme korišćenjem Barrett-Joyner-Halenda (BJH) modela za mezopore, odnosno primenom *t*-test metode za mikropore.

Raspodela veličine nZVI čestica i utvrđivanje eventualne agregacije nanočestica je određena na Zetasizer Malvern Nano ZS, merenjem zeta potencijala.

Za ispitivanje toksičnosti sintetisanog nanomaterijala i tretiranog efluenta primenjena je standardna SRPS EN ISO 11348-3:2009 metoda, Kvalitet vode - Određivanje efekta inhibicije uzoraka vode na emisiju svetlosti *Vibrio fischeri* (ispitivanje luminiscentnim bakterijama). Analiza toksičnosti ispitivanih uzoraka je izvršena na uređaju LUMISTox 300, a rezultati obrađeni u softveru LUMISsoftIV (HACH-LANGE GmbH, Nemačka). Inhibicija luminescencije gram negativnih *Vibrio fischeri* bakterija određuje se serijom testova, kombinujući specifičnu zapreminu test uzorka ili razblaženja sa luminiscentnom suspenzijom bakterija. Glavni kriterijum je luminescencija bakterija, koja se meri posle kontaktnog vremena od 15 ili 30 minuta, ili opciono nakon 5 minuta, uzimajući u obzir faktor korekcije, koji predstavlja merenje promene intenziteta u kontrolnom uzorku tokom vremena izlaganja. Efekat inhibicije uzoraka može se interpretirati preko GL vrednosti ili  $\text{EC}_{20}$  i/ili  $\text{EC}_{50}$  vrednosti. GL vrednost predstavlja nivo razblaženja pri kom ispitivani uzorak izaziva manje od 20% inhibicije

testiranih organizama. Na osnovu GL vrednosti uzorci su podeljeni u tri kategorije: visoko toksični (GL > 100), umereno toksični (GL 10 - 100) i nisko toksični uzorci (GL < 10). Efektivne koncentracije EC<sub>20</sub> i EC<sub>50</sub> predstavljaju koncentracije uzorka u testu koje uzorkuju 20%, odnosno 50% inhibicije rasta prisutnih bakterija *Vibrio fischeri* (Wang i dr., 2002).

### 3.2.5 Eksperimentalna procedura

Ispitivanje efikasnosti obezbojavanja vodenog rastvora grafičke boje vršeno je serijom eksperimenata na aparaturi za JAR test (*FC6S Velp scientific, Italija*). Eksperimenti su sprovedeni mešanjem 0,25 l vodenog rastvora grafičke boje koncentracije 20 - 180 mg/l sa Fenton katalizatorom (koncentracija gvožđa 0,75 - 60 mg/l). Nakon podešavanja pH vrednosti (*AD110 Adwa*), dodatkom 0,1 M rastvora ccH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ili NaOH, uzorci su mešani u vremenskom periodu od 60 minuta, pri brzini mešanja od 120 o/min i konstantnoj temperaturi od 23 °C (slika 26). Nakon isteka reakcionog vremena, merena je apsorbancija na talasnoj dužini karakterističnoj za tretiranu boju. Sva spektrofotometrijska merenja, uključujući određivanje apsorpcionih maksimuma ( $\lambda_{max}$ ) za ispitivanu boju kao i praćenje promene apsorbancije tokom eksperimenata, vršena su na UV/VIS spektrofotometru Genesys 10S, Thermo Fisher.



**Slika 26.** Obezbojavanje sintetičkih rastvora CMYK grafičkih boja

Efikasnost obezbojavanja vodenog rastvora grafičke boje i realnog efluenta izračunata je prema jednačini (21):

$$E (\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} * 100 \quad (21)$$

gde je: A<sub>0</sub> - početna apsorbancija obojenog vodenog rastvora boje ili efluenta, a A - apsorbancija vodenog rastvora uzorka nakon izvršenog Fenton procesa.

### 3.2.6 Karakterizacija tretiranog efluenta

Fizičko-hemijska karakterizacija efluenta pre i nakon Fenton tretmana je obuhvatila merenje pH vrednosti, električne provodljivosti, temperature (*AD110 Adwa instrument*), mutnoće (*Turb 430 IR WTW*), HPK, BPK (*H1.002 - Velp Scientifica Italia, Lowibond i WTW*), i TOC vrednosti (*LiquiTOC II - Elementar, Germany*). HPK je sprovedena primenom volumetrijske metode kalijum-dihromata - SRPS ISO 6060:1994. Određivanje BPK posle 5 dana na 20 °C izvršeno je manometarskom metodom - H1.002, dok je metoda SRPS ISO 8245:2007 primenjena za određivanje TOC vrednosti, koja je korišćena za procenu stepena mineralizacije tretiranih efluenta prema jednačini (22):

$$TOC (\%) = \frac{TOC_0 - TOC}{TOC_0} * 100 \quad (22)$$

gde je:  $TOC_0$  – sadržaj ukupnog organskog ugljenika u rastvoru boje pre primenjenog tretmana, a  $TOC$  - sadržaj ukupnog organskog ugljenika u rastvoru boje nakon primenjenog tretmana.

Određivanje sadržaja anjonskih površinski aktivnih materija (dodecilbenzen sulfonat - DBS) vršeno je spektrofotometrijskom metodom prema SRPS EN 903:2009. Sadržaj hlorida određen je prema metodi ISO 9297/1:2007, dok je sadržaj ukupnih fosfata određen spektrofotometrijskom metodom sa amonijum-molibdatom prema metodi SRPS EN ISO 6878:2008.

U cilju identifikacije degradacionih produkata tretiranog efluenta primenjena je gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (GC Agilent 7890A/MSD 5975C), pri čemu je karakterizacija imobilizacionih i formiranih intermedijera izvršena na automatskom gasno-sorpcionom analizatoru (Quantachromeautosorb iQ2, Nemačka). Pored uzoraka efluenta pre i nakon tretmana, GC-MS analizi su podvrgnuti i uzorci slepe probe koji su sadržali samo Fenton katalizator i vodonik-peroksid u optimalnoj dozi u dejonizovanoj vodi. Priprema uzorka je izvršena u ekstrakciji sa heksanom i dihlormetanom (*Jozwiak i dr., 2007*) u skladu sa metodom EPA 3510C. Identifikacija jedinjenja je izvršena korišćenjem NIST i AMDIS biblioteka masenih spektara, pri čemu su identifikovana ona jedinjenja koja su prepoznata sa verovatnoćom > 70%.

### 3.2.7 Kinetika obezbojavanja realnog efluenta

U literaturi su za opisivanje degradacione kinetike organskih zagađujućih supstanci korišćeni brojni matematički modeli, zasnovani na aproksimaciji ravnotežnog stanja. Glavne pretpostavke su zasnovane na činjenici da je koncentracija  $HO^{\bullet}$  radikala u korelaciji sa koncentracijom vodonik- peroksida, ili da je stopa formiranja  $HO^{\bullet}$  radikala jednaka brzini njihove potrošnje (*Shih i Tso, 2012; Liu i You, 2013; El Haddad i dr., 2014*).

Budući da se celokupan proces uklanjanja boje ne može opisati jednostavnom kinetikom reakcije, u ovom radu su korišćeni modeli prvog i drugog reda (*Hassan i dr., 2019*), kao i Behnajady - Modirshahla - Ghanbary model (BMG) (*Behnajady i dr., 2007*). Kinetički modeli su korišćen za opisivanje procesa uklanjanja boje iz realnog efluenta pri optimalnim vrednostima koncentracije katalizatora, vodonik-peroksida i pH vrednosti rastvora, pri čemu su reakcije zaustavljane u vremenskim periodima od 5 do 180 minuta, nakon čega je merena apsorbancija rastvora.

Matematički modeli prvog i drugog reda, kao i BMG modela su prikazani jednačinama (23 - 25) u (*Ertugay i Acar, 2017*):

$$\frac{dA_t}{dt} = -k_1 A_t \quad (23)$$

$$\frac{dA_t}{dt} = -k_2 (A_t)^2 \quad (24)$$

$$\frac{A_t}{A_0} = 1 - \left( \frac{t}{m+bt} \right) \quad (25)$$

gde  $A_0$  i  $A_t$  i predstavljaju početnu apsorbanciju boje, odnosno apsorbanciju boje u određenom vremenskom periodu  $t$ ,  $k_1$  i  $k_2$  su konstante brzine prvog i drugog reda, dok su  $b$  i  $m$  konstante BMG modela koje se odnose na kinetiku reakcije i oksidacioni kapacitet, respektivno.

Parametri kinetičkih modela za uklanjanje CMYK boja pri optimalnim reakcionim uslovima izračunati su primenom linearnih oblika matematičkih modela prvog i drugog reda, kao i BMG modela (jednačine 26 - 28):

$$A_t = A_0 * e^{-k_1 t} \quad (26)$$

$$\frac{1}{A_t} = \frac{1}{A_0} + k_2 t \quad (27)$$

$$\frac{t}{1 - \frac{A_t}{A_0}} = m + bt \quad (28)$$

Crtanjem grafika zavisnosti  $\ln(A_0/A_t)$  u funkciji  $t$  za model prvog reda,  $(1/A_t)$  u funkciji  $t$  za model drugog reda i  $t/1 - (A_t/A_0)$  u funkciji  $t$  za BMG model, izračunati su parametri kinetičkih modela koji su korišćeni za tumačenje kinetike posmatranih reakcija.

### 3.2.8 Definitive screening design

Brojnim ispitivanjima je utvrđeno da efikasnost primenjenog tretmana zavisi od više procesnih parametara, što zahteva i optimizaciju celokupnog procesa. Sa unapređenjem hemijskih tretmana istraživači se suočavaju i sa problemom ograničenog broja operativnih varijabli, što je uzrokovano činjenicom da se broj eksperimenata naglo povećava kada je više varijabli uključeno u eksperimentalni dizajn. Za prevazilaženje ovog problema neophodno je koristiti metode statističkog skrininga koje će identifikovati značajne varijable i eliminisati irelevantne. U tu svrhu je moguće koristiti skup empirijskih statističkih metoda koje se baziraju na primeni kvantitativnih podataka odgovarajuće osmišljenih eksperimenata sa ciljem određivanja optimalnih uslova. Moćan alat za karakterizaciju sistema pod različitim eksperimentalnim uslovima podrazumeva integraciju jednostavnih i robusnih statističkih metoda u okviru primenjene metodologije sa ciljem dobijanja statistički značajnih zaključaka. U skladu s tim, nova generacija eksperimentalnog dizajna, *definitive screening design* (DSD) uvedena je 2011. godine od strane Jones i Nachtsheim (*Jones i Nachtsheim, 2013; Mohamed i dr., 2017*). Princip DSD statističke metode se bazira na primeni numeričkog algoritma koji maksimizira determinantu matrice modela glavnog efekta. Tako koncipirana analiza se koristi za određivanje značajnih faktora i za predviđanje njihovih dvofaktorskih interakcija, ali i za procenu koeficijenta modela jednačine koja opisuje ukupan broj izvedenih eksperimenata. U poređenju sa tradicionalnom statističkom metodologijom odzivne površine praćene *Box Behnken* ili centralno kompozitnim dizajnom, ova statistička metoda omogućava primenu značajno smanjenog broja izvedenih eksperimenata sa maksimalnom preciznošću (*Jones i Nachtsheim, 2013; Fidaledo i dr., 2016*). Pored toga, DSD ostvaruje potencijal da za više od šest faktora proceni potpuni polinomni model drugog reda, jednačina (29), u bilo kojoj kombinaciji tri

faktora, karakteristiku koja je odsutna u svim drugim konvencionalnim „screening“ metodama, poput faktorijalnog ili frakciono faktorijalnog dizajna prema jednačini (Zhao i dr., 2019):

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n + \sum b_{ik}x_ix_k + \sum b_{ii}x_i^2 \quad (29)$$

gde je  $y$  zavisna promenljiva,  $b_0$  je konstanta,  $b_1$  do  $b_i$  su regresioni koeficijenti koji opisuju efekat svakog izračunatog člana u konačnim regresionim modelima,  $x_i$  je nezavisna promenljiva u vidu kodiranih faktora, a  $x_ix_k$  i  $x_i^2$  predstavljaju interakcije i kvadratne faktore, respektivno.

U ovom radu DSD analiza je korišćena kako bi se ispitaio uticaj četiri procesna parametra: početne koncentracije boje (20 - 180 mg/l), koncentracije gvožđa kao katalizatora u Fenton procesu (0,75 - 60 mg/l), pH vrednosti (2 - 10) i koncentracije vodonik-peroksida (1 - 11 mM). Opseg ispitivanih procesnih parametara je određen na osnovu prethodnih istraživanja (Liu i dr., 2013a; Haddad i dr., 2014; Wu i dr., 2015; Carvalho i Carvalho, 2017; Kecić i dr., 2017; Bakole i dr., 2018; Chen i dr., 2018a), kao i na osnovu utvrđene koncentracije boje u uzorku realnog efluenta generisanog nakon procesa flekso štampe. Naime, odabrana štamparija generiše i ispušta određenu količinu otpadnih voda u recipijent, pri čemu količina efluenta i koncentracija boje variraju svakodnevno u zavisnosti od dinamike proizvodnog procesa, od čega ujedno zavisi i količina čiste vode koja se koristi za proces čišćenja komore za boju i cilindarskih ploča. Iz tog razloga, za potrebe istraživanja je uzet širok raspon početne koncentracije boje, ujedno uzimajući u obzir koncentraciju boje određene u efluentu. Koncentracija katalizatora je odabrana u skladu sa prethodnim studijama, kako bi se uporedila efikasnost odabranih katalizatora primenjenih na različitim medijima, koji potiču iz tekstilne i grafičke industrije (Kerkez i dr., 2017).

U tabeli 9 su prikazani nivoi ispitivanih parametara (donji, srednji i gornji) kako bi se identifikovali faktori koji izazivaju izražen nelinearni efekat (Pereira i dr., 2018; Felix i dr., 2019). Odabran softver JMP 13 (SAS Institut, SAD) je korišćen i za generisanje dijagrama odzivne površine i kompletnu statističku obradu dobijenih rezultata.

**Tabela 9.** Procesni parametri sa eksperimentalnim nivoima

Promenljiva	Jedinica	Kodirana vrednost	Nivo		
			-1	0	+1
<b>Koncentracija boje</b>	mg/l	X <sub>1</sub>	20	100	180
<b>Koncentracija gvožđa</b>	mg/l	X <sub>2</sub>	0,75	30	60
<b>pH</b>	-	X <sub>3</sub>	2	6	10
<b>Koncentracija vodonik-peroksida</b>	mM	X <sub>4</sub>	1	6	11

Teorijski, DSD zahteva minimalno  $2k + 1$  eksperimenata, gde  $k$  predstavlja ukupan broj ispitivanih procesnih parametara, što u ovom radu rezultuje sa ukupno devet eksperimenata. Međutim, iskustva istraživača su ukazala na činjenicu da manji broj faktora povećava šansu da princip oskudnosti efekata neće zadovoljiti potrebe statističke analize. Princip oskudnosti efekata nalaže da u praksi postoje statistički značajni uticaji (nekih) glavnih efekata i njihovih dvofaktorskih interakcija, pri čemu su uticaji višeg stepena retki, tj. njihovi članovi mogu biti izostavljeni iz regresione jednačine. To omogućava da sa manjim brojem eksperimenata obezbedimo dovoljan broj stepeni slobode koji će omogućiti modeliranje svih

potrebnih varijabli u posmatranom procesu. Stoga je bolje sprovesti dodatne eksperimente kako bi se pravilno odabrao model i ustanovile značajne interakcije. Iz tog razloga su svi eksperimenti rađeni u duplikatu sa dodatkom još dve centralne tačke. Za četiri numerička faktora, softver koji je korišćen za statističku analizu podataka u ovoj studiji, JMP 13 generisao je tabelu sa 28 eksperimenata (tabela 10).

**Tabela 10.** Dizajn DSD eksperimenta

Proba	Koncentracija boje (mg/l)	Koncentracija gvožđa (mg/l)	pH	Koncentracija vodonik-peroksida (mM)
1	180	0,75	10	11
2	20	30,375	2	11
3	180	60	2	11
4	20	60	10	6
5	100	60	10	11
6	20	0,75	10	1
7	20	60	2	1
8	180	0,75	2	6
9	100	30,375	6	6
10	180	60	6	1
11	100	0,75	2	1
12	180	30,375	10	1
13	20	0,75	6	11
14	180	0,75	10	11
15	20	30,375	2	11
16	180	60	2	11
17	20	60	10	6
18	100	60	10	11
19	20	0,75	10	1
20	20	60	2	1
21	180	0,75	2	6
22	100	30,375	6	6
23	180	60	6	1
24	100	0,75	2	1
25	180	30,375	10	1
26	20	0,75	6	11
27	100	30,375	6	6
28	100	30,375	6	6

Radne verzije regresionih modela su usvajane a eksperimentalni podaci modelovani korišćenjem stupnjevite regresione analize, iterativnog postupka u okviru kojeg se dodaju ili eliminišu nezavisne promenljive regresione jednačine, u cilju postizanja jednog od unapred usvojenih kriterijuma optimalnosti. Stupnjevita regresiona analiza je obuhvatila glavne faktore, njihove interakcije i kvadratne faktore, pri čemu je statistička značajnost razmatrana za  $p$  vrednosti  $\leq 0,05$  (Gabbay i dr., 2018).

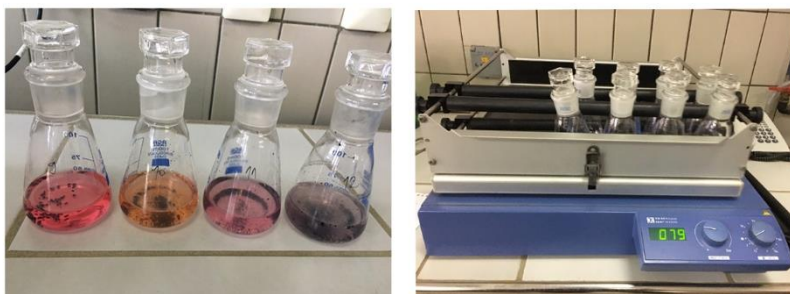
### 3.3 MATERIJALI I PROCEDURE ISPITIVANJA TREĆE FAZE ISTRAŽIVANJA

#### 3.3.1 Adsorpcioni tretman efluenta flekso štampe

Treća faza eksperimentalnog dela je zasnovana na primeni adsorpcionog tretmana sa ciljem prevazilaženja nedostataka sprovedenog Fenton procesa, poput uklanjanja generisanih toksičnih degradacionih nusprodukata i neutralizacije tretiranog realnog efluenta. Za određivanje efikasnosti adsorpcije korišćen je *low-cost* adsorbent, aktivni ugalj sintetisan iz koštica divlje šljive (lat. *Prunus cerasifera* - Ehrh). Sinteza i karakterizacija adsorpcionog materijala je sprovedena u Laboratoriji za monitoring životne i radne sredine, Departmana za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu, Fakulteta tehničkih nauka, Univerziteta u Novom Sadu. Za sintezu alternativnog aktivnog uglja primenjena je hibridna tehnologija, putem simultanih procesa mikrotalasne aktivacije sa kalijum-hidroksidom, tzv. „biochar“ tehnologija sa pirolizom. Procedura sinteze i rezultati karakterizacije sintetisanog adsorpcionog materijala prikazani su u radu atora Paunović i dr. (2019).

Adsorpcioni eksperimenti su sprovedeni u šaržnim uslovima rada sistema, pri čemu je u 50 ml zapremine uzorka tretirane otpadne vode dodat adsorbent u koncentraciji od 3 g/l. Eksperiment je realizovan na dvanaest uzoraka (uzorci CMYK boja tretirani optimizovanim  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesom) kod kojih je ustanovljena povećana toksičnost nakon primenjenog Fenton tretmana i koji su optimizovani u izrazito kiseloj sredini pri pH 2 - 3. Svi eksperimenti su rađeni pri početnim optimizovanim pH vrednostima (pH 2 - 5), kao i pri povišenoj pH vrednosti 7, koja je podešena dodatkom 0,1M NaOH. Dodatkom baznog *low-cost* aktivnog uglja, sintetisanog iz koštica divlje šljive, pH vrednost se sa početne vrednosti 2 povećala za nekoliko pH jedinica, i dostigla vrednost 5, što značajno umanjuje troškove sprovođenja kako adsorpcionog, tako i ukupnog tretmana efluenta. Uzorci slepe probe su pravljene mešanjem 50 ml dejonizovane vode i adsorbenta (u koncentraciji od 3 g/l), pri čemu je podešena odgovarajuća pH vrednost.

Nakon pripreme suspenzije adsorbent/matriks (slika 27), reakciona smeša je mešana na rotacionoj mućkalici (IKA, KS-501 digital) 60 minuta, pri brzini od 180 rpm i ambijentalnoj temperaturi od 23 °C. Efikasnost adsorpcionog tretmana je praćena kroz evaluaciju toksičnosti (%), mineralizaciju boje (TOC,  $\text{mgO}_2/\text{l}$ ) i efikasnost uklanjanja boje iz tretiranog efluenta (%).



Slika 27. Priprema i mešanje uzoraka u adsorpcionom eksperimentu

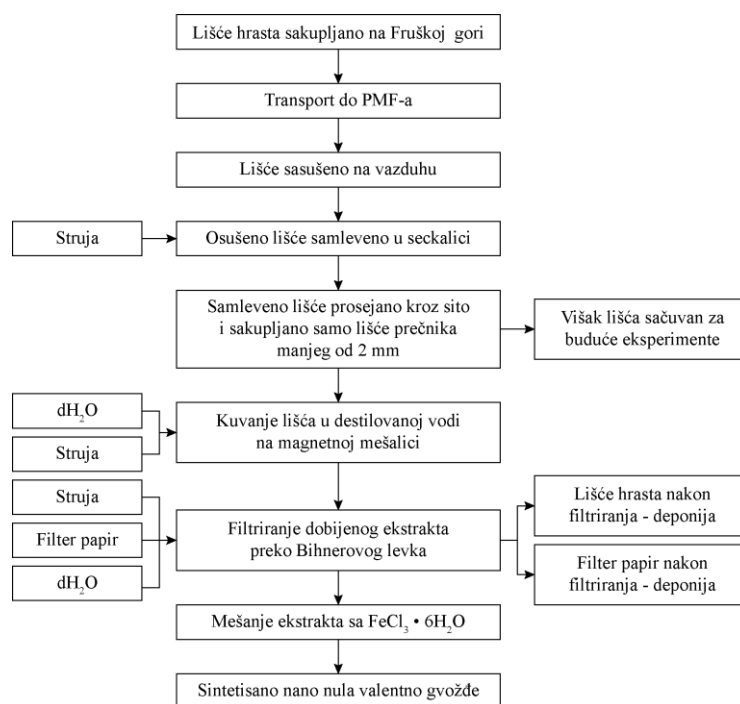
### 3.4 MATERIJALI I PROCEDURE ISPITIVANJA ČETVIRTE FAZE ISTRAŽIVANJA

#### 3.4.1 LCA studija

Cilj LCA je zasnovan na komparativnoj studiji ispitivanja uticaja sinteze Fenton katalizatora na životnu sredinu, kao i ocenjivanja njihovog životnog ciklusa. Za procenu uticaja životnog ciklusa na životnu sredinu (eng. *life cycle impact assessment* - LCIA) primenjena je The ReCiPe Endpoint (H) 2016 metoda sa Europe ReCiPe H/A setom normalizacionih i težinskih faktora (Huijbregts i dr., 2016), dok su za inventar životnog ciklusa korišćeni procesi iz Ecoinvent v3.4 baze podataka sa sistemom modeliranja alokacije na tački supstitucije (eng. *Allocation at point of substitution* - APOS) (Wernet i dr., 2016), uz podršku programa OpenLCA 1.7.

Za potrebe LCA ceo proces je preračunat na funkcionalnu jedinicu koja je uvedena za poređenje funkcionalno ekvivalentnih proizvoda ili procesa. U ovom istraživanju funkcionalna jedinica za sintezu nZVI i gvožđe(III)-molibdata, kao i za komercijalni gvožđe(II)-sulfat je 1 kg katalizatora. Svi katalizatori imaju istu efikasnost konverzije. Gvožđe(II)-sulfat je komercijalni katalizator i podaci za njegovu sintezu su prikupljeni iz Ecoinvent baze podataka.

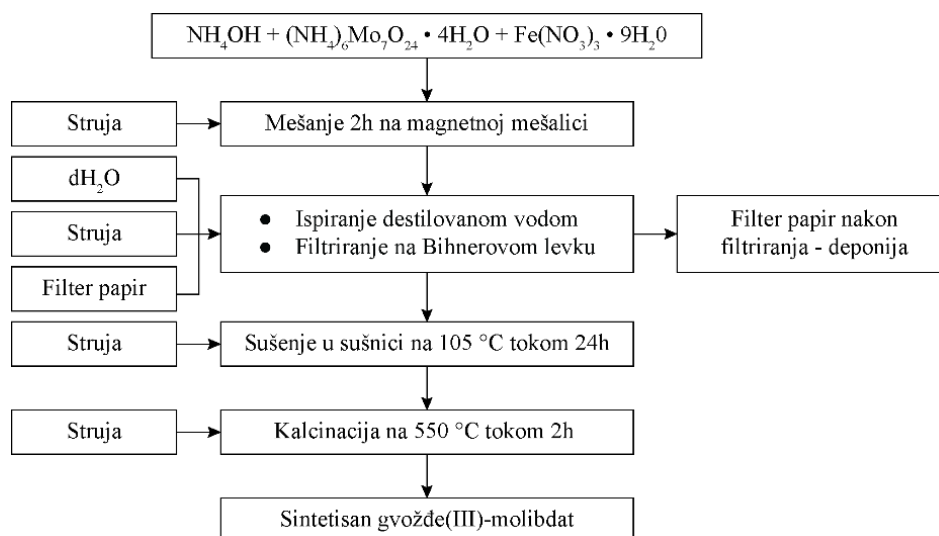
Granice sistema za sintezu nZVI su prikazane na slici 28 i obuhvataju sledeće faze životnog ciklusa: transport lišća do laboratorije, potrošnju destilovane vode, iskorišćeni filter papir, potrošnju gvožđe(III)-hlorida, potrošnju električne energije usled rada seckalice, mešalice i filtracione pumpe, kao i odlaganje papira.



Slika 28. Granice sistema za sintezu nZVI čestica

Granice sistema za sintezu gvožđe(III)-molibdata obuhvataju: potrošnju destilovane vode, iskorišćeni filter papir, potrošnju amonijum-hidroksida, amonijum molibdata-tetrahidrata, gvožđe(III)-nitrata nonahidrata, potrošnju električne energije usled rada magnetne mešalice, pumpe za filtraciju, sušnice i peći za žarenje i odlaganje papira (slika 29).





Slika 29. Granice sistema za sintezu gvožđe(III)-molibdata

U tabelama 11 - 15 je prikazan inventar životnog ciklusa za sintezu homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog katalizatora.

Tabela 11. Inventar životnog ciklusa sinteze  $FeSO_4$  po funkcionalnoj jedinici

Aktivnost	Naziv iz Ecoinvent baze	Količina	Jedinica	Komentar
Destilovana voda	Market for water, deionised, from tap water, at user   water, deionised, from tap water, at user – APOS, S – Europe without Switzerland	1	kg	Ukupna potrošnja destilovane vode
Gvožđe(II)-sulfat ( $FeSO_4$ )	Iron sulphate production   Iron sulphate   APOS, S - RER	0,003	kg	Gvožđe(II)-sulfat
Izlazni tokovi				
Sintetisan $FeSO_4$	-	1	kg	Sintetisan $FeSO_4$

Tabela 12. Inventar životnog ciklusa sinteze  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 

Aktivnost	Naziv iz Ecoinvent baze	Količina	Jedinica	Komentar
Molibden(III)-oksid ( $MoO_3$ )	Market for molybdenum trioxide   molybdenum trioxide   APOS, S - GLO	2,044	kg	Supstance za sintezu $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$
Amonijak ( $NH_3$ )	Market for ammonia liquid   ammonia liquid   APOS, S - RER	0,204	kg	
Voda	Market for water, deionised, from tap water, at user   water, deionised, from tap water, at user – APOS, S – Europe without Switzerland	0,216	kg	
Izlazni tokovi				
Sintetisan $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$	-	2,464	kg	Sintetisan $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$

Tabela 13. Inventar životnog ciklusa sinteze  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 

Aktivnost	Naziv iz Ecoinvent baze	Količina	Jedinica	Komentar
	Ulazni tokovi			
Gvožđe(III)-hlorid ( $FeCl_3$ )	Market for iron (III) chloride, without water, in 40% solution state   iron (III) chloride, without water, in 40% solution state   APOS, S - GLO	1,490	kg	Supstance za sintezu $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Natrijum nitrat ( $NaNO_3$ )	Sodium nitrate production   Sodium nitrate   APOS, S - RER	2,350	kg	
Izlazni tokovi				
Sintetisan $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	-	3,750	kg	Sintetisan $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Natrijum-hlorid ( $NaCl$ )	Market for sodium chloride, brine solution   sodium chloride, brine solution   APOS, S - GLO	1,610	kg	Nusproizvod reakcije – pozitivan uticaj na životnu sredinu

Tabela 14. Inventar životnog ciklusa sinteze  $Fe_2(MoO_4)_3$  po funkcionalnoj jedinici

Aktivnost	Naziv iz Ecoinvent baze	Količina	Jedinica	Komentar
	Ulazni tokovi			
Destilovana voda	Market for water, deionised, from tap water, at user   water, deionised, from tap water, at user – APOS, S – Europe without Switzerland	350	kg	Ukupna potrošnja destilovane vode
Filter papir	Market for paper, newsprint   Paper, newsprint   APOS, S - RER	0,070	kg	Suv filter papir korišćen za filtraciju
Amonijum-hidroksid ( $NH_4OH$ )	Market for ammonia liquid   ammonia liquid   APOS, S - RER	1,380	kg	Amonijum-hidroksid korišćen za sintezu katalizatora
Amonijum molibdat-tetrahidrat ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ )	Tabela 12	2,470	kg	Amonijum molibdat-tetrahidrat korišćen za sintezu katalizatora
Gvožđe(III)-nitrat nonahidrat ( $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )	Tabela 13	3,750	kg	Gvožđe(III)-nitrat nonahidrat korišćen za sintezu katalizatora
Potrošnja struje usled rada magnetne mešalice	Market for electricity, low voltage   Electricity, low voltage   APOS, S - RS	40	kWh	Potrošnja struje usled rada magnetne mešalice
Potrošnja struje usled rada pumpe za filtraciju	Market for electricity, low voltage   Electricity, low voltage   APOS, S - RS	50	kWh	Potrošnja struje usled rada pumpe za filtraciju
Potrošnja struje usled rada sušnice	Market for electricity, low voltage   Electricity, low voltage   APOS, S - RS	5280	kWh	Potrošnja struje usled rada sušnice
Potrošnja struje usled rada peći za žarenje	Market for electricity, low voltage   Electricity, low voltage   APOS, S - RS	4000	kWh	Potrošnja struje usled rada peći za žarenje
Izlazni tokovi				
Iskorišćen filter papir	Market for waste newspaper   APOS, S - GLO	0,220	kg	Iskorišćen filter papir koji ide na deponiju
Sintetisan $Fe_2(MoO_4)_3$	-	1	kg	Sintetisan $Fe_2(MoO_4)_3$

Tabela 15. Inventar životnog ciklusa sinteze nZVI po funkcionalnoj jedinici

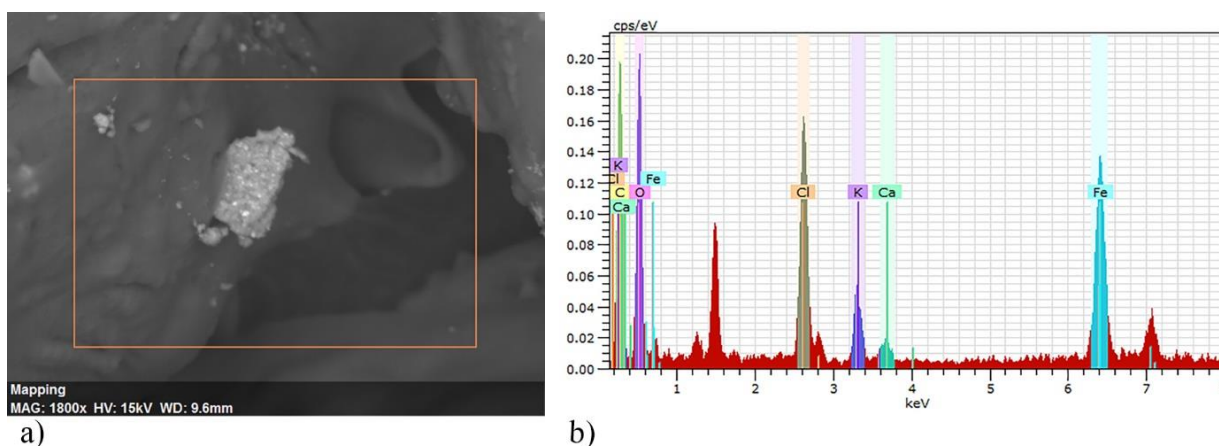
Aktivnost	Naziv iz Ecoinvent baze	Količina	Jedinica	Komentar
	Ulazni tokovi			
Transport kombijem	Transport, freight, light commercial vehicle   Transport, freight, light commercial vehicle,   APOS, S - Europe without Switzerland	25	kg*km	Transport 0,5 kg lišća na udaljenosti od 50 km
Destilovana voda	Market for water, deionised, from tap water, at user   water, deionised, from tap water, at user – APOS, S – Europe without Switzerland	1,930	kg	Ukupna potrošnja destilovane vode
Filter papir	Market for paper, newsprint   Paper, newsprint   APOS, S - RER	0,004	kg	Suv filter papir korišćen za filtraciju
Gvožđe(III)-hlorid (FeCl <sub>3</sub> )	Market for iron (III) chloride, without water, in 40% solution state   iron (III) chloride, without water, in 40% solution state   APOS, S - GLO	0,576	kg	Gvožđe(III)-hlorid korišćeno za sintezu nano nula valentnog gvožđa
Potrošnja struje usled rada seckalice	Market for electricity, low voltage   Electricity, low voltage   APOS, S - RS	0,060	kWh	Potrošnja struje usled rada seckalice
Potrošnja struje usled rada magnetne mešalice	Market for electricity, low voltage   Electricity, low voltage   APOS, S - RS	0,010	kWh	Potrošnja struje usled rada magnetne mešalice
Potrošnja struje usled rada pumpe za filtraciju	Market for electricity, low voltage   Electricity, low voltage   APOS, S - RS	0,110	kWh	Potrošnja struje usled rada pumpe za filtraciju
Izlazni tokovi				
Iskorišćen filter papir	Market for waste newspaper   APOS, S - GLO	0,004	kg	Iskorišćen filter papir koji ide na deponiju
Sintetisano nano nula valentno gvožđe	-	1	kg	Sintetisano nano nula valentno gvožđe

## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

### 4.1 KARAKTERIZACIJA FENTON KATALIZATORA

#### 4.1.1 Karakterizacija nZVI Fenton katalizatora sintetisanog iz lišća hrasta

SEM/EDS analiza je sprovedena kako bi se utvrdile morfološke karakteristike sintetisanog nanomaterijala i mapirali elementi prisutni na površini nanočestica (slika 30).



**Slika 30.** Karakteristike sveže pripremljenog nZVI iz lišća hrasta:  
a) SEM; b) elementarna kvalitativna analiza sintetisanog nZVI

Kao što je prikazano na slici 30a, „zelene“ nZVI čestice su sfernog oblika, bez izražene agregacije, što potvrđuje pretpostavku autora *Machado i dr.* (2013) da se lišće hrasta može efikasno koristiti za sintezu nanomaterijala. EDS spektri (slika 30b) prikazuju rezultate elementarne kvalitativne hemijske analize, koja je pored gvožđa, na površini nanomaterijala potvrdila prisustvo atoma ugljenika, kiseonika, hlora, kalcijuma i kalijuma, na osnovu karakterističnih intenzivnih pikova za detektovane atoma. Signali koji odgovaraju ugljeniku potiču iz polifenolnih grupa i drugih molekula koji sadrže ugljenik u ekstraktu hrasta. Gvožđe(III)-hlorid koji se koristi u sintezi nZVI može biti odgovoran za pojavu hlora, dok se prisustvo kalijuma pripisuje ekstraktu hrasta, budući da je ovaj element vitalan za rast biljaka i zastupljen u svakoj biljnoj ćeliji.

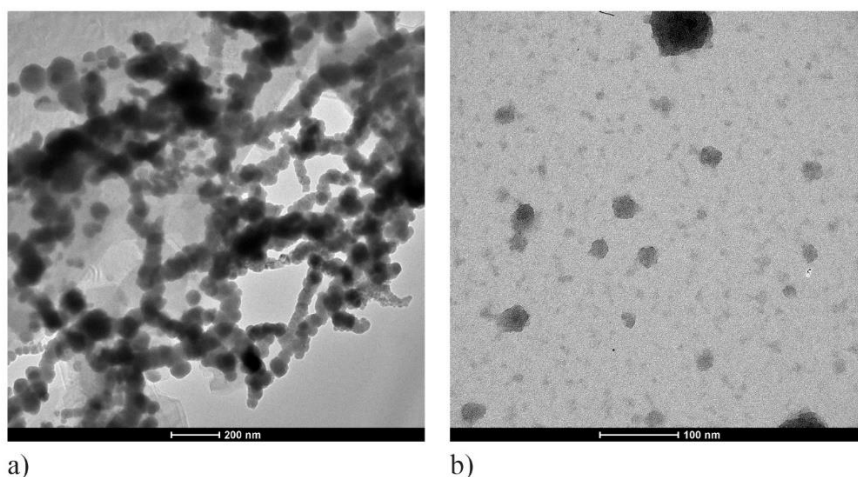
Mineralni sastav nanomaterijala je određen XRF analizom. Rezultati analize, prikazani u tabeli 16, ukazuju na činjenicu da je  $84,90 \pm 0,19\%$  površine uzorka sačinjeno od gvožđa, dok su u znatno nižem udelu ( $< 10\%$ ) zastupljeni i elementi poput silicijuma, fosfora, sumpora, nikla i cinka.

**Tabela 16.** Rezultati XRF analize

Element	Si	P	S	Fe	Ni	Zn
(%)	5,85	2,20	5,20	84,9	0,78	1,05

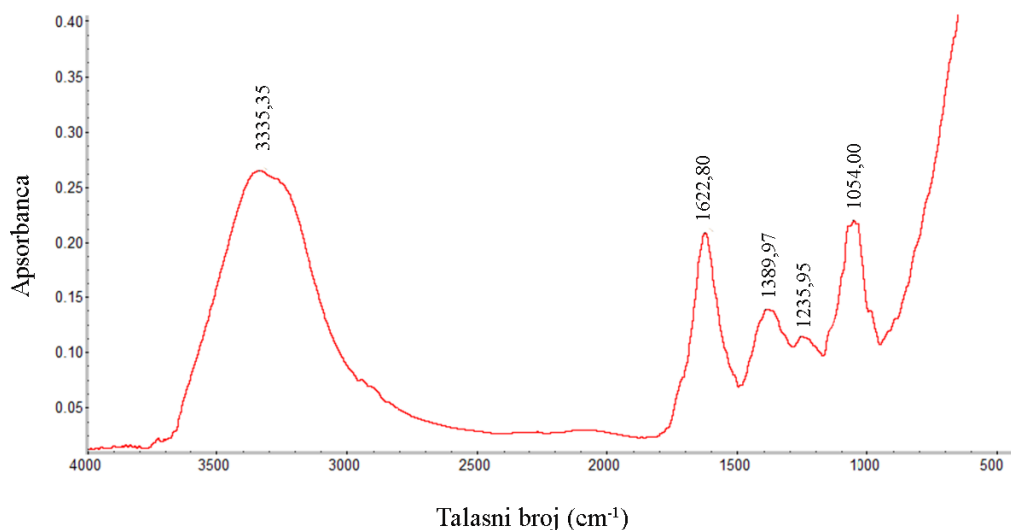
Dobijeni rezultati XRF analize, koji su u skladu sa drugim testovima karakterizacije sintetisanog nanomaterijala, potvrđuju činjenicu da je organska materija, dobijena iz vodenog ekstrakta hrasta, vezana za površinu čestice (*Machado i dr.*, 2015).

TEM slike čistog nZVI jasno ukazuju na aglomeraciju nanočestica u duge i uređene lančane strukture, dendrične agregate (slika 31a) kao posledica magnetnih interakcija između čestica gvožđa. Pored toga, nZVI čestice su nestabilne i lako se oksiduju do  $\text{Fe}^{3+}$ . Međutim, u slučaju nZVI sintetisanih iz lišća hrasta (slika 31b) uočen je sferni oblik nanočestica, sa neaglomerisanom strukturom, prosečne veličine 60 nm. Minimalna aglomeracije nanočestica se može pripisati sposobnosti ekstrakta lišća hrasta da deluju i kao disperzivni i kao stabilizacioni agensi (Nadagouda i dr., 2010). Usled neaglomeracije, male veličine i velike specifične površine očekuje se i veća reaktivnost ovih nanočestica. Shodno tome, lišće hrasta visokog antioksidativnog kapaciteta (Machado i dr., 2013) može poslužiti kao odličan prekursor za sintezu nZVI nanočestica.



**Slika 31.** TEM slika: a) nZVI čestice; b) nZVI čestice sintetisane iz ekstrakta hrasta

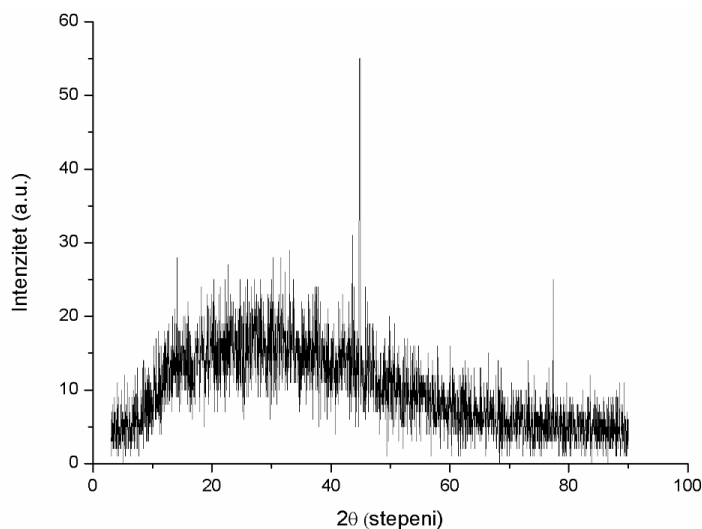
Kvalitativni sastav nZVI čestica određen je putem FTIR spektra, koji je prikazan na slici 32. Podaci o aktivnim funkcionalnim grupama na površini sintetisanog nanomaterijala i vibracijama hemijskih veza u molekulima korišćeni su kako bi se bolje razumele površinske strukture i funkcionalne karakteristike „zeleno“ sintetisanog nZVI.



**Slika 32.** FTIR spektar nZVI čestica

FTIR analiza je identifikovala 5 pikova. Pikovi u opsegu od 1000-3400  $\text{cm}^{-1}$  pripisuju se vibracijama istezanja O-H veze u molekulima karboksilne kiseline. Drugi maksimum na 1622,80  $\text{cm}^{-1}$  odgovara vibracijama istezanja C=C veze polifenolnih komponenti. Treći pik, identifikovan na 1389,97  $\text{cm}^{-1}$ , povezan je sa vibracijama rotacije i klackanja C-H veze u molekulu. Prisustvo epoksidnih prstena u molekulu je potvrđeno pikom na 1253,95  $\text{cm}^{-1}$ , dok maksimum na 1054,00  $\text{cm}^{-1}$  ukazuje na prisustvo C-C vibracija istezanja, kao i C=C, C-O-C i O-H vibracija. Identifikovani pikovi karakterističnih funkcionalnih grupa su potvrđeni i radu autora *Wang i dr.* (2014a). Analiza FTIR spektra potvrdila je prisustvo funkcionalnih grupa izvedenih iz polifenola, što opravdava njihovu ulogu kao stabilizacionih agenasa nZVI čestica. Ipak, na FTIR spektru nije uočen nijedan pik koji odgovara gvožđu.

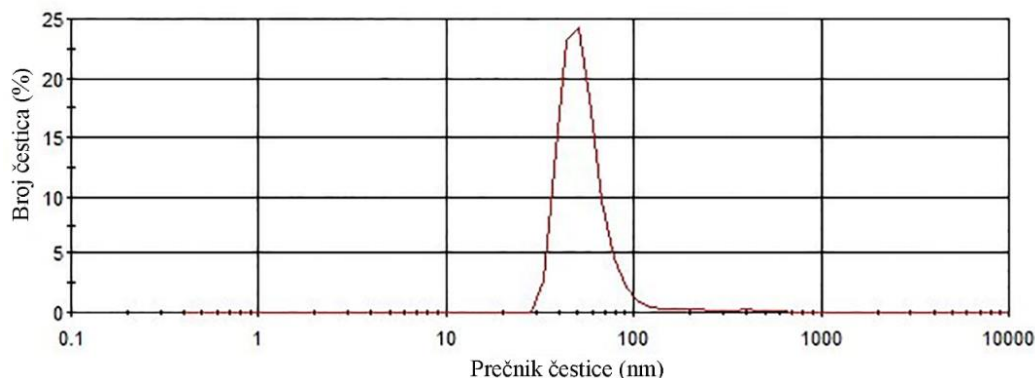
XRD spektar nZVI čestica prikazan je na slici 33, pri čemu se uočava karakterističan pik na 44,9°. Međutim, u preostaloj oblasti je primećen izuzetno slab signal, potvrđujući pretpostavku da se u „zelenoj“ sintezi nZVI čestica stvara pretežno amorfni materijal (*Kumar i dr.*, 2013; *Machado i dr.*, 2015). Amorfne supstance imaju uređen raspored čestica samo na kraćem rastojanju, bez uniformnog rasporeda u celom prostoru. Udaljenost između čestica nije jednaka u svim delovima, tako da privlačne sile između pojedinačnih čestica ne postoje. Takođe, u vrlo malim kristalima veliki broj molekula se distribuira uglavnom na površini ili blizu površine, zbog površinskih efekata koji izobličuju položaj čestica i smanjuju raspored čestica. Na taj način je potvrđena razlika između „zeleno“ sintetisanog nZVI i nZVI sintetisanog u reakciji sa natrijum-borhidridom (*Zha i dr.*, 2014).



**Slika 33.** Rendgenski difraktogram nZVI čestica sintetisanih iz ekstrakta lišća hrasta

Višestruka BET specifična površina i ukupna zapremina pora prema BJH modelu kod uzorka nZVI iznose 1,45  $\text{m}^2/\text{g}$  i 0,008  $\text{cm}^3/\text{g}$ , respektivno. Mikropore nisu uočene. Međutim, specifična površina nZVI čestica sintetisanih iz ekstrakta lišća hrasta je manja od nZVI sintetisanog korišćenjem komercijalne hemijske metode, kao što je prikazano u radu autora *Slijepčević i dr.* (2018). Ukupna zapremina pora „zeleno“ sintetisanog nZVI je manja u poređenju sa konvencionalno sintetisanim nanomaterijalom, što potvrđuje prisustvo mezopora formiranih interkaliranim nanočesticama gvožđa (*Slijepčević i dr.*, 2018).

Kriva raspodele veličine čestica prikazana je na slici 34, pri čemu je, u odnosu na ukupan broj čestica, ustanovljen opseg veličine čestica od 30 do 825 nm.



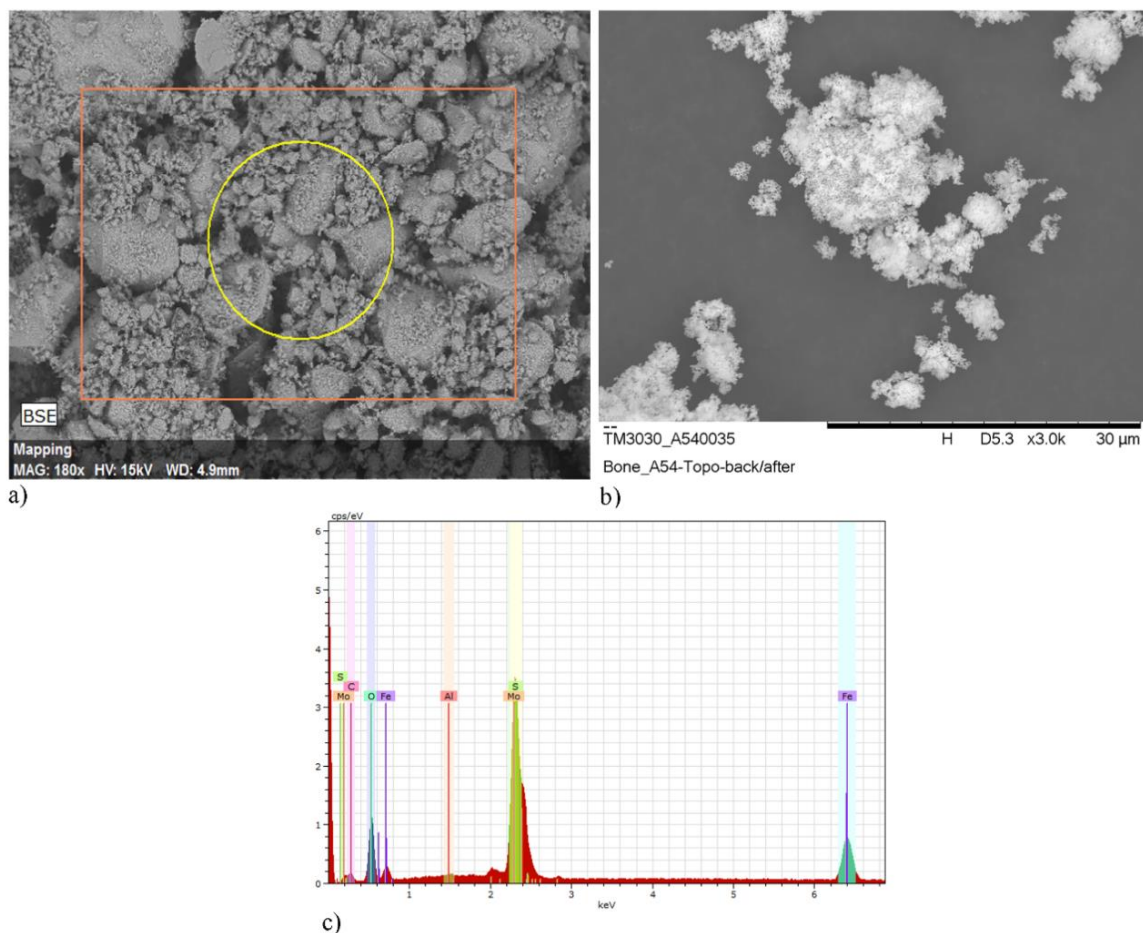
**Slika 34.** Kriva raspodela veličine čestica

Rezultati ukazuju da većina čestica ima prečnik od oko 65 nm, mono-modalnog tipa, što je znatno više u odnosu na čist, modifikovani ili podržani nZVI (Liu i dr., 2013b; Inchaurredo i dr., 2016). Autori Turabik i Simsek (2017) navode da sposobnost kontrole veličine i raspodele nanočestica zavisi od različitih faktora: početne koncentracije gvožđa, početne koncentracije supstrata, temperature, pH i brzine mešanja reakcionog medijuma. Utvrđeno je da koncentracija gvožđa niža od stehiometrijskih zahteva doprinosi sintezi većih nanočestica. Sličan efekat je ostvario i porast temperature, kao i povećanje brzine mešanja preko 400 o/min. Machado i dr. (2015) su izveli niz eksperimenata kako bi postigli optimalne uslove ekstrakcije. Zaključili su da temperatura, vreme kontakta i odnos mase listova:zapremina rastvarača značajno utiču na veličinu čestica. U radu Ignat i dr. (2011) je utvrđeno da fenolni sadržaj biljnog ekstrakta ostvaruje značajan uticaj na sintezu nZVI, budući da su polifenoli izuzetno važne biljne komponente zbog svog antioksidativnog kapaciteta. Kako bi se u potpunosti razumeli faktori koji određuju veličinu „zelenih“ nZVI čestica, potrebno je sprovesti detaljnije studije o hemijskom sastavu ekstrakta, odnosno polifenolnog profila, kao i razmatranje uticaja procesnih parametara, uključujući koncentraciju  $\text{Fe}^{3+}$ , pH rastvora, brzinu mešanja i temperaturu.

Evaluacijom toksičnosti nZVI uzorka, primenom metode ISO 11348, dokazana je inhibicija dejstva *Vibrio fischeri* bakterija od 32,61%. Budući da je utvrđen procenat inhibicije niži od 50%, potvrđeno je da je nanomaterijal netoksičan.

#### 4.1.2 Karakterizacija heterogenog Fenton katalizatora - $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$

Rezultati ispitivanja morfologije površine  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  katalizatora kalcinovanog na 550 °C ukazuju na formiranje čestica nepravilnog oblika, uniformne veličine mikrometarskog reda (slika 35a-b, tabela 17). Ovakva morfologija dovodi do vrlo heterogene unutrašnje strukture, rezultujući BET površinom od 7,5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Sintetisan  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  mikrometarskih dimenzija sa izraženom BET površinom je povoljniji za primenu u tretmanu otpadnih voda nego prah nano veličine, jer se može lakše odvojiti od tretiranog matriksa. Rezultati EDS analize u cilju određivanja elementarnog sadržaja i mapiranja elemenata na površini sintetisanog materijala prikazani su na slici 35c, pri čemu se uočava da su najzastupljeniji molibden (49%), kiseonik (30%) i gvožđe (20%). Na osnovu detektovanih pikova, ustanovljeno je i prisustvo nečistoća u vidu sumpora, aluminijuma i ugljenika.



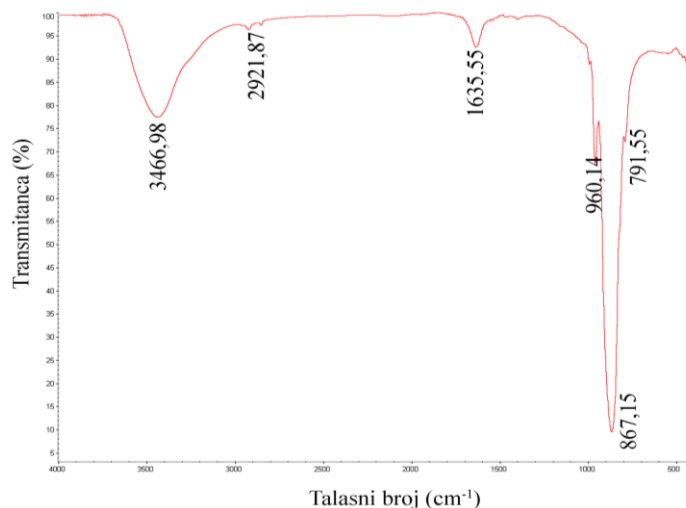
Slika 35. SEM/EDS analiza  $Fe_2(MoO_4)_3$  katalizatora

Tabela 17. Strukturne karakteristike  $Fe_2(MoO_4)_3$  katalizatora

Površina (m <sup>2</sup> /g)	Prosečan prečnik pora (Å)	Mikropore t-test (cm <sup>3</sup> /g)	Mikropore HK metoda (cm <sup>3</sup> /g)	BJH ukupna zapremina mezopora (cm <sup>3</sup> /g)	Ukupna zapremina pora ( $\phi < 1600,8 \text{ \AA}$ ) (cm <sup>3</sup> /g)
7,500	531,636	0,001	0,0029	0,200	0,1994

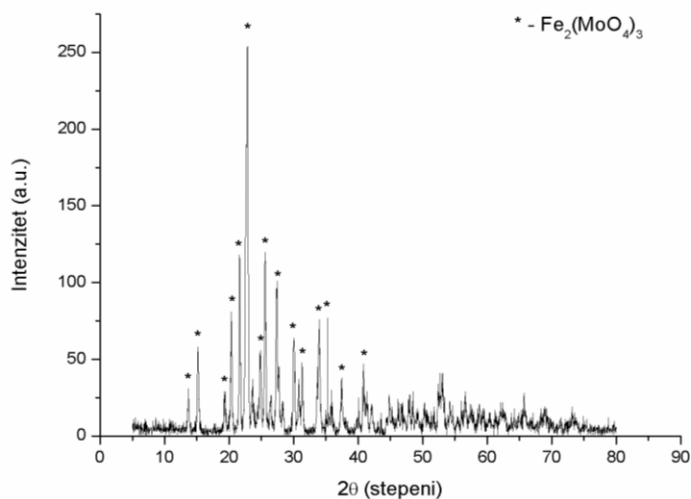
Na slici 36 prikazan je FTIR spektar heterogenog Fenton katalizatora,  $Fe_2(MoO_4)_3$ . Uočavaju se karakteristični pikovi koji odgovaraju vibracijama istezanja različitih funkcionalnih grupa. Opseg između 2921,87 i 3436,98  $cm^{-1}$  potiče od vibracija istezanja O-H veze. Trake na 1635,55  $cm^{-1}$  i 960,14  $cm^{-1}$  odgovaraju vibracijama istezanja C=O usled formiranja estarskih veza, kao i vibracijama istezanja Mo-O veze poreklom iz  $MoO_3$ , respektivno (Wang i dr., 2017b). Najsnažniji odziv na 867,15  $cm^{-1}$  se pripisuje Mo=O istezanju, dok pik na 791,55  $cm^{-1}$  odgovara oktaedarskoj vibraciji istezanja Fe(III)-O grupe. Oštrina pikova je u korelaciji sa visokim stepenom utvrđene kristale strukture  $Fe_2(MoO_4)_3$ . Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima publikovanim u radu autora Seevakan i dr. (2016).





**Slika 36.** FTIR spektar  $Fe_2(MoO_4)_3$

Ispitivanje kristalne strukture izvršeno je primenom XRD metode, a difraktogram  $Fe_2(MoO_4)_3$  kalcinovanog na  $550\text{ }^\circ\text{C}$  je predstavljen na slici 37. Intenzivnije refleksije su zabeležene na uglovima  $2\theta$ :  $13,67^\circ$ ,  $15,17^\circ$ ,  $19,28^\circ$ ,  $21,59^\circ$ ,  $22,85^\circ$ ,  $23,60^\circ$ ,  $24,86^\circ$ ,  $25,55^\circ$ ,  $27,44^\circ$ ,  $30,02^\circ$ ,  $31,28^\circ$ ,  $34,01^\circ$ ,  $35,27^\circ$ ,  $37,43^\circ$  i  $41,82^\circ$ . Svi detektovani difrakcioni pikovi se pripisuju monoklinskoj  $Fe_2(MoO_4)_3$  strukturi, što je u saglasnosti sa literaturnim vrednostima (JCPDS file Card br. 35-0183). Veoma visok intenzitet pikova sugerise da sintetisani materijal poseduje izrazitu kristalnu strukturu, što ukazuje na potpunu transformaciju prekusora amonijum-molibdata i gvožđe-nitrata u  $Fe_2(MoO_4)_3$  (Seevakan i dr., 2016). Dobijeni difraktogram potvrđuje efikasnost sintetičke metode heterogenog Fenton katalizatora.



**Slika 37.** Rendgenski difraktogram  $Fe_2(MoO_4)_3$  katalizatora

Grupa autora Tian i dr. (2011) je ustanovila da se sa povećanjem temperature kalcinacije od  $105$  do  $750\text{ }^\circ\text{C}$  smanjuje amorfna faza, te da pikovi postaju jasniji. U njihovom radu je detektovan mali pik na  $23,2^\circ$  koji potiče od  $MoO_3$  (JCPDS file no: 05-0508), kao i pikovi na  $33,1^\circ$  i  $49,5^\circ$  koji se dovode u vezu sa postojanjem  $\alpha\text{-}Fe_2O_3$  (JCPDS file no: 33-0664) čije se formiranje objašnjava termalnom dekompozicijom neizreagovanog amonijum-molibdata i gvožđe-nitrata.

## 4.2 FENTON TRETMAN GRAFIČKIH BOJA

### 4.2.1 Fenton tretman cijan boje

#### 4.2.1.1 Evaluacija DSD modela i optimizacija Fenton procesa

U cilju karakterizacije sistema pod uticajem različitih procesnih uslova: koncentracije boje, koncentracije gvožđa, pH vrednosti i koncentracije vodonik-peroksida na efikasnost obezbojavanja sintetičkog rastvora cijan flekso grafičke boje, primenjena je DSD statistička analiza. Kao što je objašnjeno u poglavlju 3.2.8, osnovna šema DSD eksperimenta sa četiri numerička faktora sastoji se iz 13 eksperimenata, što uz replikaciju i dve dodatne centralne tačke čini ukupno 28 eksperimenata (tabela 10). Rezultati ispitivanja efikasnosti Fenton procesa u uklanjanju cijan boje iz vodenog rastvora sintetičke boje prikazani su u tabeli 18, pri čemu je ustanovljen opseg efikasnosti obezbojavanja od 1,09 - 78,09 % za  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton proces, odnosno 0,19 - 83,33% za  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton proces i 1,67 - 83,45% za  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton proces. Uočava se da se maksimalne i minimalne efikasnosti obezbojavanja u različitim Fenton procesima postižu i pri različitom setu procesnih uslova, čime je potvrđena pretpostavka da sam proces uklanjanja boje u velikoj meri zavisi od primenjenih eksperimentalnih uslova.

**Tabela 18.** Efikasnost homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa (%) u obezbojavanju sintetičkog rastvora cijan grafičke boje

Proba	$\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$
1	3,38	1,07	2,42
2	60,95	<b>83,33</b>	77,66
3	66,13	77,04	43,05
4	44,55	1,75	35,89
5	47,32	1,85	<b>1,67</b>
6	3,18	2,63	3,11
7	58,18	52,63	53,48
8	77,52	68,29	70,31
9	46,73	0,93	24,07
10	71,10	0,29	11,05
11	70,19	58,15	68,50
12	17,62	<b>0,19</b>	7,30
13	8,18	7,02	4,27
14	5,48	0,97	3,89
15	67,67	62,79	<b>83,45</b>
16	63,17	56,87	46,11
17	45,84	1,16	27,82
18	47,45	1,59	1,86
19	<b>1,09</b>	5,81	7,88
20	55,8	63,95	50,45
21	75,07	61,41	79,21
22	56,22	0,79	18,41
23	<b>78,09</b>	0,39	10,04
24	66,98	56,03	61,29
25	2,12	0,29	14,00
26	29,40	8,14	1,80
27	49,62	1,11	22,48
28	52,76	0,95	20,68

Kako bi odabrali regresioni model koji najbolje aproksimira dobijene rezultate, primenjena je JMP-ova stupnjevita regresiona analiza, koja generiše veliki broj regresionih modela sa različitim brojem parametara, uzimajući u obzir glavne faktore i njihove dvofaktorske interakcije. Iz velikog skupa regresionih modela odabran je mali skup kandidatskih modela sa različitim brojem članova, pri čemu svi obezbeđuju dobru aproksimaciju podataka. Konačan odabir finalnog modela bazira se na osnovu standardnih kriterijuma selekcije: BIC (eng. *Bayesian Information Criterion*), AIC (eng. *Akaike Information Criterion*) i RMSE (eng. *Root Mean Square Error* - greška srednjeg kvadratnog korena) indikatora (Lužanin i dr., 2017). AIC i BIC indikatori su veoma slični po obliku, ali proizilaze iz različitih pretpostavki. AIC indikator je predstavljen kao indikator relativnog kvaliteta statističkih modela za dati skup podataka i njegova uloga je da odabere model koji proizvodi distribuciju verovatnoće sa najmanjim odstupanjem od prave distribucije. Drugim rečima, AIC procenjuje kvalitet pojedinačnog modela u odnosu na sve posmatrane modele, oslanjajući se na dobru aproksimaciju i jednostavnost modela. Sa druge strane, uloga BIC parametra jeste da odstrani neadekvatno fitovanje podataka. Niže vrednosti BIC i AIC indikatora ukazuju na bolju sposobnost predikcije regresionog modela. RMSE predstavlja standardnu devijaciju reziduala (greške predviđanja) i daje uvid u to koliko su podaci koncentrisani oko linije najboljeg uklapanja (Mohammed i dr., 2015; Movrin, 2017). Stoga se konačan odabir modela zasniva na najnižim vrednostima BIC, AIC i RMSE indikatora, poštujući jednostavnost modela kao dodatni kriterijum.

Pored standardnih kriterijuma selekcije odgovarajućeg modela, dodatni tehnološki kriterijum jeste da modeli moraju da sadrže faktor koncentracije boje, ali i sve ostale ispitivane ulazne parametre, što je sa inženjerske tačke gledišta izuzetno bitno u rešavanju posmatranog problema. Sumarni prikaz deskriptivnih faktora usvojenih regresionih modela, rezultati testa analize varijanse (ANOVA), kao i procenjeni regresioni koeficijenti značajnih glavnih parametara i njihovih dvofaktorskih interakcija za dobijene modele prikazani su u tabelama 19 - 21.

**Tabela 19.** Sumarni prikaz odabranih regresionih modela

Deskriptivni faktor	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,917	0,977	0,966
<b>R<sup>2</sup> adj</b>	0,861	0,971	0,943
<b>AIC</b>	242,750	187,320	221,570
<b>BIC</b>	234,070	190,400	212,880
<b>RMSE</b>	9,650	5,200	6,612

Visoke vrednosti koeficijenta determinacije ( $R^2$ ) i prilagođenog koeficijenta determinacije ( $R^2_{adj}$ ) se uočavaju kod svih primenjenih Fenton procesa (tabela 19) što implicira dobru aproksimaciju eksperimentalnih podataka sa odabranim modelom, tj. ukazuje na odsustvo prevelikog prilagođavanja modela podacima. Dobijene vrednosti deskriptivnih faktora  $R^2$  i  $R^2_{adj}$  predstavljaju procenat podataka koji je najbliži liniji najboljeg fitovanja, te ukazuju na činjenicu da je 92 - 98% varijanse za efikasnost uklanjanja cijan boje objašnjeno nezavisnom varijablom, dok ostatak od 2 - 8% ukupne varijanse nije pokriven modelom.

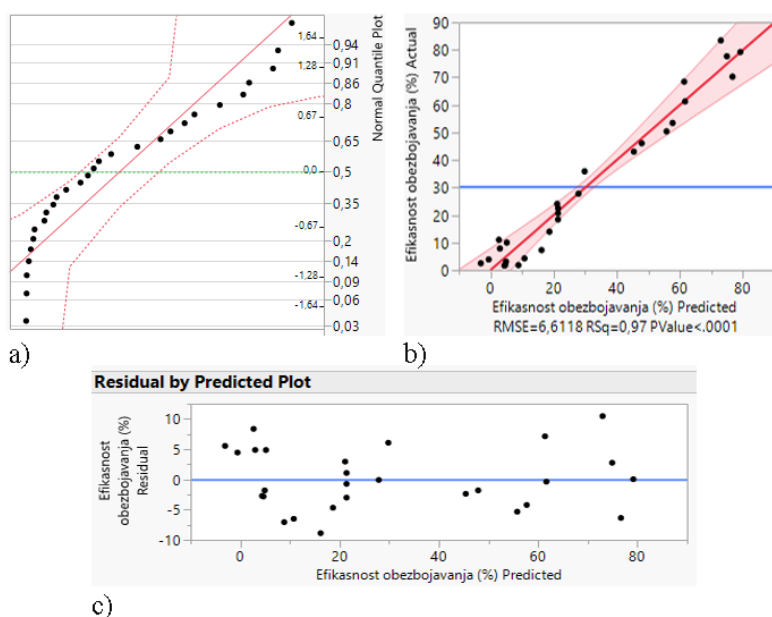
Na osnovu rezultata ANOVA testa, prikazanih u tabeli 20, potvrđena je signifikantnost regresionog modela budući da je vrednost parametra  $F < 0,0001$ . Dodatno je validnost odabranog modela potvrđena vrednošću  $F$  parametra koji opisuje nesigifikantnost „*lack of fit*“ testa ( $F > 0,05$ ).

Tabela 20. Analiza varijanse

Source	<sup>a</sup> DF	<sup>b</sup> SS	<sup>c</sup> MS	F parametar
<b>FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
Model	11	16576,546	1506,960	16,176
Error	16	1490,592	93,160	<b>Prob&gt;F</b>
C. Total	27	18067,138	-	<b>&lt;0,0001</b>
Lack of Fit	14	1468,795	104,914	9,626
Pure Error	2	21,797	10,899	<b>Prob&gt;F</b>
Total Error	16	1490,591	-	<b>0,098</b>
<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
Model	6	25099,416	4183,240	158,325
Error	21	554,859	26,420	<b>Prob&gt;F</b>
C. Total	27	25654,275	-	<b>&lt;0,0001</b>
Lack of Fit	6	44,555	7,426	0,227
Pure Error	15	510,304	34,020	<b>Prob&gt;F</b>
Total Error	21	554,859	-	<b>0,965</b>
<b>nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
Model	11	19914,545	1810,410	41,414
Error	16	699,446	43,720	<b>Prob&gt;F</b>
C. Total	27	20613,991	-	<b>&lt;0,0001</b>
Lack of Fit	14	691,127	49,366	11,868
Pure Error	2	8,319	4,159	<b>Prob&gt;F</b>
Total Error	16	699,446	-	<b>0,803</b>

<sup>a</sup>Broj stepeni slobode, <sup>b</sup>Suma kvadrata, <sup>c</sup>Varijansa (srednja vrednost kvadrata)

Adekvatnost usvojenog modela ispitana je primenom dijagnostičkih dijagrama (slika 38, primer nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces), koji obuhvataju dijagram normalne raspodele, dijagram zavisnosti stvarnih u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja cijan boje i dijagram odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na nultu liniju.



Slika 38. Dijagnostički dijagrami: a) Dijagram normalne raspodele; b) Dijagram zavisnosti stvarnih u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja cijan boje; c) Dijagram odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na nultu liniju

Sa slike 38a se uočava da reziduali prate pravu normalne raspodele i da se nalaze u okviru intervala poverenja. Adekvatna aproksimacija je potvrđena i dijagnostičkim grafikom zavisnosti stvarnih, tj. eksperimentalnih vrednosti u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja, koje su u dobroj korelaciji (slika 38b). Sa dijagrama odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na nultu liniju (slika 38c) se ne uočava tendencija rasipanja vrednosti, već su tačke randomizovane u prostoru, što znači da regresioni model dobro opisuje ispitivani problem. Dijagnostički dijagrami za preostala dva Fenton procesa su prikazani na slikama P1 i P2, u Prilogu.

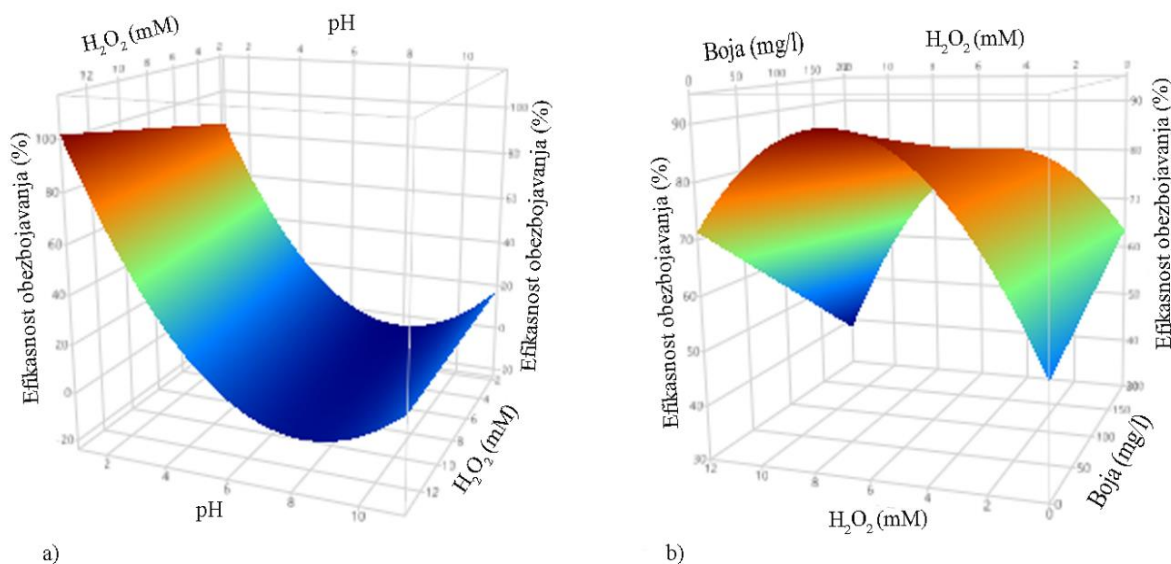
Na osnovu aproksimiranih vrednosti parametara i standardne greške, izdvojeni su faktori sa statističkom značajnošću prikazani u tabeli 21 (boldirane vrednosti), koji u najvećoj meri doprinose efikasnosti uklanjanja cijan boje u Fenton procesu.

**Tabela 21.** Procenjeni regresioni koeficijenti

Parametar	Procenjena vrednost	Standardna greška	<i>t</i> vrednost	Verovatnoća >   <i>t</i>
<b>FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Boja</b>	4,242	2,158	1,970	0,067
<b>FeSO<sub>4</sub></b>	11,858	2,158	5,490	<b>&lt; 0,0001</b>
<b>pH</b>	-22,182	2,158	-10,280	<b>&lt; 0,0001</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-1,261	2,158	-0,580	0,567
FeSO <sub>4</sub> * pH	7,510	4,888	1,540	0,144
Boja * H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-3,565	4,531	-0,790	0,443
<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Boja</b>	-1,120	1,149	-0,970	0,341
<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	-0,600	1,149	-0,520	0,607
<b>pH</b>	-31,159	1,149	-27,110	<b>&lt; 0,001</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,016	1,149	2,620	<b>0,016</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> * pH</b>	-3,294	1,285	-2,560	<b>0,018</b>
<b>nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Boja</b>	-2,918	1,478	-1,970	0,066
<b>nZVI</b>	-1,067	1,478	-0,720	0,481
<b>pH</b>	-26,380	1,478	-17,840	<b>&lt; 0,001</b>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-1,043	1,478	-0,710	0,491
<b>Boja * H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	-7,707	2,014	-3,830	<b>0,002</b>
<b>nZVI * H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	-1,075	1,867	-0,580	0,573

Uočava se da su kod homogenog Fenton tretmana statistički značajni parametri koncentracija katalizatora FeSO<sub>4</sub> i pH vrednost, pri čemu veći pozitivan uticaj na proces uklanjanja boje ostvaruje koncentracija katalizatora. U okviru homogenog Fenton procesa nije ustanovljena nijedna statistički značajna dvofaktorska interakcija. Sa druge strane, na efikasnost obezbojavanja u heterogenom Fenton procesu najveći uticaj ostvaruje koncentracija vodonik-peroksida, koju sledi pH vrednost i njihova međusobna interakcija. Efikasnosti Fenton-sličnog procesa najviše doprinosi pH vrednost, ali se javlja i statistički značajna dvofaktorska interakcija između koncentracije boje i vodonik-peroksida.

Dijagrami odzivnih površina za izdvojene statistički značajne dvofaktorske interakcije u heterogenom i Fenton-sličnom procesu su prikazani na slici 39. Interakcija koncentracije vodonik-peroksida i pH vrednosti u okviru heterogenog Fenton procesa ilustrirana je na slici 39a. Ukoliko je koncentracija vodonik-peroksida fiksirana na njenom najvišem nivou (11 mM), efikasnost Fenton procesa će naglo rasti sa smanjenjem pH vrednosti. Sa dijagrama se uočava da blago povećanje koncentracije vodonik-peroksida od 1 mM do 11 mM i smanjenje pH vrednosti favorizuje odigravanje heterogenog Fenton procesa. Time je potvrđena činjenica da pH u velikoj meri kontroliše odigravanje Fenton procesa putem generisanja hidroksil radikala. Ujedno se zaključuje da je  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  sistem efikasan u kiselim uslovima, prema klasičnom mehanizmu odigravanja Fenton reakcije (Wang i dr., 2017b). S obzirom na to da je reč o heterogenom Fenton procesu, gde je korišćen čvrst katalizator  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , zaključuje se da bi povećanje pH vrednosti dovelo do usporavanja ili potpunog zaustavljanja rastvaranja metalnih jona sa čvrste površine katalizatora i inaktivacije metalnih jona u vodenoj fazi usled odvijanja reakcija hidrolize i taloženja.



**Slika 39.** Dijagram odzivne površine statistički značajnih dvofaktorskih interakcija:

a)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa: koncentracija  $\text{H}_2\text{O}_2$  i pH;

b) nZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa: koncentracija boje i  $\text{H}_2\text{O}_2$

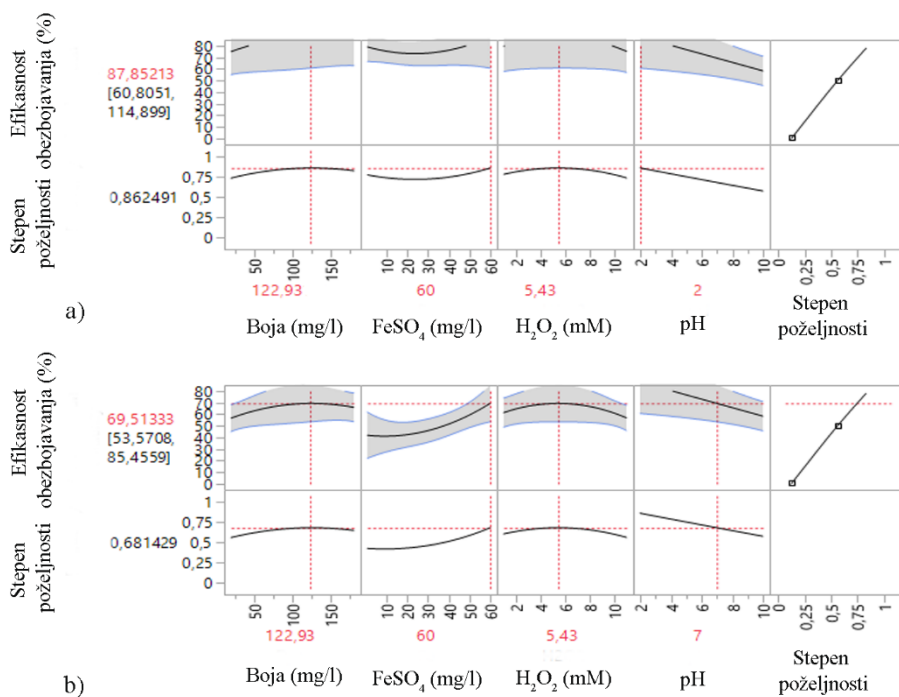
Iako nisu statistički značajni kao glavni faktori, koncentracija boje i vodonik-peroksida učestvuje u statistički značajnoj dvofaktorskoj interakciji. Sa dijagrama odzivne površine (slika 39b) uočava se da, ukoliko je koncentracija cijan boje fiksirana na njenom najnižem nivou (20 mg/l), povećanje koncentracije vodonik-peroksida izaziva naglo povećanje efikasnosti Fenton procesa, ali do određene gornje granice od 5,43 mM, koja je ustanovljena i na dijagramu optimizacije (slika 40). Dalje povećanje koncentracije vodonik-peroksida dovodi do smanjenja efikasnosti uklanjanja cijan boje. Isti efekat vodonik-peroksid ostvaruje na efikasnost Fenton procesa čak i pri najvišim koncentracijama cijan boje (180 mg/l), ali je njegov uticaj u tom slučaju znatno slabiji. Dobijeni rezultati se tumače činjenicom da vodonik-peroksid u višku preuzima ulogu „hvatača“ hidroksil radikala i ujedno dolazi do njegove konverzije u manje reaktivan hidroperoksid radikal ( $\text{HO}_2^\cdot$ ), koji se odlikuje nižim oksidacionim potencijalom, što je

u skladu i sa prethodno objavljenim istraživanjima autora *Sohrabi i dr.* (2016) i *Hu i dr.* (2018). Neizreagovani vodonik-peroksid ne može da se regeneriše, a budući da u visokim koncentracijama ostvaruje toksično dejstvo po živi svet, neophodno ga je odstraniti iz reakcionog medijuma pre ispuštanja u recipijent. Stoga je otpimizacija procesa stekla ključnu ulogu u sprečavanju negativnog uticaja upotrebljenih hemikalija na životnu sredinu, budući da istraživaču daje mogućnost odabira najpovoljnije kombinacije procesnih parametara, kako sa aspekta postizanja maksimalne efikasnosti primenjenog tretmana, tako i sa aspekta minimiziranja negativnog uticaja na životnu sredinu.

Uprkos malom broju naučnih radova koji implementiraju DSD analizu kao glavni dizajn eksperimenta, utvrđeno je da sposobnost i prilagodljivost softvera JMP 13 pruža značajan napredak u optimizaciji procesa. Cilj ovakvog dizajna eksperimenta je da se maksimalno poveća efikasnost uklanjanja boje u odnosu na procesne uslove, detaljno prikazane u tabeli 9. Optimizacija procesnih uslova je izvršena u granicama ispitivanih varijabli:  $20 \leq X_1 \leq 180$ ,  $0,75 \leq X_2 \leq 60$ ,  $2 \leq X_3 \leq 10$ ,  $1 \leq X_4 \leq 11$  kako bi se dobila kombinacija vrednosti ulaznih parametara koja omogućava maksimalnu efikasnost obezbojavanja. Dijagrami optimizacije za homogen, heterogen i Fenton-sličan proces su prikazani na slikama 40 - 42, i daju jasan uvid kako četiri procesna parametra utiču na zavisnu promenljivu, tj. efikasnost obezbojavanja cijan boje.

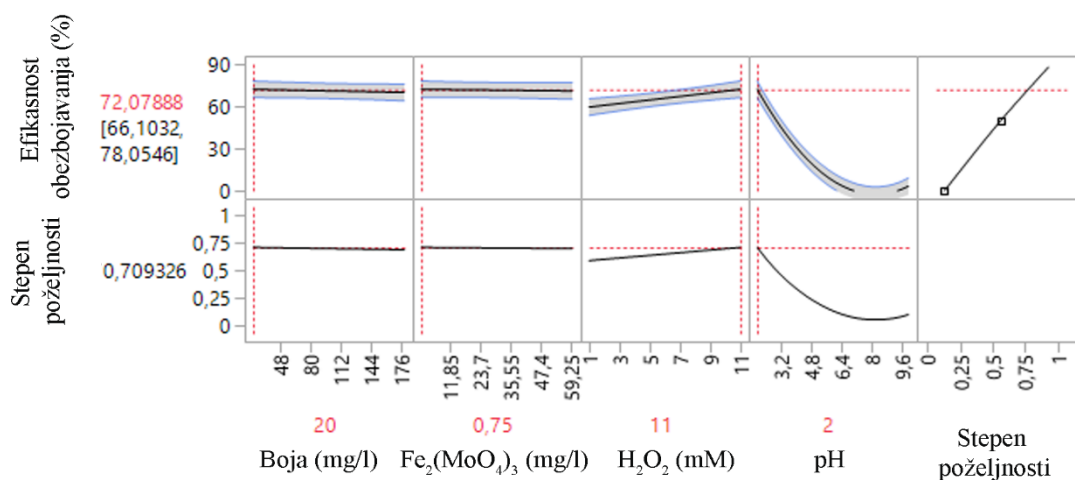
Statistički model u okviru  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa predlaže visoku efikasnost uklanjanja cijan boje od 87,85% pri sledećim optimalnim uslovim: koncentracija boje od 123 mg/l, koncentracija gvožđa od 60 mg/l, koncentracija vodonik-peroksida od 5,44 mM i pH vrednost 2. Dobijeni rezultati ukazuju na to da homogenom Fenton procesu pogoduje najviša doza katalizatora  $\text{FeSO}_4$  i izrazito kisela sredina. Međutim, pogodnost JMP 13 softvera se ogleda u tome što istraživaču nudi mogućnost da varira optimalne vrednosti i time stekne uvid u promenu efikasnosti praćenog procesa, u svrhu poboljšanja operativnih uslova samog procesa. Budući da je pH vrednost 2 nepovoljna sa aspekta životne sredine i ispuštanja kiselih tretiranih efluenata u recipijent, jer zahteva potrošnju velike količine hemikalija za zakišeljavanje tretiranog medijuma i naknadnu neutralizaciju efluenta pre njegovog ispuštaja u recipijent, ispitan je potencijalni uticaj promene pH vrednosti na efikasnost  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa. Na slici 40b su prikazani izmenjeni optimalni uslovi, pri čemu je ustanovljeno da povećanje pH vrednosti u maloj meri smanjuje efikasnost obezbojavanja sintetičkog rastvora cijan boje. Naime, sa povećanjem pH vrednosti na 5, 6 i 7, efikasnost  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa je sa 87,85% opala na 76,84%, 73,19% i 69,51%, respektivno. Uzimajući u obzir aspekte očuvanja životne sredine i potencijalni negativan uticaj ispuštanja izrazito kiselih efluenata u recipijente, istraživaču se nudi mogućnost da odabere povoljniji proces, koji je u ovom slučaju predstavlja proces optimizovan na pH 7. Promena pH vrednosti nije usloвила promenu, niti zavisi od drugih optimalnih procesnih faktora, što je u skladu i sa rezultatima prikazanim u tabeli 21, budući da nisu uočene značajne dvofaktorske interakcije.

Dobijeni rezultati su obećavajući sa aspekta prevazilaženja ograničavajućih faktora homogenog Fenton procesa, kao što je potreba za održavanjem operativne pH vrednosti unutar uskog opsega 2,8 - 3,5 kako bi se postigla maksimalna katalitička aktivnost gvožđa kao katalizatora i sprečilo njegovo taloženje u vidu hidroksida. Međutim, eksperimenti sprovedeni u neutralnoj sredini pri pH 7 su potvrdili činjenicu da je upravo pri povećanju pH vrednosti došlo do generisanja mulja u vidu hidroksida gvožđa, što predstavlja praktičan i ekonomski nedostatak homogenog Fenton tretmana, zahtevajući primenu dodatnog tretmana u cilju sanacije nastalog mulja.



**Slika 40.** Dijagram optimizacije  $FeSO_4/H_2O_2$  Fenton procesa: a) u kiseloj sredini; b) u neutralnoj sredini

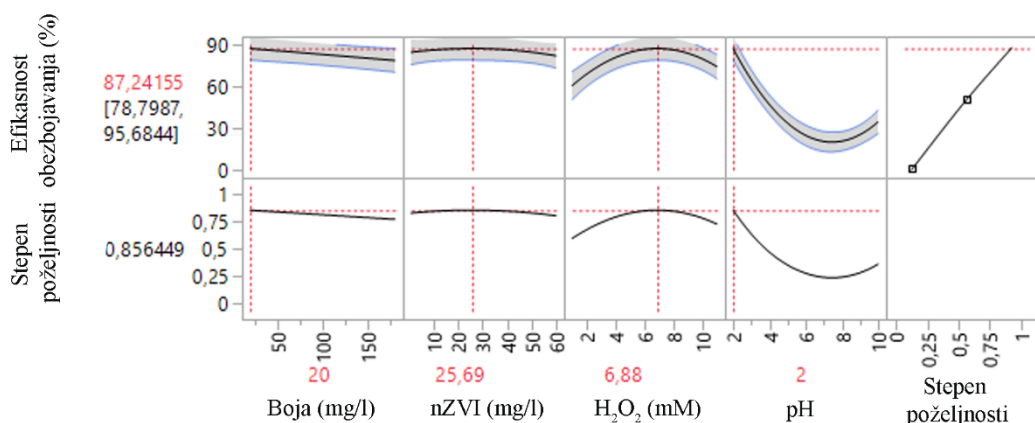
Izražen uticaj pH vrednosti je uočen prilikom odvijanja  $Fe_2(MoO_4)_3/H_2O_2$  Fenton procesa, pri čemu ovom tipu Fenton tretmana najviše pogoduje izrazito kisela sredina i pH 2 (slika 41). U ovom slučaju povećanje pH vrednosti bi uslovalo izraženo smanjenje efikasnosti procesa uklanjanja cijan boje, koje bi pri pH 5 iznosilo svega 17,28%, a pri pH 7 samo 0,05%. Efikasnost obezbojavanja sintetičkog rastvora cijan boje je optimizovana pri sledećim procesnim uslovima: koncentracija boje od 20 mg/l, koncentracija katalizatora  $Fe_2(MoO_4)_3$  od 0,75 mg/l i koncentracija vodonik-peroksida od 11 mM. U tom slučaju predložena je efikasnost tretmana od 72%.



**Slika 41.** Dijagram optimizacije  $Fe_2(MoO_4)_3/H_2O_2$  Fenton procesa



Fenton-sličan proces je najučinkovitiji sa 87,24% pri sledećim eksperimentalnim vrednostima: koncentracija boje od 20 mg/l, koncentracija gvožđa od 25,69 mg/l, koncentracija vodonik-peroksida od 6,88 mM i pH vrednost 2. Sa dijagrama optimizacije (slika 42) jasno se uočava da povećanje pH vrednosti doprinosi smanjenju efikasnosti primenjenog tretmana. Sa druge strane, povećanje koncentracije vodonik-peroksida prati isti trend koji je ustanovljen kod homogenog Fenton procesa, budući da se maksimalna efikasnost obezbojavanja postiže pri koncentraciji vodonik-peroksida od 6,89 mg/l koja se nalazi između centralne i gornje granice.



Slika 42. Dijagram optimizacije nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa

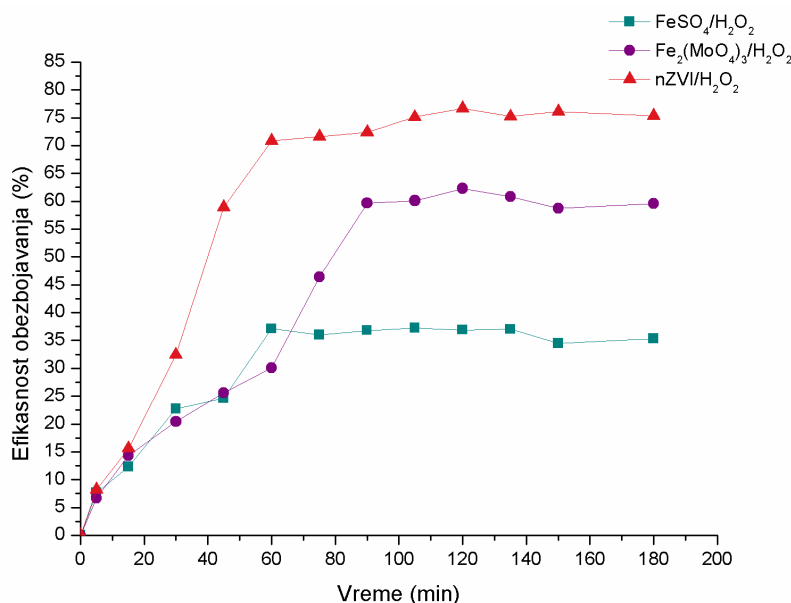
Svi procesi optimizacije praćeni su i verifikacijom predložene efikasnosti obezbojavanja grafičke boje u okviru statističkog modela. Verifikacija analitički definisanog optimuma se zasniva na izvođenju osam istih eksperimenata pri utvrđenim optimalnim procesnim uslovima (tabela 22) na osnovu kojih je izračunat interval poverenja sa 95% pouzdanosti (Prilog, slika P3). Zaključuje se da se efikasnosti obezbojavanja koje je predložio softver u procesu optimizacije, (slika 40 - 42) uklapaju u intervale poverenja, što potvrđuje pretpostavku da usvojeni regresioni model dobro opisuje proces uklanjanja cijan boje primenom Fenton tretmana, ali i da je model uspešno prošao test potvrde u ovoj fazi istraživanja.

Tabela 22. Eksperimentalna verifikacija optimizovanih Fenton procesa

Proba	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
1	86,97	65,25	89,63
2	88,45	70,34	84,78
3	89,16	73,73	85,20
4	87,26	73,73	83,50
5	87,14	64,41	84,35
6	88,12	77,12	83,59
7	87,32	76,61	84,27
8	88,16	82,26	90,73
<b>95% interval poverenja</b>	<b>87,12 - 88,47</b>	<b>67,86 - 78,00</b>	<b>83,42 - 88,09</b>

#### 4.2.1.2 Tretman i karakterizacija realnog efluenta cijan boje pri optimalnim uslovima Fenton procesa

U cilju utvrđivanja mogućnosti primene optimizovanih Fenton procesa, realan efluent generisan nakon procesa štampe obojen cijan bojom je podvrgnut odgovarajućim tretmanima pri ustanovljenim optimalnim vrednostima procesnih parametara. Efikasnost uklanjanja boje primenom homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa je praćena u periodu od 180 minuta, a rezultati su prikazani na slici 43.

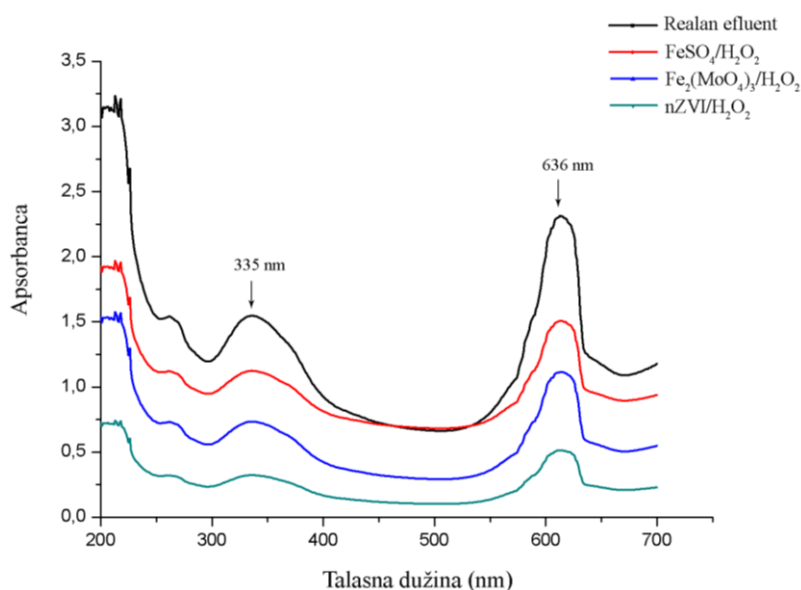


**Slika 43.** Efikasnost obezbojavanja realnog efluenta cijan boje primenom optimizovanih Fenton procesa

Najveća efikasnost obezbojavanja cijan boje u realnom efluentu je ustanovljena primenom nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa nakon 120 min reakcionog vremena i iznosi 76,69%. Nešto niža efikasnost dobijena je primenom Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa, te je za reakciono vreme od 90 min uklonjeno 59% cijan boje. Ipak, najniža efikasnost u tretmanu realnog efluenta je ustanovljena primenom homogene Fenton katalize, čak i u izrazito kiseloj i u neutralnoj sredini. Pri pH 2 postignuta je efikasnost tretmana od 37% nakon 60 minuta reakcije. U neutralnoj sredini je, u istom reakcionom periodu, zabeležena efikasnost od 25,2%. U poređenju sa predloženim i postignutim efikasnostima obezbojavanja sintetičkog rastvora cijan boje, dobijene niže efikasnosti obezbojavanja realnog efluenta su očekivane, budući da je realan efluent obogaćen brojnim organskim i neorganskim jedinjenjima. Ipak, sprovedeni eksperimenti dokazuju da sintetisan nZVI katalizator poseduje potencijal da ukloni organsku boju u Fenton procesu. U tom smislu je potvrđena činjenica da su nZVI čestice pogodne za korišćene kao efikasan Fenton katalizator u tretmanu uklanjanja boja, ali prvi put u tretmanu grafičkih boja i otpadne vode poreklom iz grafičke industrije.

Na slici 44 je prikazan apsorpcioni spektar cijan boje, pri čemu je praćena promena intenziteta pika u funkciji primenjenog Fenton tretmana. Karakterističan pik u vidljivoj oblasti na 636 nm se javlja kao posledica  $n \rightarrow \pi^*$  elektronskih prelaza usled prisustva hromoforne grupe ftalocijanske boje. Naime, atom bakra u centru svakog kristala ftalocijanske boje je koordinisan

sa atomima azota u susednim molekulima kako bi formirao oktaedar. Aromatične strukture u cijan boji, poput benzena i indolskog prstena, odgovorne su za postojanje apsorpcione trake u UV oblasti na 335 nm usled  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronskih prelaza. Nakon primenjenih optimizovanih Fenton tretmana zapaža se kontinuirano smanjenje intenziteta pika na 613 nm, kao posledica razgradnje hromoforne grupe ftalocijanske boje. Intenzitet pika na 335 nm je smanjen, ali i dalje prisutan, što ukazuje na postojanje aromatičnih struktura, koje su zaostale nedegradirane u tretiranom efluentu. Ovakvo ponašanje se objašnjava činjenicom da hidroksil radikali generisani u toku Fenton procesa prvo napadaju hromoforu molekula cijan boje, jer je vrednost energije apsorpcije  $n \rightarrow \pi^*$  prelaza znatno niža od energije apsorpcije  $\pi \rightarrow \pi^*$  prelaza. Najintenzivnije smanjenje pika u vidljivoj oblasti je uočeno primenom nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa, budući da je on rezultovao najvećom efikasnošću uklanjanja cijan boje sa 77%.



**Slika 44.** UV/VIS spektar realnog i tretiranog efluenta cijan boje pri optimizovanim procesnim uslovima primenjenih tretmana

Nakon sprovedenih tretmana izvršena je i karakterizacija tretiranog efluenta. Rezultati fizičko-hemijske karakterizacije efluenta pre i nakon tretmana su prikazani u tabeli 23.

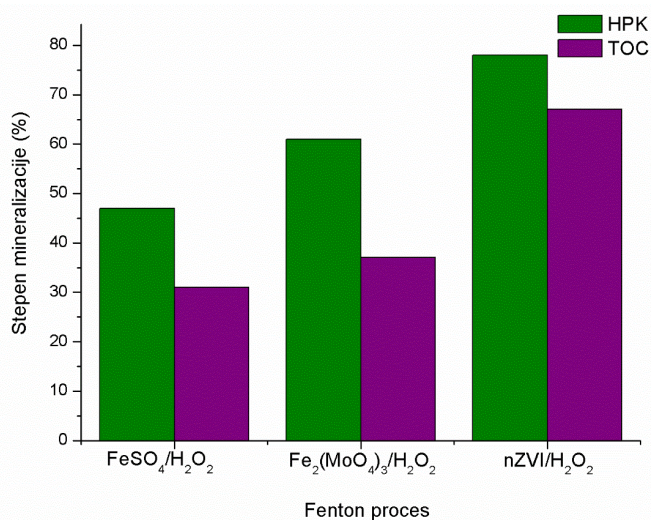
**Tabela 23.** Fizičko-hemijska karakterizacija realnog efluenta cijan boje pre i nakon tretmana

Parametar	Realan efluent	Tretiran realan efluent		
		FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
pH	8,20	7,00	2,00	2,15
Provodljivost (μS/cm)	523	860	825	560
Temperatura (°C)	23,1	23,4	24,3	23,6
Mutnoća (NTU)	19,41	14,8	34,5	10,04
HPK (mgO <sub>2</sub> /l)	419,2	222,1	163,5	92,2
BPK (mgO <sub>2</sub> /l)	0	12	10	15
TOC (mgC/l)	163,7	112,95	103,13	54,02
DBS (mg/l)	0,65	<0,1	<0,1	<0,1
Ukupan fosfor (mgP/l)	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011
Hloridi (mgCl/l)	18,53	28,50	22,4	19,6

Dobijene vrednosti fizičko-hemijskih parametara za realan efluent ukazuju na to da se za proces čišćenja komora za boju i rotirajućih cilindara sa fleksibilnim gumenim reljefnim pločama koristi samo česmenska voda, budući da je sadržaj deterdženata, hlorida, sulfata i fosfata nizak. Stoga proces čišćenja boja na bazi vode ne zahteva dodatnu primenu rastvarača ili abraziva, što ih čini ekološki prihvatljivim i lakim za upotrebu, za razliku od lako isparljivih, brzo sušivih boja na bazi rastvarača.

Ipak, povećana provodljivost nakon sprovedenog tretmana ukazuje na formiranje brojnih produkata degradacije i oslobađanje određenih neorganskih jona, koji mogu da potiču i iz samog molekula boje. Upravo ti neorganski joni ostvaruju kompeticiju sa Fenton katalizatorima, budući da mogu da se ponašaju kao hvatači hidroksil radikala i tako doprinesu smanjenoj efikasnosti primenjenog Fenton tretmana.

BPK vrednost realnog efluenta je ispod granice detekcije, što potvrđuje činjenicu da je realan efluent nebiodegradabilan, te nije moguće primeniti biološki tretman u cilju postizanja visoke efikasnosti degradacije boje. Povećana vrednost BPK nakon tretmana u svim tretiranim uzorcima ukazuje na činjenicu da je došlo do formiranja određenog broja degradacionih produkata, što potvrđuje pretpostavku da uklanjanje boje iz rastvora i razgradanja hromoforne grupe ne znači obavezno i njenu potpunu oksidaciju do  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ . Izvedeni zaključak je u skladu sa rezultatima određivanja TOC i HPK vrednosti. Naime, stepen mineralizacije realnog efluenta obojenog cijan grafičkom bojom nakon homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa je određen merenjem stepena uklanjanja TOC vrednosti i stepena redukcije HPK vrednosti pri optimalnim procesnim uslovima reakcije obezbojavanja. Na slici 45 je prikazana komparacija primenjenih Fenton procesa sa aspekta mineralizacije boje u realnom efluentu, određivanjem HPK i TOC vrednosti.



**Slika 45.** Stepen mineralizacije realnog efluenta cijan boje nakon Fenton procesa

Uočava se da je najveći stepen mineralizacije boje postignut primenom nZVI katalizatora u Fenton-sličnom procesu. Stepenn smanjenja TOC i HPK je pratio sledeći niz: nZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton proces >  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton proces >  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton proces. Procenat uklanjanja HPK za realan efluent primenom homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa iznosi: 47,1%, 61% i 78%, respektivno, dok procenat smanjenja TOC iznosi: 31%, 37% i 67%,

respektivno. Dobijeni rezultati su u skladu sa postignutim efikasnostima obezbojavanja realnog efluenta, budući da je najveća efikasnost postignuta upravo primenom nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa. Na osnovu izraženog smanjenja HPK vrednosti praćenog sporijom redukcijom TOC vrednosti zaključuje se da je Fenton tretman rezultovao formiranjem stabilnijih degradacionih intermedijera (*Kusvuran i dr., 2004*).

Za procenu toksičnosti tretiranog i netretiranog realnog efluenta korišćen je akutni test toksičnosti na *Vibrio fischeri* bakterijama, pri čemu je test toksičnosti zasnovan na inhibiciji bioluminiscencije pomenutih bakterija. Rezultati su predstavljeni kao GL vrednosti (Tabela 24), gde vrednost GL > 100 ukazuje na visoko toksičan uzorak, GL od 10 do 100 ukazuje na umereno toksičan uzorak, a GL vrednost < 10 ukazuje na nisku toksičnost (*Wang i dr., 2002*).

**Tabela 24.** Rezultati testa toksičnosti na *Vibrio fischeri* bakterijama

Uzorak	GL	Inhibicija (%)
Otpadna voda pre tretmana	32	55,03
FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	4	26,22
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	> 100	98,87
nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	8	13,30

Dobijeni rezultati ukazuju na smanjenu toksičnost nakon sprovedenog FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa, dok je uzorak nakon Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton tretmana okarakterisan kao visoko toksičan, budući da je ostvarena inhibicija na luminescentnim bakterijama od 98,87%.

Na osnovu sveobuhvatne analize rezultata, zaključuje se da bi Fenton-sličan proces sa nZVI česticama kao katalizatorom mogao da ostvari praktičnu primenu u tretmanu obojenih otpadnih voda grafičke industrije, ali sa ograničenjem primenljivosti u kiseloj sredini pri pH 2. Značajna prednost primene Fenton-sličnog procesa se ogleda u činjenici da je kiseli nZVI Fenton katalizator doprineo smanjenju potrošnje hemikalija za podešavanje pH vrednosti u izrazito kiseloj sredini (*Kecić i dr., 2018*). Krajnje, heterogen Fenton proces se, osim niske efikasnosti degradacije i mineralizacije boje, odlikuje i izraženom toksičnošću, što sprečava ispuštanje ovako tretiranog efluenta u recipijent, budući da bi mogao da izazove štetne posledice po žive organizme. U cilju prevazilaženja istaknutih nedostataka Fenton tretmana neophodno je ovako tretiran efluent podvrgnuti dodatnom tretmanu.

#### 4.2.1.3 Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog cijan bojom

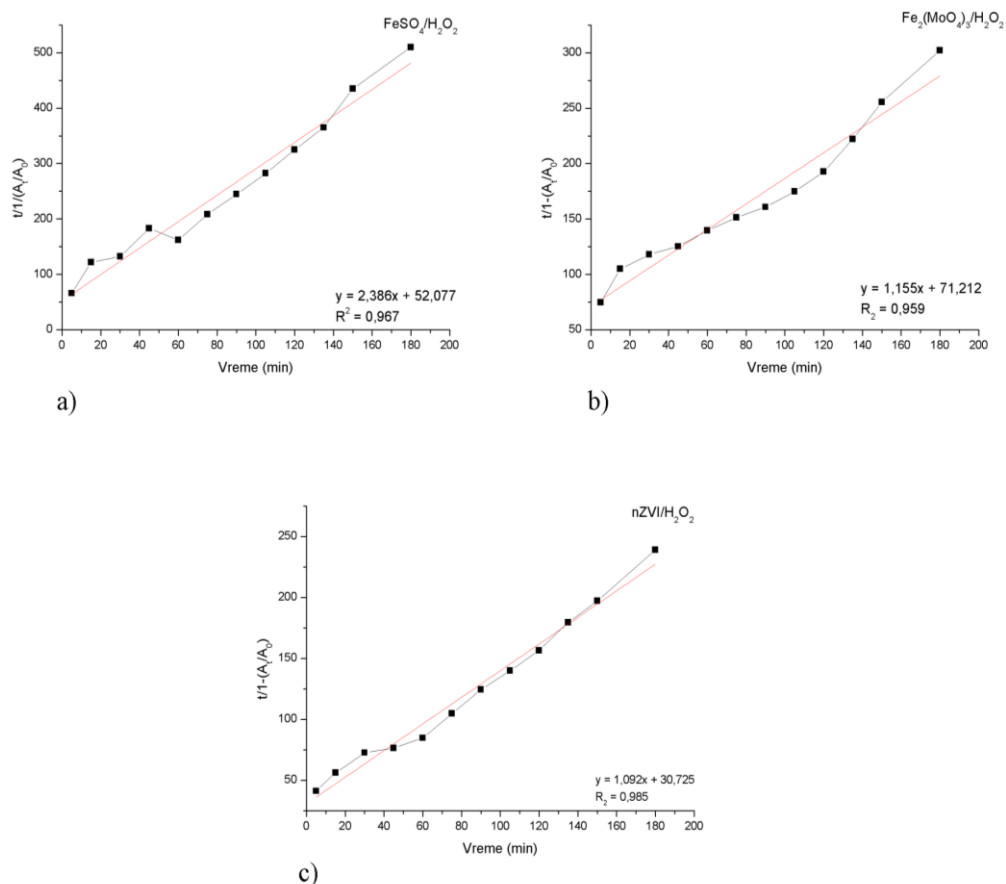
Za analizu kinetike obezbojavanja realnog efluenta obojenog cijan bojom primenom FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa korišćeni su modeli prvog i drugog reda, kao i BMG model. Kinetički parametri svih modela, kao i koeficijenti korelacije su prikazani u tabeli 25.

**Tabela 25.** Kinetički parametri odabranih modela za obezbojavanje cijan boje

Model	Prvog reda		Drugog reda		<sup>a</sup> BMG model			
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (l mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	b	m	1/m	R <sup>2</sup>
FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,006	0,595	0,003	0,595	2,386	52,077	0,019	0,967
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,009	0,822	0,004	0,809	1,155	71,212	0,014	0,959
nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,014	0,734	0,010	0,793	1,092	30,725	0,033	0,985

<sup>a</sup>Behnjady - Modirshahla - Ghanbary model

Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da se model prvog i drugog reda odlikuje znatno nižim korelacionim koeficijentima u poređenju sa BMG modelom, te stoga njihova primena nije adekvatna za opisivanje degradacionog procesa cijan boje u Fenton tretmanu. Na slici 46 su prikazani grafici koji opisuju BMG kinetički model degradacije cijan boje u realnom efluentu primenom  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa. Grafički prikaz kinetičkih modela prvog i drugog reda je dat na slikama P4 i P5, u Prilogu.



**Slika 46.** Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog cijan bojom pri optimalnim uslovima (BMG model):

- a)  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{FeSO}_4] = 60 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,43 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;  
 b)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 11 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;  
 c)  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{nZVI}] = 25,69 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6,89 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$

Upoređujući primenjene Fenton procese i vrednosti koeficijenata  $1/b$  i  $1/m$ , zaključuje se da se  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton tretman odlikuje najvećim oksidacionim kapacitetom i najvećom inicijalnom brzinom odigravanja hemijske reakcije, što je rezultovalo i najvećom efikasnošću uklanjanja cijan boje iz realnog efluenta (slika 43).

#### 4.2.1.4 Mehanizam degradacije cijan boje

Sa praktične tačke gledišta, reakcioni intermedijeri i degradacioni proizvodi AOPs procesa mogu biti toksičniji od polazne zagađujuće supstance i stoga je njihova analiza ključni faktor u cilju utvrđivanja činjenice da tretirani efluent sadrži samo bezopasna jedinjenja kao što su karboksilne kiseline i alifatični alkoholi kratkog lanca. Mehanizam degradacije cijan grafičke

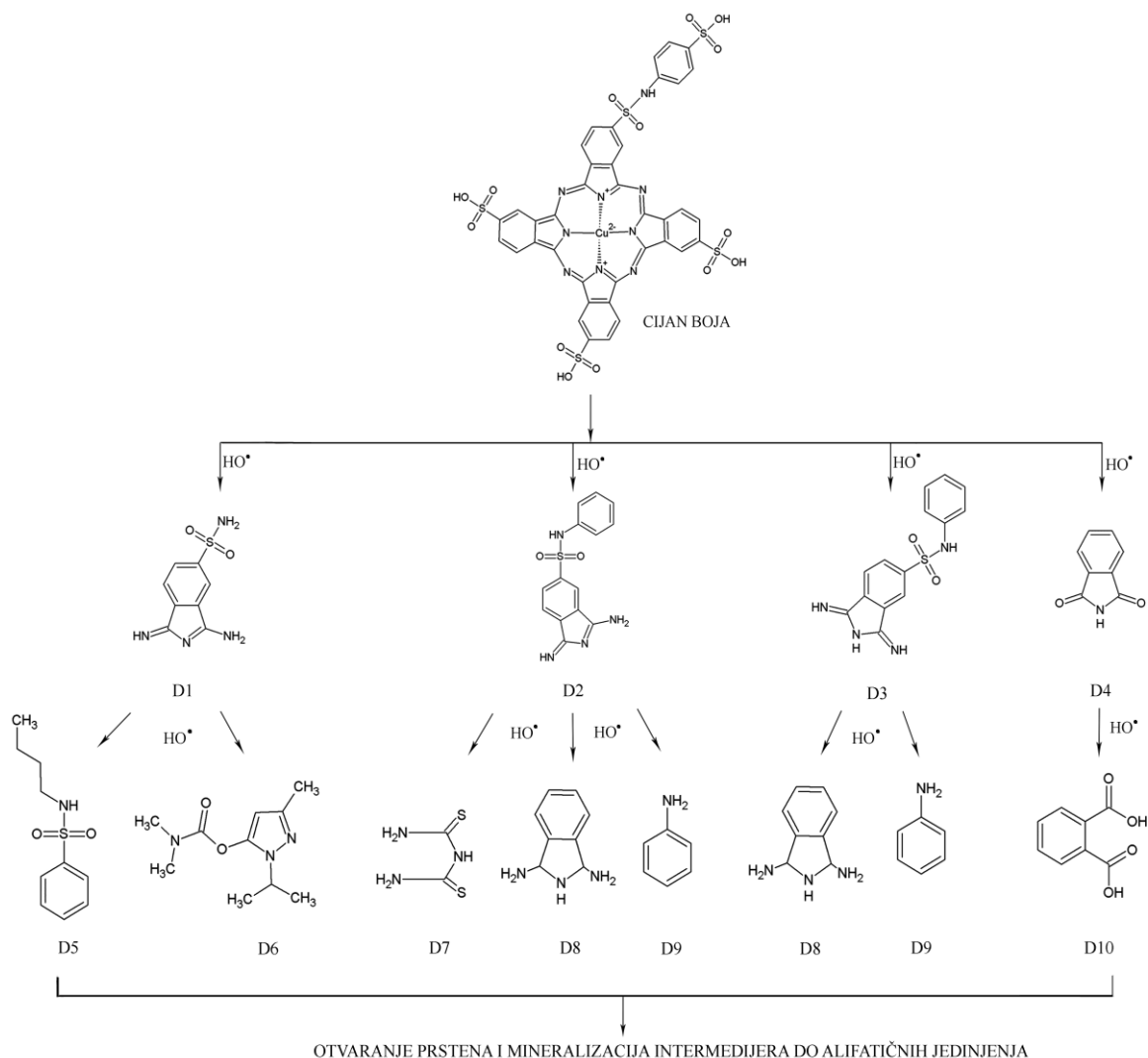
boje je razmatran sa aspekta utvrđivanja stepena mineralizacije, putem identifikacije formiranih intermedijera tokom Fenton procesa, koji mogu imati i duži životni vek, ali i biti toksičniji od samog molekula boje. U tu svrhu je primenjena kvalitativna GC/MS analiza, a identifikovani glavni produkti degradacije tretiranog efluenta su prikazani u tabeli 26. Ustanovljeno je 10 dominantnih pikova (D1 - D10) koji su identifikovani kao aromatična jedinjenja, ftalati, amini i amidi, u čijoj strukturi dominira izoindolni prsten, a čija se degradacija odvija u pravcu formiranja alifatičnih jedinjenja. U skladu sa identifikovanim degradacionim proizvodima, predložen je mehanizam degradacije cijan boje (slika 47).

**Tabela 26. Identifikovani glavni reakcioni intermedijeri tokom degradacije cijan boje**

Hemijsko jedinjenje	<sup>a</sup> RT	Efluent pre tretmana	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman
4-metoksi-1,3-benzendiamin	3,122	*			
<b>Anilin (D9)</b>	3,307		*	*	*
Acetofenon	4,572	*			
2-etil-1-heksanol	4,866				*
Benzoeva kiselina	5,310		*	*	
3-metil benzoeva kiselina	6,155	*			
<b>Ftalamid (D4)</b>	6,839		*	*	*
n-dekanska kiselina	7,068			*	*
1-metil-3-(1-metiletil)-ciklopentan	7,209	*			
2,6-bis(1,1-dimetiletil)-2,5-cikloheksadien-1,4-dion	8,512	*	*	*	
1-dodekanol	8,571			*	*
Dodekanska kiselina	9,908				*
1-undekanol	10,251			*	*
Dietil ftalat	10,480	*			
Benzofenon	11,462	*			
9-etil-9H-karbazol-3-amin	11,804	*			
Heksadekan	10,723		*	*	*
<b>Tioimidodikarbonski diamid (D7)</b>	10,826			*	*
4-metil-dekan	12,025				*
1,2-benzisoksazol-3(2H)-on	13,298	*		*	
6-metil-triazolo(4,3-b)-(1,2,4)-triazin	13,311	*			
5-metil-1H-indol	14,270	*			
<b>N-butyl-benzensulfonamid (D5)</b>	14,838		*	*	*
Oktadekan	15,362		*	*	
α-metilstiren	15,525		*		
Tetradekanska kiselina	15,953				*
<b>3-amino-1-imino-1H-izoindol-5-sulfonamid (D1)</b>	16,118		*	*	*
1,2-bis(2-metilpropil) estar benzendikarboksilne kiseline	16,853			*	
<b>3-amino-1-imino-N-fenil-1H-izoindol-5-sulfonamid (D2)</b>	16,983		*	*	*
2,3-dihidro-4,6-dimetil-1H-inden	17,286	*			
<b>Izolan (D6)</b>	17,411		*		*
1-heksadekanol	17,525		*	*	*
<b>Izoindolin -1,3-diamin (D8)</b>	18,128			*	*
Dibutil ftalat	19,489		*		
n-heksadekanska kiselina	19,740				*
1-oktadekanol	23,224		*	*	*
Metilestar oktadekanske kiseline	24,149				*
<b>Ftalna kiselina (D10)</b>	27,791		*	*	*
<b>1,3-diimino-N-fenilizoindolin-5-sulfonamid (D3)</b>	30,589		*	*	*

<sup>a</sup>RT - Retenciono vreme

Usled oksidativnog napada hidroksilnih radikala na hromoforu ftalocijanske boje dolazi do raskidanja veza između atoma azota i atoma bakra i formiranja četiri glavna intermedijera: 3-amino-1-imino-1H-izoindol-5-sulfonamid (D1), 3-amino-1-imino-N-fenil-1H-izoindol-5-sulfonamid (D2), 1,3-diimino-N-fenilizoindolin-5-sulfonamid (D3) i ftalimid (D4). Novonastali intermedijeri dalje podležu oksidacionim procesima, što uslovljava razaranje izoindolskog prstena, i uz reakcije deaminacije, desulfonacije i hidroksilacije intermedijeri se prevode u alifatična i aromatična jedinjenja manjih molekulske mase: N-butil-benzenesulfonamid (D5), izolan (D6), tioimidodikarbonski diamid (D7), izoindolin-1,3-diamin (D8), anilin (D9) i ftalna kiselina (D10). Krajnje novoformirana alifatična jedinjenja, alkani, alkoholi i karboksilne kiseline (heksadekan, oktadekan, 2-etil-1-heksanol, 1-heksadekanol, 1-oktadekanol, 1-undekanol, 1-dodekanol, n-dekanska kiselina, dodekanska kiselina) svedoče o daljem otvaranju aromatičnih prstena generisanih intermedijera D5 - D10. Ipak, rezultati TOC analize (slika 45) potvrđuju da je mineralizacija nepotpuna, te da se degradacioni produkti nisu preveli do krajnje željenih proizvoda, CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, budući da je najveća mineralizacija od 67% postignuta u okviru nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana. Slični degradacioni produkti su ustanovljeni i u radovima autora *Kale i Kane (2019)* i *Silva i dr. (2012)*.



**Slika 47.** Predloženi mehanizam degradacije cijan boje primenom Fenton procesa



## 4.2.2 Fenton tretman magenta boje

### 4.2.2.1 Evaluacija DSD modela i optimizacija Fenton procesa

U cilju ispitivanja mogućnosti uklanjanja magenta boje iz sintetičkog rastvora primenjeni su homogen, heterogen i Fenton-sličan proces. Rezultati postignutih efikasnosti su prikazani u tabeli 27, pri čemu je ustanovljen opseg efikasnosti obezbojavanja od 4,97 - 98,66 % za  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton proces, odnosno 0,62 - 81,12% za  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton proces i 1,44 - 92,79% za  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton proces. Time je u početnom stadijumu ispitivanja potvrđena pretpostavka da na efikasnost obezbojavanja sintetičkog rastvora magenta flekso grafičke boje u velikoj meri utiču definisani procesni uslovi: koncentracija boje, koncentracija katalizatora, pH vrednost i koncentracija vodonik-peroksida, budući da su maksimalne efikasnosti Fenton procesa dobijene u različitim serijama eksperimenata.

**Tabela 27.** Efikasnost homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa (%) u obezbojavanju sintetičkog rastvora magenta grafičke boje

Proba	$\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$
1	6,06	22,88	9,35
2	95,41	54,55	83,94
3	96,91	<b>81,12</b>	<b>92,79</b>
4	91,61	57,4	22,92
5	67,29	17,37	15,23
6	85,33	54,55	83,89
7	97,48	36,36	55,53
8	86,67	80,01	89,19
9	84,45	10,79	45,73
10	81,61	<b>0,62</b>	31,13
11	85,35	80,00	90,07
12	78,2	22,61	72,76
13	80,04	55,19	17,24
14	<b>4,97</b>	17,55	8,78
15	94,31	47,25	71,64
16	97,48	77,69	88,06
17	91,69	45,75	20,75
18	58,19	9,83	42,14
19	70,64	40,25	65,07
20	<b>98,66</b>	33,00	36,43
21	87,62	78,96	81,96
22	85,85	4,39	41,93
23	80,83	4,06	<b>1,44</b>
24	87,8	77,61	73,77
25	77,3	14,50	70,43
26	65,44	52,25	46,54
27	83,88	8,99	55,11
28	83,09	4,99	51,63

Deskriptivni faktori odabranih statističkih modela za primenjene Fenton procese su prikazani u tabeli 28, pri čemu visoke vrednosti koeficijenta determinacije ( $R^2$ ) i prilagođenog koeficijenta determinacije ( $R^2_{\text{adj}}$ ), kao i približne vrednosti AIC i BIC parametra impliciraju na dobru aproksimaciju eksperimentalnih podataka.

Tabela 28. Sumarni prikaz odabranih regresionih modela

Deskriptivni faktor	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
R <sup>2</sup>	0,956	0,910	0,966
R <sup>2</sup> adj	0,934	0,864	0,870
AIC	205,010	235,780	237,890
BIC	203,170	233,940	239,880
RMSE	5,900	10,227	12,150

Rezultati ANOVA i „lack of fit“ testa potvrđuju validnost, odnosno signifikantnost odabranog modela na osnovu vrednosti parametra *F* (tabela 29). Dijagnostički dijagrami koji potvrđuju adekvatnost usvojenih modela su prikazani na slikama P6 - P8, u Prilogu.

Tabela 29. Analiza varijanse

Source	<sup>a</sup> DF	<sup>b</sup> SS	<sup>c</sup> MS	F parametar
<b>FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Model</b>	9	13632,087	1514,680	43,463
<b>Error</b>	18	627,287	34,850	<b>Prob&gt;F</b>
<b>C. Total</b>	27	14259,374	-	<b>&lt;0,0001</b>
<b>Lack of Fit</b>	16	623,246	38,953	19,279
<b>Pure Error</b>	2	4,041	2,020	<b>Prob&gt;F</b>
<b>Total Error</b>	18	627,287	-	<b>0,051</b>
<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Source</b>	<b>DF</b>	<b>SS</b>	<b>MS</b>	<b>F ratio</b>
<b>Model</b>	9	18909,289	2101,030	20,091
<b>Error</b>	18	1882,347	104,570	<b>Prob&gt;F</b>
<b>C. Total</b>	27	20791,636	-	<b>&lt;0,0001</b>
<b>Lack of Fit</b>	16	1869,841	116,865	18,688
<b>Pure Error</b>	2	12,507	6,253	<b>Prob&gt;F</b>
<b>Total Error</b>	18	1882,347	-	<b>0,052</b>
<b>nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Source</b>	<b>DF</b>	<b>SS</b>	<b>MS</b>	<b>F ratio</b>
<b>Model</b>	7	19170,281	2738,612	18,549
<b>Error</b>	20	2952,770	147,639	<b>Prob&gt;F</b>
<b>C. Total</b>	27	22123,051	-	<b>&lt;0,0001</b>
<b>Lack of Fit</b>	5	1005,871	201,174	1,550
<b>Pure Error</b>	15	1946,899	129,793	<b>Prob&gt;F</b>
<b>Total Error</b>	20	2952,770	-	<b>0,234</b>

<sup>a</sup>Broj stepeni slobode, <sup>b</sup>Suma kvadrata, <sup>c</sup>Varijansa (srednja vrednost kvadrata)

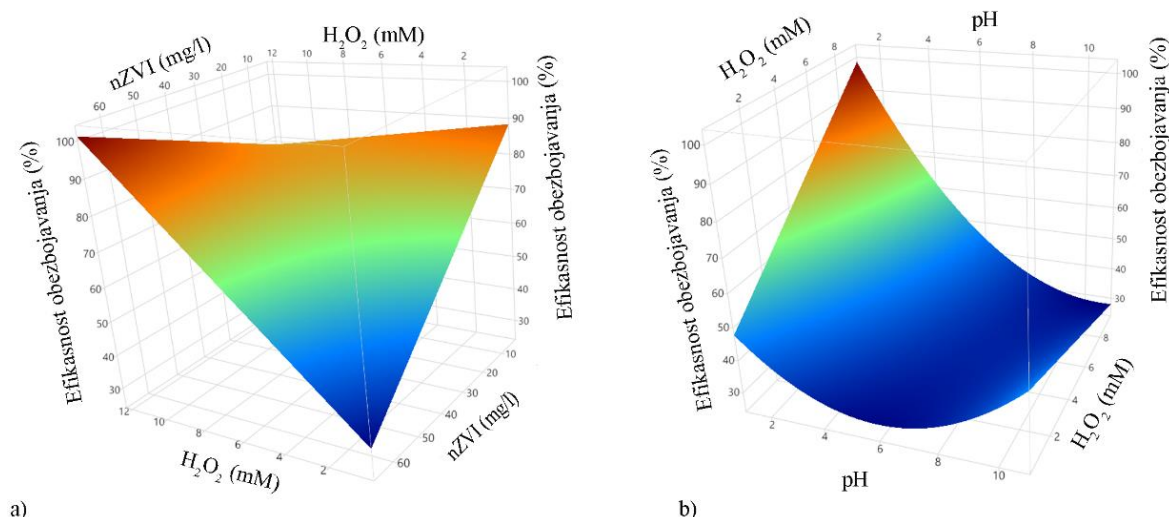
Apksimirane vrednosti parametra modela prikazane su u tabeli 30, pri čemu su izdvojeni faktori sa statističkom značajnošću (boldirane vrednosti) koji u najvećoj meri doprinose efikasnosti uklanjanja magenta boje iz sintetičkog rastvora tokom odvijanja Fenton procesa. Uočava se da su u okviru FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton tretmana svi glavni procesni parametri statistički značajni. Na osnovu procenjene vrednosti regresionog koeficijenta zaključuje se da najveći pozitivan uticaj na proces uklanjanja boje ostvaruje koncentracija katalizatora FeSO<sub>4</sub>. Prilikom odigravanja Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa koncentracija katalizatora Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> i pH

vrednost su ocenjeni kao glavni uticajni faktori. Statistički značajni glavni faktori uticaja u nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesu su: koncentracija katalizatora nZVI i pH vrednost, ali su uočene i dve značajne dvofaktorske interakcije: pH i koncentracija vodonik-peroksida, kao i koncentracija nZVI i vodonik-peroksida. Redosled značajnosti je sledeći: pH > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> \* pH > nZVI > pH\*pH > nZVI \* H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da pH vrednost kao procesni faktor doprinosi i značajno utiče na odigravanje svih primenjenih Fenton tretmana, ali se javlja i u dvofaktorskoj interakciji Fenton-sličnog procesa.

**Tabela 30. Procenjeni regresioni koeficijenti**

Parametar	Procenjena vrednost	Standardna greška	t vrednost	Verovatnoća >  t
<b>FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Boja</b>	-8,648	1,320	-6,550	< <b>0,0001</b>
<b>FeSO<sub>4</sub></b>	10,092	1,320	7,640	< <b>0,0001</b>
<b>pH</b>	-14,821	1,320	-11,230	< <b>0,0001</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	-8,855	1,320	-6,710	< <b>0,0001</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> * pH</b>	-9,429	2,213	-4,260	0,0658
<b>FeSO<sub>4</sub> * pH</b>	6,566	1,785	3,680	0,0717
<b>Boja * pH</b>	-7,838	2,213	-3,540	0,0723
<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Boja</b>	-3,828	2,287	-1,670	0,1114
<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	-9,803	2,287	-4,290	<b>0,0004</b>
<b>pH</b>	-17,193	2,287	-7,520	< <b>0,0001</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	3,606	2,287	1,580	0,1322
<b>Boja * pH</b>	-16,335	2,878	-5,670	0,0621
<b>Boja*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	-7,056	3,035	-2,320	0,0720
<b>nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Boja</b>	2,097	2,717	0,770	0,4492
<b>nZVI</b>	-7,972	2,717	-2,930	<b>0,0082</b>
<b>pH</b>	-17,603	2,717	-6,480	< <b>0,0001</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	-5,241	2,717	-1,930	0,0681
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> * pH</b>	-14,877	3,160	-4,710	<b>0,0001</b>
<b>nZVI * H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	14,811	3,478	4,260	<b>0,0004</b>

Iako nije statistički signifikantan glavni parametar u Fenton-sličnom procesu, vodonik-peroksid učestvuje u obe signifikantne interakcije, i to sa pH vrednošću i koncentracijom nZVI. Dijagram odzivnih površina statistički značajnih dvofaktorskih interakcija za nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton proces prikazan je na slici 48.

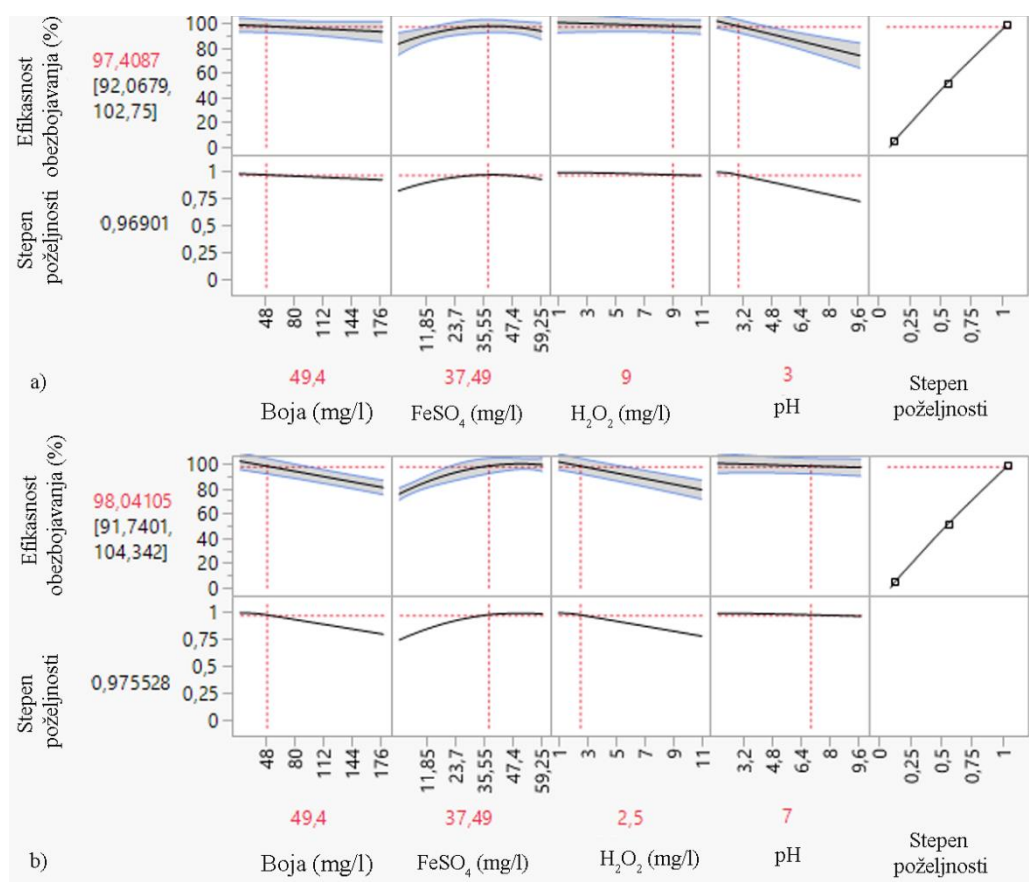


**Slika 48.** Dijagram odzivne površine statistički značajnih interakcija Fenton-sličnog procesa: a) koncentracija  $H_2O_2$  i nZVI; b) koncentracija  $H_2O_2$  i pH

Sa dijagrama odzivne površine (slika 48a) uočava se da se maksimalna efikasnost obezbojavanja magenta boje postiže prilikom povećanja doze nZVI od 0,75 do 60 mg/l, dok se  $H_2O_2$  drži na visokom nivou (11 mM). Međutim, koncentracija vodonik-peroksida održavana na niskom nivou (1 mM) ostvaruje najizraženiji efekat na uticaj nZVI doze na uklanjanje boje. Ovaj fenomen se može pripisati činjenici da je degradacija organskih zagađujućih materija tokom Fenton-sličnog procesa uzrokovana reakcijom organskih molekula sa  $HO^\bullet$  radikalima nastalim degradacijom vodonik-peroksida. Uzimajući u obzir drugu značajnu interakciju (slika 48b), visok nivo koncentracije  $H_2O_2$  pokazuje ne samo najistaknutiji efekat na uticaj pH, već omogućava optimalnu efikasnost uklanjanja boje.

Na osnovu izdvojenih dvofaktorskih interakcija zaključuje se da se efikasnost Fenton procesa povećava sa povećanjem koncentracije katalizatora, ali i sa visokom koncentracijom  $H_2O_2$ , što dovodi do veće proizvodnje  $HO^\bullet$  radikala i brže degradacije boje. Međutim, kompeticija između  $Fe^{2+}$  jona i organskog jedinjenja za interakciju sa hidroksil radikalima može dovesti do nepoželjne razgradnje vodonik-peroksida, čime se ograničava prinos oksidovanih organskih jedinjenja. Stoga se mora ustanoviti stehiometrijski odnos između  $Fe^{2+}$  i organskog jedinjenja kako bi se postigla maksimalna efikasnost procesa degradacije boje. Osim toga, mora se primeniti optimalna koncentracija vodonik-peroksida, zbog efekata hvatanja  $HO^\bullet$  radikala u višku  $H_2O_2$ , što rezultira formiranjem manje reaktivnih vrsta kao što je hidroperoksil radikal,  $HO_2^\bullet$  (Babuponnusami i Muthukumar, 2014; Kekrez i dr., 2014). Budući da se pH vrednost javlja i kao glavni statistički značajni faktor, ali učestvuje i u dvofaktorskoj interakciji, zaključuje se da je uticaj pH vrednosti reakcionog medijuma odlučujući za odigravanje posmatranog procesa. Ovaj zaključak je u saglasnosti sa prethodnim istraživanjima, koji takođe ističu da je pH jedan od ključnih faktora koji utiču na efikasnost uklanjanja boje Fenton procesom, jer može da utiče na stabilnost katalizatora i produkciju hidroksil radikala (Babuponnusami i Muthukumar, 2014). Za pH vrednosti veće od 5, efikasnost heterogenog i Fenton-sličnog procesa je smanjena, što se može objasniti precipitacijom  $Fe^{3+}$  u obliku hidroksida. Zbog toga je favorizovana pH vrednost 2-3, pri kojoj dolazi do optimalne brzine stvaranja slobodnih radikala.

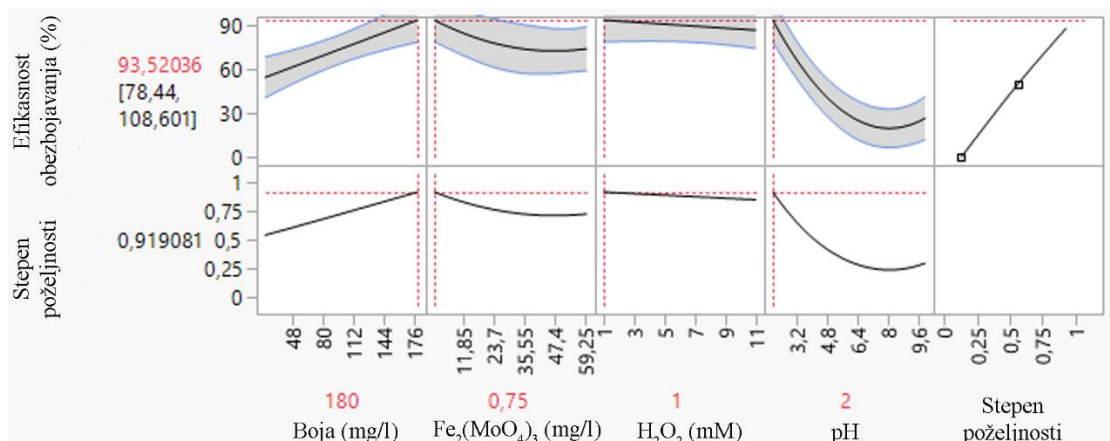
Na osnovu dijagrama optimizacije (slika 49a) maksimalna efikasnost  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa od 97,41% sa visokim stepenom poželjnosti od 97% se postiže pri sledećim procesnim uslovima: koncentracija boje od 49,4 mg/l, koncentracija gvožđa od 37,5 mg/l, koncentracija vodonik-peroksida od 9 mM i pH vrednost 3. Dobijeni rezultati ukazuju na to da je homogen Fenton proces najefikasniji pri visokoj koncentraciji vodonik-peroksida, ali u kiseloj sredini pri pH 3. Predznak linearnog člana koncentracije  $\text{FeSO}_4$  je pozitivan (tabela 30) što znači da povećanje doze katalizatora utiče na povećanje efikasnosti Fenton procesa samo do jedne tačke, a nakon toga ostvaruje negativan uticaj na njegovo odvijanje. Dobijeni rezultati su u skladu sa dijagramom optimizacije (slika 48a) budući da optimalna doza katalizatora iznosi 37,49 mg/l i nalazi se između centralne i gornje granice. Na slici 49b su prikazani izmenjeni optimalni uslovi, pri čemu se promena pH vrednosti odrazila i na koncentraciju vodonik-peroksida, tačnije softver je predložio sličnu, pa čak i poboljšanu efikasnost  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa od 98% ali u neutralnoj sredini pri pH 7 i pri nižim dozama vodonik-peroksida. Međutim, slično kao i kod tretmana cijan boje, povećanje pH vrednosti je rezultovalo generisanjem određene količine mulja, što svakako zahteva dodatni tretman.



**Slika 49.** Dijagram optimizacije  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa: a) u kiseloj sredini; b) u neutralnoj sredini

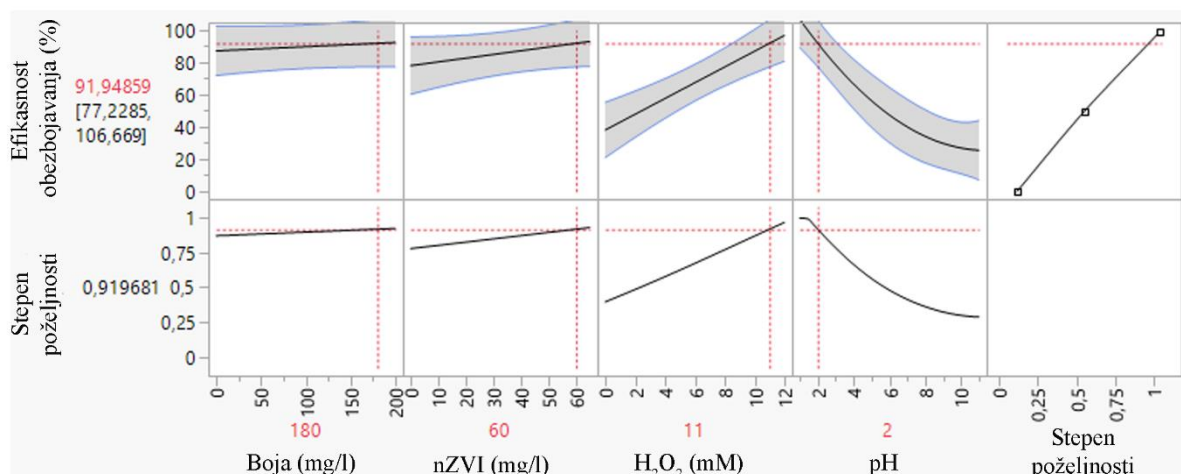
Na slici 50 prikazan je dijagram optimizacije  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa, pri čemu je ustanovljeno da se efikasnost obezbojavanja od 93,52% postiže pri sledećim optimalnim uslovima: koncentracija boje 180 mg/l, koncentracija gvožđa 0,75 mg/l, koncentracija vodonik-peroksida od 1 mM i pH vrednost 2. Sa dijagrama optimizacije se jasno uočava da sa povećanjem pH vrednosti dolazi do značajnog smanjenja efikasnosti heterogenog Fenton procesa, koja bi pri

pH 7 iznosila samo 22,07%. Stoga je dalji tretman realnog efluenta sproveden pri pH 2 i ostalim ustanovljenim optimalnim procesnim parametrima.



**Slika 50.** Dijagram optimizacije  $Fe_2(MoO_4)_3/H_2O_2$  Fenton procesa

U slučaju Fenton-sličnog procesa, maksimalna efikasnost obezbojavanja od 91,94% se postiže pri sledećem odabiru procesnih parametara: 180 mg/l koncentracija boje, 60 mg/l koncentracija gvožđa, 11 mM koncentracija vodonik-peroksida i pH 2 (slika 51). U slučaju Fenton-sličnog tretmana zaključuje se da odigravanju procesa pogoduje najviša doza katalizatora i vodonik-peroksida, ali i kisela sredina pri pH 2. Uprkos činjenici da nije ekološki prihvatljivo izvoditi tretman pri pH 2, u okviru Fenton-sličnog procesa kiseli uslovi su bili povoljniji nego neutralni, budući da bi povećanje pH vrednosti doprinelo smanjenju efikasnosti procesa. Ovaj podatak je potvrđen i statističkom analizom koja nalaže da bi pri pH 5, 6 i 7 efikasnost obezbojavanja iznosila: 56,31%, 47,44% i 40,07%, respektivno.



**Slika 51.** Dijagram optimizacije  $nZVI/H_2O_2$  Fenton procesa

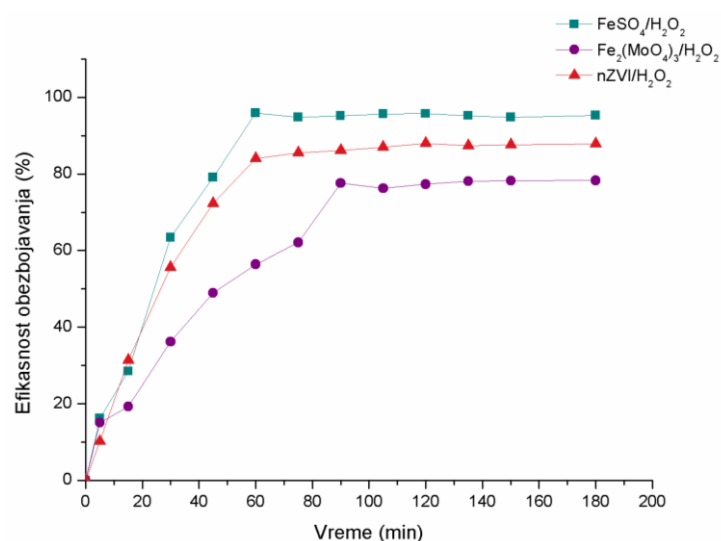
Eksperimentalna verifikacija optimuma izvršena je sa osam dodatnih eksperimenata (tabela 31), pri čemu je ustanovljeno da se vrednost optimalne efikasnosti obezbojavanja, koju je predvideo usvojeni regresioni model (slike 49-51), uklapaju u 95% interval poverenja (Prilog, slika P9), što potvrđuje dobar odabir regresionog modela.

**Tabela 31.** Eksperimentalna verifikacija optimizovanih Fenton procesa

Proba	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
1	98,20	93,80	92,25
2	97,65	94,26	91,66
3	95,30	95,28	92,51
4	96,42	91,80	91,72
5	97,65	92,20	92,35
6	96,66	93,10	90,82
7	95,17	93,60	92,41
8	98,10	92,90	90,10
<b>95% interval poverenja</b>	<b>95,89 - 97,90</b>	<b>92,43 - 94,30</b>	<b>91,00 - 92,45</b>

#### 4.2.2.2 Tretman i karakterizacija realnog efluenta magenta boje pri optimalnim uslovima Fenton procesa

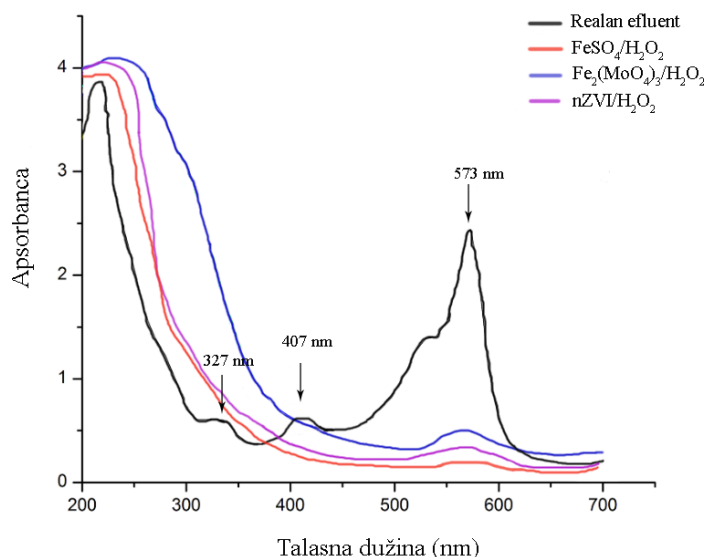
Efikasnost uklanjanja magenta boje u realnom efluentu primenom optimizovanog homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa je praćena u periodu od 180 minuta, a rezultati su prikazani na slici 52.

**Slika 52.** Efikasnost obezbojavanja realnog efluenta magenta boje primenom optimizovanih Fenton procesa

Najveća efikasnost uklanjanja magenta boje iz realnog efluenta sa 95,91% je postignuta primenom FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa nakon 60 min odvijanja reakcije. Najmanju katalitičku aktivnost je ispoljio heterogeni Fenton katalizator Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> pri čemu je tretman rezultovao sa 77,63% efikasnosti nakon 90 min odigravanja reakcije. U poređenju sa predloženim efikasnostima Fenton procesa u tretmanu sintetičkih rastvora magenta boje uočava se nešto niža efikasnost prilikom tretmana realnog efluenta, što je posledica kompleksnog matriksa otpadne vode poreklom iz grafičke industrije. Naime, brojne neorganske i organske supstance ostvaruju inhibitorski efekat, budući da imaju tendenciju „hvatanja“ hidroksil radikala, te na taj način ostvaruju kompetitivnu sa molekulima boje za aktivna mesta kako na površini Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, tako

i na površini nZVI. Ipak, sprovedeni eksperimenti dokazuju da sintetisan nZVI i homogen  $\text{FeSO}_4$  katalizator poseduju potencijal da uklone organsku boju iz realnog efluenta primenom Fenton procesa.

Apsorpcioni spektri magenta boje u opsegu od 200 - 700 nm jasno ukazuju na promene u molekularnim strukturama tokom procesa obezbojavanja (slika 53). Apsorpcioni spektar realnog efluenta karakterišu tri glavna pika, jedan u vidljivoj oblasti ( $\lambda_{\text{max}}$  573 nm) i druga dva u UV oblasti ( $\lambda_{\text{max}}$  327 i 407 nm). Apsorpciona traka na 573 nm potiče od hromofore magenta boje, -N=N- grupe, dok se apsorpcioni pikovi u UV oblasti pripisuju aromatičnim prstenovima i strukturama benzena, koji nastaju usled razgradnje hromoforne grupe i degradacije molekula magenta boje. Nakon primenjenog tretmana, intenzitet pika na 573 nm opada, ukazujući na obezbojavanje sintetičkog rastvora magenta boje koje je praćeno cepanjem azo veze, kao najpogodnijim mestom za oksidativni napad. Pored obezbojavanja i smanjenja intenziteta pika na 573 nm, uočeno je smanjenje intenziteta pikova i u UV oblasti, što ukazuje na degradaciju aromatičnih struktura molekula (Dutta i dr., 2016).



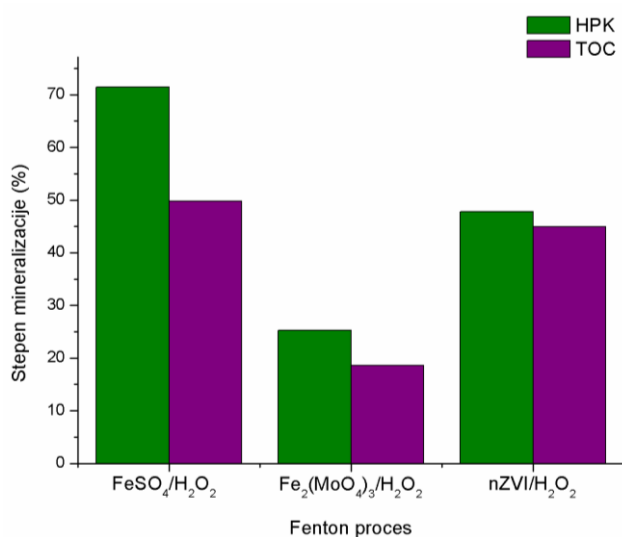
**Slika 53.** UV/VIS spektar realnog i tretiranog efluenta magenta boje pri optimizovanim procesnim uslovima primenjenih tretmana

Na osnovu rezultata fizičko-hemijske karakterizacije efluenta pre i nakon tretmana (tabela 32) razmatrana je degradacija i mineralizacija magenta boje primenom Fenton procesa. Kao i u tretmanu cijan boje, Fenton tretman je rezultovao povećanjem provodljivosti i BPK vrednosti, što ukazuje na formiranje brojnih produkata degradacije. Na osnovu vrednosti HPK i TOC parametara (tabela 32) određen je stepen mineralizacije boje (slika 54), te se zaključuje da je u toku Fenton procesa došlo do degradacije boje na nisko-molekularne fragmente. Uočava se da je najveći stepen mineralizacije boje postignut primenom  $\text{FeSO}_4$  katalizatora u homogenom Fenton procesu, koga sledi Fenton-sličan, a zatim i heterogen Fenton proces. Procenat uklanjanja HPK za realan efluent primenom homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa je iznosio: 71,44%, 25,28% i 47,49%, respektivno. Ujedno je procenat smanjenja TOC iznosio: 49,82%, 18,62% i 44,95%, respektivno. Dobijeni rezultati su u skladu sa postignutim efikasnostima obezbojavanja realnog efluenta, budući da je najveća efikasnost postignuta upravo primenom homogenog Fenton tretmana.



**Tabela 32.** Fizičko-hemijska karakterizacija realnog magenta efluenta pre i nakon tretmana

Parametar	Realan efluent	Tretiran realan efluent		
		FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
pH	7,60	7	2	2,97
Provodljivost (μS/cm)	403	560	880	720
Temperatura (°C)	22,1	22,6	22,4	23,0
Mutnoća (NTU)	18,81	10,3	65,3	10,04
HPK (mgO <sub>2</sub> /l)	377,7	107,87	282,22	196,5
BPK (mgO <sub>2</sub> /l)	5	27	16	35
TOC (mgC/l)	166,4	83,49	135,41	91,6
DBS (mg/l)	0,77	<0,1	<0,1	<0,1
Ukupan fosfor (mgP/l)	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011
Hloridi (mgCl/l)	21,60	22,30	32,15	24,0

**Slika 54.** Stepen mineralizacije realnog efluenta magenta boje nakon Fenton procesa

Rezultati akutnog testa toksičnosti na *Vibrio fischeri* bakterijama (tabela 33) su ukazali na neznatno povećanu toksičnost nakon sprovedenog homogenog i Fenton-sličnog procesa, dok je uzorak nakon heterogenog Fenton procesa okarakterisan kao visoko toksičan, budući da je ostvarena inhibicija na luminescentnim bakterijama od 96,20%.

**Tabela 33.** Rezultati testa toksičnosti na *Vibrio fischeri* bakterijama

Uzorak	GL	Inhibicija (%)
Otpadna voda pre tretmana	4	15,11
FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	2	18,16
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	> 100	96,20
nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	8	16,25

Na osnovu sveobuhvatne analize rezultata, zaključuje se da je homogen Fenton proces rezultovao najvećim stepenom uklanjanja magenta boje iz realnog efluenta, praćen izraženim stepenom mineralizacije. Ujedno je veliku katalitičku efikasnost ispoljio i nZVI kao katalizator Fenton-sličnog procesa. Krajnje, heterogen Fenton proces se, osim niske efikasnosti degradacije i mineralizacije boje, odlikuje i izraženom toksičnošću, što sprečava ispuštanje ovako tretiranog

efluenta u recipijent, budući da bi mogao da izazove štetne posledice po žive organizme. Ograničenje praktične primene homogenog i Fenton-sličnog procesa se ogleda u izrazito kiseljoj prirodi reakcionog medijuma, budući da su pomenuti procesi optimizovani pri pH 2 i 3.

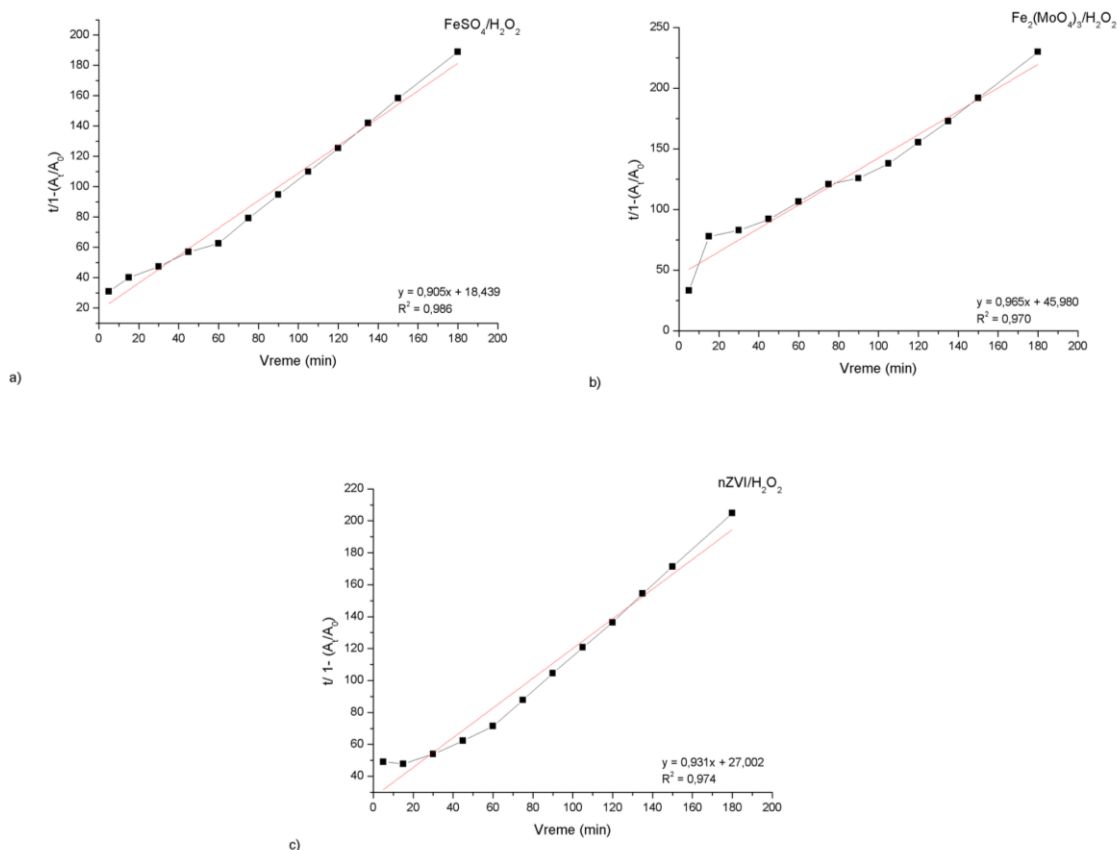
#### 4.2.2.3 Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog magenta bojom

Rezultati kinetičkih studija korišćenih za analizu obezbojavanja realnog efluenta magenta boje prikazani su u tabeli 34 i na slici 55 (slike P10 i P11 u Prilogu opisuju model prvog i drugog reda). Najveće vrednosti koeficijenta korelacije su ustanovljene primenom BMG modela, koji najbolje opisuje proces obezbojavanja realnog efluenta.

**Tabela 34.** Kinetički parametri odabranih modela za obezbojavanje magenta boje

Model	Prvog reda		Drugog reda		<sup>a</sup> BMG model			
Proces	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$K_2$ ( $\text{l mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	b	m	1/m	$R^2$
$\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$	0,031	0,649	0,062	0,602	0,905	18,439	0,054	0,986
$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$	0,015	0,861	0,010	0,871	0,965	45,980	0,022	0,970
$\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$	0,022	0,732	0,022	0,818	0,931	27,002	0,037	0,974

<sup>a</sup>Behnajady - Modirshahla - Ghanbary model



**Slika 55.** Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog magenta bojom pri optimalnim uslovima (BMG model):

- a)  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{FeSO}_4] = 37,49 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ;  
 b)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;  
 c)  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{nZVI}] = 60 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 11 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$

Grafički prikaz zavisnosti vremena reakcije  $t$  od  $t/1 - (A/A_0)$  korišćen za je određivanje parametara  $b$  i  $m$ , koji opisuju oksidacioni kapacitet, odnosno inicijalnu brzinu odigravanja reakcije obezbojavanja, respektivno (slika 55). Izračunate vrednosti koeficijenata  $1/m$  ukazuju na to da je najveća inicijalna brzina reakcije i oksidacioni kapacitet postignut primenom  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton tretmana.

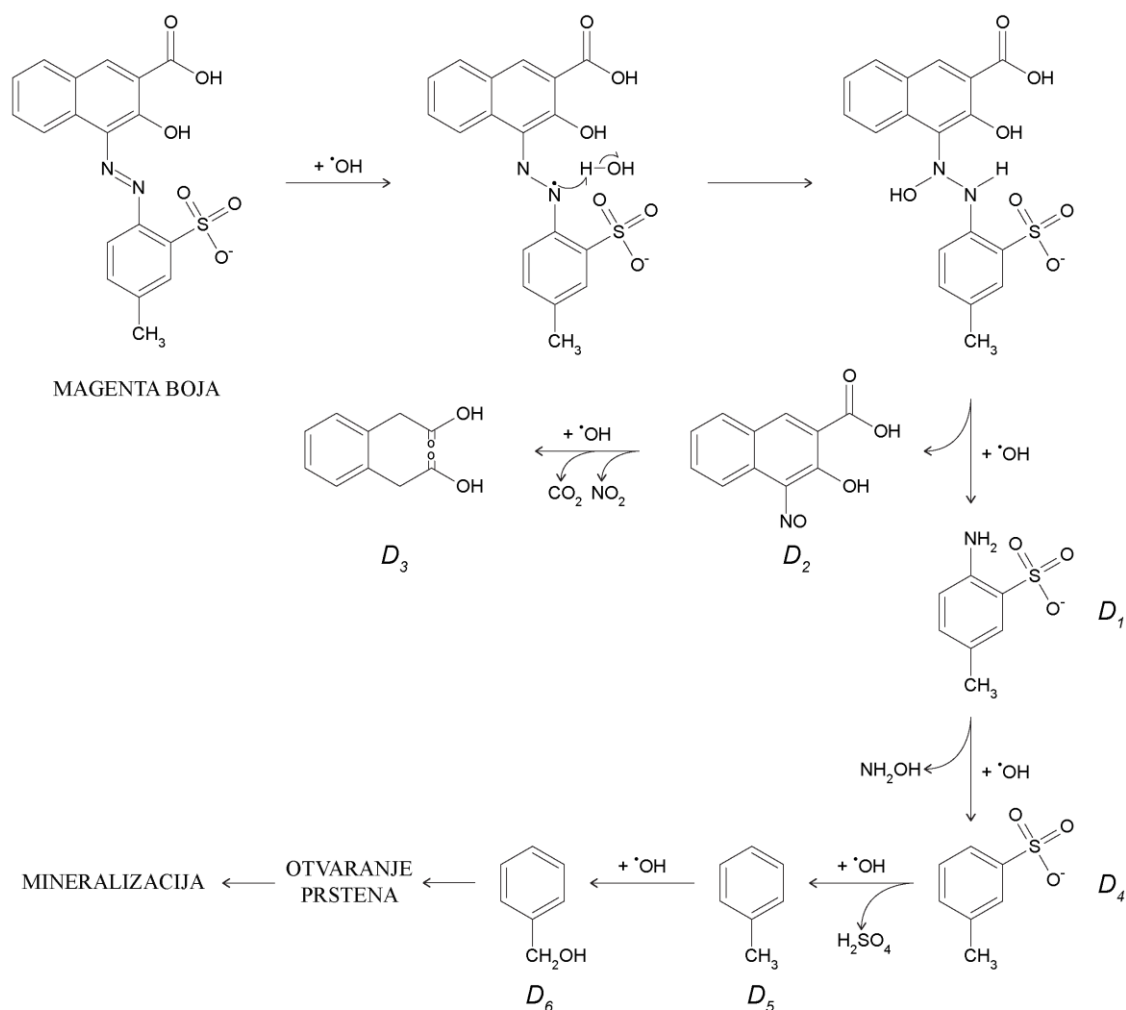
#### 4.2.2.4 Mehanizam degradacije magenta boje

Kvalitativna GC/MS metoda je primenjena sa ciljem razmatranja mehanizma degradacije tretirane grafičke boje u realnom efluentu i identifikacije novoformiranih intermedijera i degradacionih produkata. Ustanovljeno je 5 dominantnih pikova koji su identifikovani mahom kao aromatična jedinjenja, ftalati, estri, amini i alkoholi čija se degradacija dalje odvija u pravcu formiranja alifatičnih jedinjenja (tabela 35). U skladu sa identifikovanim degradacionim proizvodima, predložen je mehanizam degradacije magenta boje primenom Fenton procesa (slika 56).

**Tabela 35.** Identifikovani glavni reakcioni intermedijeri tokom degradacije magenta boje

Hemijsko jedinjenje	Retenciono vreme	Efluent pre tretmana	$\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ tretman	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$ tretman	nZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$ tretman
1,4-dihlor-benzen	4,101		*		
<b>m-toluensulfonska kiselina (D4)</b>	4,216		*	*	*
Acetofenon	4,557	*	*		
bis[4-(dimetilamino)-fenil]-metanon	4,719				*
2-metil-2-propanamin	5,317		*		*
3-metil-benzoeva kiselina	6,110	*		*	*
Nonanska kiselina	6,128		*		
N-metil-N-nitrozo-etanamin	6,143	*			*
2-metil-naftalen	6,786	*		*	
3,4-dihloro-benzamin	6,937		*		
<b>Toluen (D6)</b>	7,218		*		*
<b>1,2-benzen-diacetatna kiselina (D3)</b>	7,369		*	*	*
1,5-naftalendiamin	7,765				*
1-dekanol	8,548		*		*
p-terc-butyl-benzoeva kiselina	8,766		*		
Dodekanska kiselina	9,868		*		
Dietil ftalat	10,499	*		*	*
Benzofenon	11,438	*		*	*
<b>Benzil alkohol (D5)</b>	11,482		*		*
<b>2-amino-5- metil-benzensulfonska kiselina (D1)</b>	11,567		*	*	*
<b>3-hidroksi-4-nitrozo-2-naftalen karboksilna kiselina (D2)</b>	13,248		*	*	*
9-etil-9H-karbazol-3-amin	14,104				*
$\alpha$ -metilstiren	15,505		*		
bis(2-metilpropil) estar - 1,2-benzen-dikarboksilna kiselina	16,854	*		*	*
Dibutil ftalat	19,483	*		*	
1-oktadekanol	23,197		*		

<sup>a</sup>RT - Retenciono vreme



**Slika 56.** Predložen mehanizam degradacije magenta boje primenom Fenton tretmana

Analiza detektovanih intermedijera je ukazala na odvijanje sekvencijalno oksidativnog mehanizma i degradacije aromatičnih struktura molekula boje. Pretpostavlja se da je proces degradacije iniciran cepanjem  $-N=N-$  veze, koji je izazvan oksidativnim napadom hidroksil radikala, pri čemu se azo grupa prevodi u amino i nitrozo grupe što rezultuje formiranjem 2-amino-5-metil-benzensulfonske kiseline ( $D_1$ ) i 3-hidroksi-4-nitrozo-2-naftalen karboksilne kiseline ( $D_2$ ). Dobijeni rezultati su u skladu sa snimljenim UV/VIS spektrom realnog efluenta pre i nakon tretmana (slika 53), koji potvrđuje razaranje azo veze. Degradacioni produkt  $D_2$  može dalje da se oksiduje, što dovodi do otvaranja naftalenskog prstena i oslobađanja nitrozo grupe, usled visokog oksidacionog stanja azota, čime se generiše 1,2-benzen-diacetatna kiselina ( $D_3$ ). 2-amino-5-metil-benzensulfonska kiselina ( $D_1$ ) dalje podleže oksidacionom procesu, reakcijama desulfonacije i deaminacije, formirajući intermedijere m-toluensulfonsku kiselinu ( $D_4$ ), toluen ( $D_5$ ) i benzil alkohol ( $D_6$ ), koji dalje podležu reakcijama otvaranja prstena. U slučaju homogenog Fenton procesa uočen je veći broj detektovanih dugolančanih alifatičnih jedinjenja, alkohola i karboksilnih kiselina, budući da je u ovom tretmanu postignut veći stepen mineralizacije boje nego u  $nZVI/H_2O_2$  i  $Fe_2(MoO_4)_3/H_2O_2$  tretmanu (tabela 35). Slični putevi degradacije azo boja prikazani su u literaturi (*Devi i dr., 2009; Thomas i dr., 2014; Thomas i dr., 2017*).

### 4.2.3 Fenton tretman žute boje

#### 4.2.3.1 Evaluacija DSD modela i optimizacija Fenton procesa

Postignute efikasnosti obezbojavanja sintetičkog rastvora žute boje primenom homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa su prikazane u tabeli 36. Ustanovljeni su široki opsezi efikasnosti primenom sva tri procesa i to: 3,17 - 82,83% za FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton proces, 0,21 - 83,51% za Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton proces i 1,20 - 81,69% za nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton proces. Iz rezultata se uočava da je većina eksperimentalnih proba u okviru Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa rezultovala izrazito niskim efikasnostima, od svega nekoliko procenata. U ovoj fazi interpretacije rezultata, isti impliciraju favorizovanje druga dva Fenton procesa, ali će se konačan odabir najprikladnijeg Fenton tretmana izvršiti nakon modelovanja dobijenih rezultata.

**Tabela 36.** Efikasnost homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa (%) u obezbojavanju sintetičkog rastvora žute grafičke boje

Proba	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	nZVI/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1	6,59	<b>0,21</b>	3,60
2	72,2	68,08	16,74
3	<b>82,83</b>	76,16	64,26
4	29,6	0,94	1,70
5	14,24	0,37	2,70
6	4,48	1,41	2,71
7	65,48	69,95	4,20
8	73,88	82,65	80,45
9	63,04	3,31	32,29
10	71,48	3,32	19,14
11	78,95	71,97	<b>81,69</b>
12	14,5	0,36	6,50
13	9,42	0,94	8,14
14	4,91	0,37	4,71
15	77,78	80,32	6,50
16	80,83	72,29	60,14
17	27,51	1,60	<b>1,20</b>
18	16,78	0,29	3,60
19	<b>3,17</b>	1,06	4,80
20	65,61	<b>83,51</b>	5,30
21	81,53	75,12	75,18
22	64,91	3,15	31,38
23	64,83	4,82	17,17
24	65,46	3,06	76,95
25	12,43	0,42	4,70
26	7,41	0,53	6,11
27	64,03	3,06	34,62
28	66,18	3,03	32,66

Metodologija statističke obrade podataka i odabir konačnih od nekoliko kandidatskih modela je vršen po istom principu kao i kod prethodne dve analizirane boje. U tabeli 37 je dat sumarni prikaz usvojenih regresionih modela koji najbolje aproksimiraju eksperimentalne podatke u ispitivanim Fenton procesima. Sva tri modela se odlikuju visokim vrednostima koeficijenata determinacije ( $R^2 > 0,944$ ) i njima bliskim vrednostima prilagođenih koeficijenata korelacije.

Validnost odabranih modela je potvrđena rezultatima ANOVA testa ( $F < 0,0001$ ) i „*lack of fit*“ testa ( $F > 0,05$ ), prikazanih u tabeli 38. Dijagnostički dijagrami koji dodatno potvrđuju adekvatnost usvojenih modela su dati u Prilogu (slika P12 - 14).

**Tabela 37.** Sumarni prikaz odabranih regresionih modela

Deskriptivni faktor	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	nZVI/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>R<sup>2</sup></b>	0,944	0,995	0,976
<b>R<sup>2</sup> adj</b>	0,917	0,993	0,965
<b>AIC</b>	227,25	158,98	198,61
<b>BIC</b>	225,41	160,98	196,76
<b>RMSE</b>	8,78	2,969	5,27

**Tabela 38.** Analiza varijanse

Source	<sup>a</sup> DF	<sup>b</sup> SS	<sup>c</sup> MS	F parametar
<b>FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Model</b>	9	23749,636	2638,850	34,221
<b>Error</b>	18	1388,034	77,110	<b>Prob&gt;F</b>
<b>C. Total</b>	27	25137,670	-	<b>&lt;0,0001</b>
<b>Lack of Fit</b>	3	1210,916	403,639	14,286
<b>Pure Error</b>	15	177,117	11,808	<b>Prob&gt;F</b>
<b>Total Error</b>	18	1388,034	-	<b>0,067</b>
<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Model</b>	7	35203,047	5029,010	570,384
<b>Error</b>	20	176,337	8,820	<b>Prob&gt;F</b>
<b>C. Total</b>	27	35379,384	-	<b>&lt;0,0001</b>
<b>Lack of Fit</b>	18	176,330	9,796	2511,818
<b>Pure Error</b>	2	0,008	0,004	<b>Prob&gt;F</b>
<b>Total Error</b>	20	176,337	-	<b>0,056</b>
<b>nZVI/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Model</b>	9	20584,806	2287,200	82,520
<b>Error</b>	18	498,907	27,720	<b>Prob&gt;F</b>
<b>C. Total</b>	27	21083,713	-	<b>&lt;0,0001</b>
<b>Lack of Fit</b>	16	493,581	30,849	11,585
<b>Pure Error</b>	2	5,326	2,663	<b>Prob&gt;F</b>
<b>Total Error</b>	18	498,907	-	<b>0,0823</b>

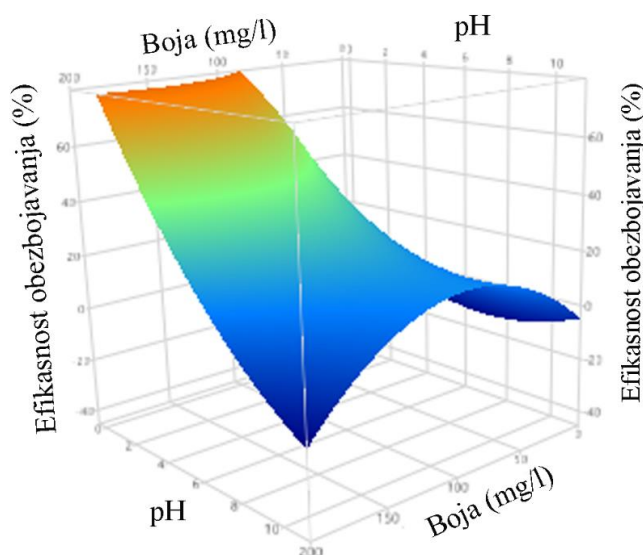
<sup>a</sup>Broj stepeni slobode, <sup>b</sup>Suma kvadrata, <sup>c</sup>Varijansa (srednja vrednost kvadrata)

Statistički značajni glavni faktori i dvofaktorske interakcije su prikazani u tabeli 39. Rezultati ukazuju da na efikasnost FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa najviše utiče pH vrednosti, koncentracija katalizatora, ali i inicijalna koncentracija boje. Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton proces je visoko zavisano samo od promene pH vrednosti reakcionog medijuma. Jedina statistički značajna dvofaktorska interakcija je ustanovljena kod nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa i to između koncentracije boje i pH vrednosti. Ujedno, inicijalna koncentracija boje, doza katalizatora nZVI i pH vrednost ostvaruju značajan pojedinačni uticaj na odvijanje nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa.

Tabela 39. Procenjeni regresioni koeficijenti

Parametar	Procenjena vrednost	Standardna greška	t vrednost	Verovatnoća >  t
<b>FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Boja</b>	6,558	1,964	3,340	<b>0,004</b>
<b>FeSO<sub>4</sub></b>	9,170	1,964	4,670	<b>0,001</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	-3,670	1,964	-1,870	0,078
<b>pH</b>	-30,517	1,964	-15,540	<b>&lt; 0,001</b>
<b>Boja * FeSO<sub>4</sub></b>	-1,754	5,087	-0,340	0,734
<b>FeSO<sub>4</sub> * H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	5,344	4,029	1,330	0,201
<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Boja</b>	0,369	0,664	0,560	0,585
<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	0,197	0,664	0,300	0,770
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	-0,616	0,664	-0,930	0,365
<b>pH</b>	-37,403	0,664	-56,330	<b>&lt; 0,001</b>
<b>nZVI/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Boja</b>	13,923	1,177	11,830	<b>&lt; 0,001</b>
<b>nZVI</b>	-8,247	1,177	-7,010	<b>&lt; 0,001</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	-2,333	1,177	-1,980	0,063
<b>pH</b>	-21,760	1,177	-18,480	<b>&lt; 0,001</b>
<b>boja * pH</b>	-17,896	2,601	-6,880	<b>&lt; 0,001</b>
<b>nZVI * pH</b>	2,841	1,526	1,860	0,079

Najveće vrednosti efikasnosti obezbojavanja se postižu pri visokom nivou koncentracije boje i niskom nivou pH vrednosti. Upravo takva interakcija ostvaruje izražen uticaj na efikasnost obezbojavanja sintetičkog rastvora žute boje primenom nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa (slika 57).

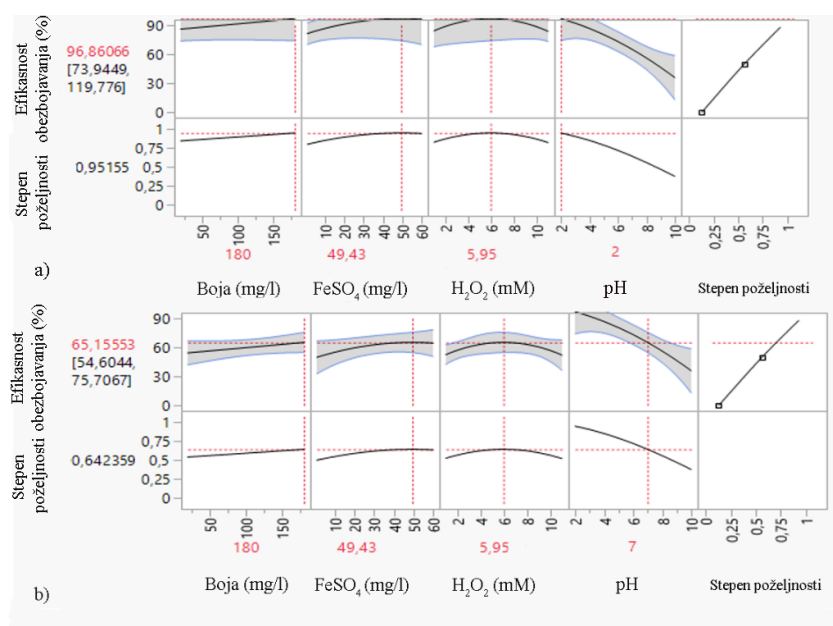


Slika 57. Dijagram odzivne površine statistički značajne dvofaktorske interakcije nZVI/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa: koncentracija boje i pH

Ukoliko se koncentracija boje održava na njenom najnižem nivou (20 mg/l) smanjenje pH vrednosti će ostvariti isti uticaja na efikasnost obezbojavanja, ali manjeg intenziteta. Iako postoje brojna istraživanja o sintezi i primeni nZVI za remedijaciju različitih polutanata životne sredine, samo je nekoliko preglednih radova ukratko sumiralo uticaj pH vrednosti reakcionog medijuma kao nezavisnog parametra na performanse nZVI u heterogenim Fenton (čvrst nZVI) i Fenton-sličnim (nZVI u vidu suspenzije) sistemima. Slične rezultate je publikovala grupa autora *Donadelli i dr.* (2018) koji su ustanovili da je stvaranje visoko reaktivnih hidroksil radikala favorizovano u kiseloj sredini, što dalje doprinosi poboljšanju oksidacije azo grupe u hromofori boje. Pri pH 3 zabeleženo je rastvaranje  $Fe^{2+}$  i  $Fe^{3+}$ , dok je pri pH 5 u reakcionom medijumu dominantno  $Fe^{3+}$ , dok je nivo  $Fe^{2+}$  bio i za dva reda veličine niži u odnosu na onaj pri pH 3. Ovakvo ponašanje je verovatno posledica veće nZVI korozije i manje pasivizacije površine pri nižim pH vrednostima.

Dijagrami optimizacije (slike 58 - 60) ilustruju efikasnost obezbojavanja sintetičkog rastvora žute boje u funkciji četiri nezavisne promenljive.

Najveća efikasnost  $FeSO_4/H_2O_2$  Fenton procesa od 96,86% je predložena pri sledećim optimalnim uslovima: koncentracija boje 180 mg/l, koncentracija  $FeSO_4$  od 49,43 mg/l, koncentracija  $H_2O_2$  od 5,95 mM i pH vrednost 2 (slika 58a). Varijacijom pH vrednosti u opsegu 5 - 7, efikasnost homogenog Fenton procesa je smanjena na 80,41%, 73,21% i 65,15% za pH 5, 6 i 7, respektivno (slika 58b).

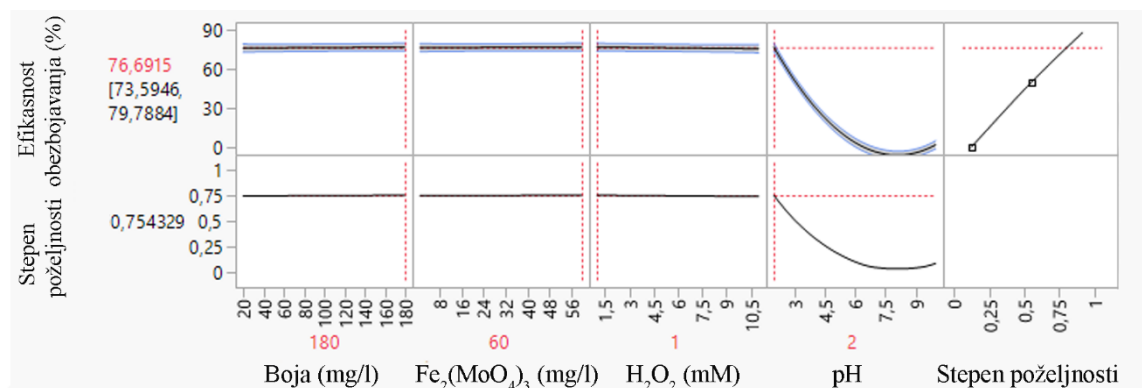


**Slika 58.** Dijagram optimizacije  $Fe_2SO_4/H_2O_2$  Fenton procesa: a) u kiseloj sredini; b) u neutralnoj sredini

Iako niže, predložene vrednosti efikasnosti obezbojavanja žute grafičke boje u neutralnoj sredini su svakako povoljnije sa aspekta odigravanja tretmana za zaštitu životne sredine, budući da je potreba za održavanjem operativne pH vrednosti unutar uskog opsega (2,8 - 3,5) ključno ograničenje primene homogene Fenton oksidacije. Kao i u tretmanu cijan i magenta boje, povećanje pH vrednosti je rezultovalo generisanjem velike količine mulja u vidu hidroksida gvožđa.

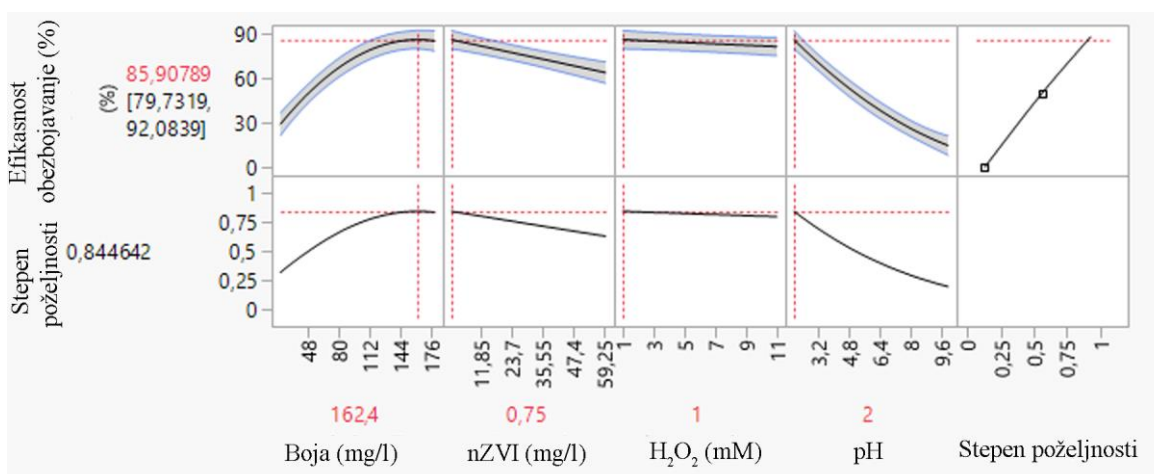


Sa slike 59 se jasno uočava jedino izražen uticaj pH vrednosti na odigravanje  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa, dok je uticaj ostalih faktora zanemarljiv. Dobijeni rezultati su u skladu sa procenjenim regresionim koeficijentima prikazanim u tabeli 39. Ovo je još jedna potvrda o najnižem katalitičkom kapacitetu sintetisanog heterogenog Fenton katalizatora,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  u poređenju sa druga dva primenjena Fenton tretmana. Odigravanju heterogenog Fenton procesa pogoduje izrazito kisela sredina pri pH 2, najveća doza katalizatora od 60 mg/l, ali i najniža doza vodonik-peroksida od 1 mM. Promena bilo kojih faktora, uključujući inicijalnu koncentraciju boje, dozu katalizatora ili koncentraciju vodonik-peroksida ne bi uslovlila promenu efikasnosti  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa.



Slika 59. Dijagram optimizacije  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa

U okviru nZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa, statistički softver predlaže sledeće optimalne vrednosti procesnih parametara za postizanje maksimalne efikasnosti uklanjanja boje od 86%: koncentracija boje 162,4 mg/l, koncentracija nZVI 0,75 mg/l, koncentracija vodonik-peroksida 1 mM i pH vrednost 2 (slika 60). Ipak, varijacija pH vrednosti bi dovela do značajnog smanjenja efikasnosti procesa, čak i do 33,97% pri pH 7, i stoga je favorizovan proces pri pH 2.



Slika 60. Dijagram optimizacije nZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa

Za eksperimentalnu verifikaciju optimuma sproveden je eksperiment sa osam identičnih proba pri ustanovljenim optimalnim uslovima. U tabeli 40 su predstavljene efikasnosti obezbojavanja sintetičkog rastvora žute boje postignute pri optimizovanim eksperimentalnim

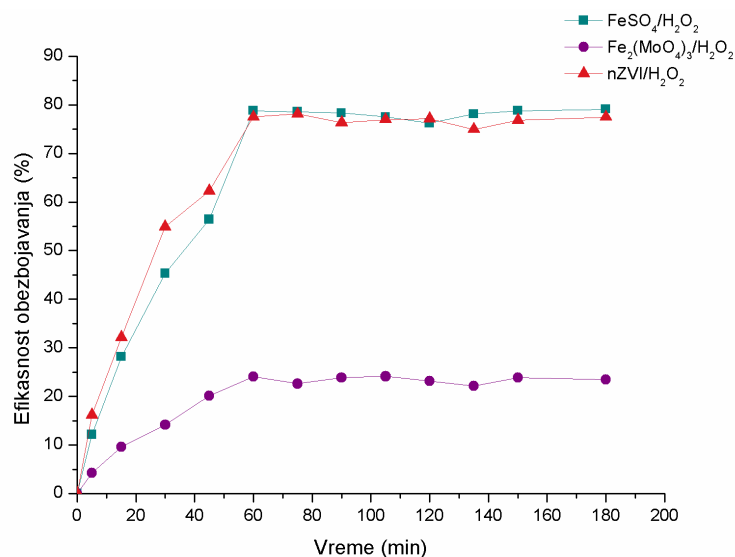
uslovima (%). Na osnovu dijagrama verifikacije (Prilog, slika P15) ustanovljeni su intervali poverenja sa 95% sigurnosti, pri čemu su predložene efikasnosti obezbojavanja eksperimentalno potvrđene verifikacijom odabranih modela.

**Tabela 40.** Eksperimentalna verifikacija optimizovanih Fenton procesa

Proba	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	nZVI/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
1	94,52	74,46	85,48
2	96,09	73,68	86,14
3	94,59	81,57	86,65
4	96,85	80,99	88,35
5	97,51	74,10	85,82
6	96,80	80,05	85,83
7	97,22	78,66	85,75
8	94,01	77,19	85,01
<b>95% interval poverenja</b>	<b>94,79 - 97,09</b>	<b>74,91 - 80,27</b>	<b>85,28 - 86,98</b>

#### 4.2.3.2 Tretman i karakterizacija realnog efluenta žute boje pri optimalnim uslovima Fenton procesa

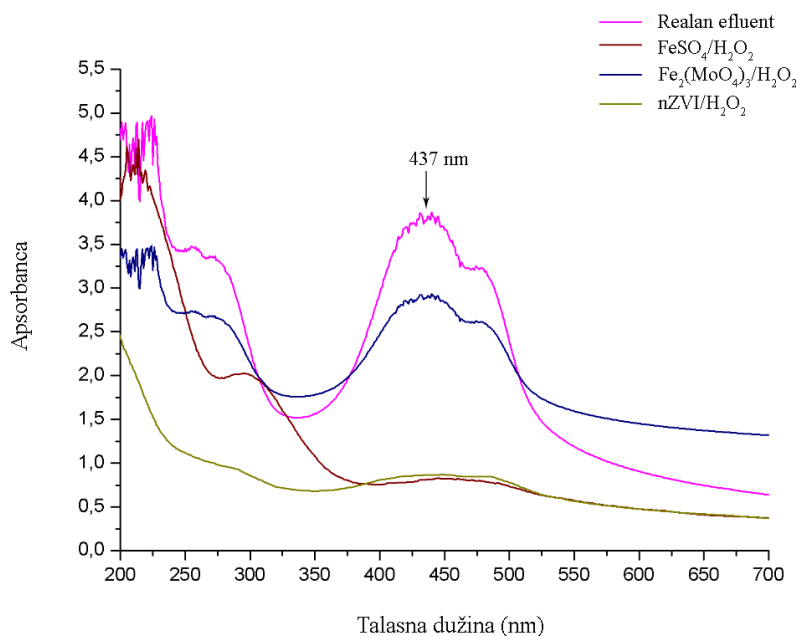
Uzorak realnog efluenta obojen žutom bojom je podvrgnut Fenton tretmanima pri ustanovljenim optimalnim vrednostima procesnih parametara. Na slici 61 su prikazane postignute efikasnosti obezbojavanja pri homogenom, heterogenom i Fenton-sličnom procesu u vremenskom trajanja reakcije od 180 minuta.



**Slika 61.** Efikasnost obezbojavanja realnog efluenta žute boje primenom optimizovanih Fenton procesa

Visoke efikasnosti obezbojavanja realnog efluenta od 78,80% i 77,55% postignute su primenom  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa, respektivno u 60. minutu reakcije. Nasuprot tome,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton proces je rezultovao izuzetno niskom efikasnošću, sa svega 24,08% u istom vremenskom periodu. U poređenju sa postignutim efikasnostima obezbojavanja sintetičkog rastvora žute boje, visoka katalitička aktivnost je ustanovljena kod homogenog i Fenton-sličnog katalizatora, čineći ih obećavajućim katalizatorima za postizanje visokog stepena mineralizacije i degradacije grafičkih boja.

Na slici 62 su prikazani UV/VIS spektri realnog efluenta pre i nakon sprovedenog tretmana pri optimizovanim procesnim uslovima Fenton procesa. Kod realnog efluenta se uočava izražena apsorpciona traka u vidljivoj oblasti, na talasnoj dužini od 437 nm, koja potiče od  $-\text{N}=\text{N}-$  grupe u hromofori žute grafičke boje. Nakon sprovedenog  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton tretmana intenzitet pika je znatno smanjen, što se pripisuje razaranju azo veze i degradaciji žute grafičke boje. Prikazani spektri su u korelaciji sa efikasnostima obezbojavanja prikazanim na slici 61. U slučaju primenjenog  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa pik na 437 nm je izražen, ali manjeg intenziteta, što potvrđuje minimalnu degradaciju žute boje u tretiranom realnom efluentu.



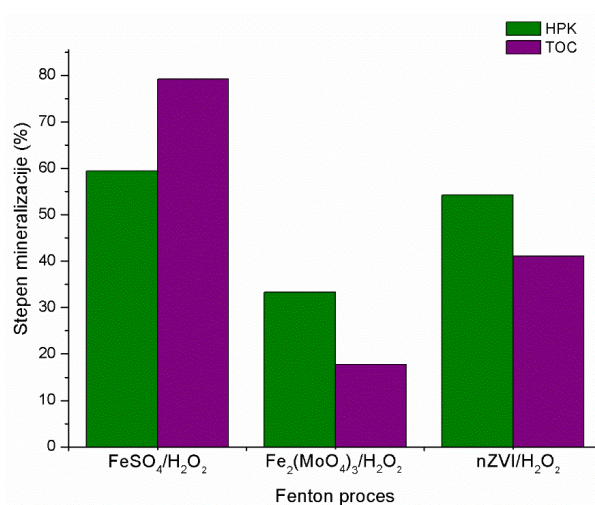
**Slika 62.** UV/VIS spektar realnog i tretiranog efluenta pri optimizovanim procesnim uslovima primenjenih tretmana

Karakterizacija tretiranih efluenata je izvršena određivanjem osnovnih fizičko-hemijskih parametara, u cilju utvrđivanja stepena mineralizacije grafičke boje. Rezultati fizičko-hemijske karakterizacije efluenta obojenog žutom bojom pre i nakon tretmana su prikazani u tabeli 41.

Slično kao i kod prethodno tretiranih boja, ustanovljena je povećana provodljivost i BPK vrednost nakon primenjenog tretmana. Stepenn mineralizacije realnog efluenta obojenog žutom grafičkom bojom nakon  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  i  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa je određen merenjem TOC i HPK vrednosti pri optimalnim uslovima reakcije obezbojavanja. Rezultati su prikazani na slici 63.

**Tabela 41.** Fizičko-hemijska karakterizacija realnog efluenta žute boje pre i nakon tretmana

Parametar	Realan efluent	Tretiran realan efluent		
		FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
pH	7,60	2,03	2,03	1,98
Provodljivost (μS/cm)	585	718	640	743
Temperatura (°C)	20,60	22,30	22,70	22,50
Mutnoća (NTU)	154	94,1	190	102
HPK (mgO <sub>2</sub> /l)	326,41	132,29	217,62	149,2
BPK (mgO <sub>2</sub> /l)	0	18	4	16
TOC (mgC/l)	101,55	21,1	83,53	59,81
DBS (mg/l)	0,45	<0,1	<0,1	<0,1
Ukupan fosfor (mgP/l)	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011
Hloridi (mgCl/l)	12,20	16,33	14,20	17,45

**Slika 63.** Stepen mineralizacije realnog efluenta žute boje nakon Fenton procesa

Značajan stepen uklanjanja TOC i HPK je postignut primenom FeSO<sub>4</sub>-indukovanog Fenton procesa, koji je rezultovao smanjenjem TOC od 79,23% i smanjenjem HPK od 59,47%. Nešto niže vrednosti su dobijene primenom nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana (stepen redukcije TOC i HPK: 41,10 % i 54,29%, respektivno), dok je najniži stepen mineralizacije postignut primenom čvrstog heterogenog katalizatora Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Budući da je redukcija TOC vrednosti pripisana fragmentaciji visoko-kompleksnih struktura molekula boje na prostije fragmente, a smanjenje HPK vrednosti mineralizaciji tretiranog efluenta i grafičke boje, pretpostavlja se da je primenom FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretmana došlo do degradacije molekula boje i formiranja velikog broja prostijih alifatičnih i aromatičnih intermedijera, čije će strukture biti ustanovljene u kvalitativnoj GC/MS analizi.

U tabeli 42 su prikazani rezultati testa toksičnosti netretiranog i tretiranog efluenta na *Vibrio fischeri* bakterijama.

**Tabela 42.** Rezultati testa toksičnosti na *Vibrio fischeri* bakterijama

Uzorak	GL	Inhibicija (%)
Otpadna voda pre tretmana	> 100	79,58
FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	> 100	99,47
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	> 100	99,33
nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	64	48,27

Primetno je da i sam realan efluent spada u grupu visoko toksičnih uzoraka, budući da je ustanovljena GL vrednost > 100, a ostvaren procenat inhibicije 79,58%. Nakon sprovedenog homogenog i heterogenog Fenton tretmana povećanju toksičnosti doprinosi formiranje degradacionih proizvoda koji su toksičniji od polaznog molekula boje. U slučaju Fenton-sličnog procesa, inhibicija toksičnosti je smanjena na 48,27%, što ovako tretiran efluent svrstava u grupu umereno toksičnih uzoraka.

Na osnovu analiziranih rezultata zaključuje se da su homogen i Fenton-sličan katalizator ostvarili najveću katalitičku aktivnost sa aspekta uklanjanja žute boje iz realnog efluenta i mineralizacije boje. Međutim, izražena toksičnost nakon primenjenih tretmana i optimalna pH vrednost 2 zahteva primenu dodatnog tretmana u cilju neutralizacije realnog efluenta i smanjenja toksičnosti.

#### 4.2.3.3 Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog žutom bojom

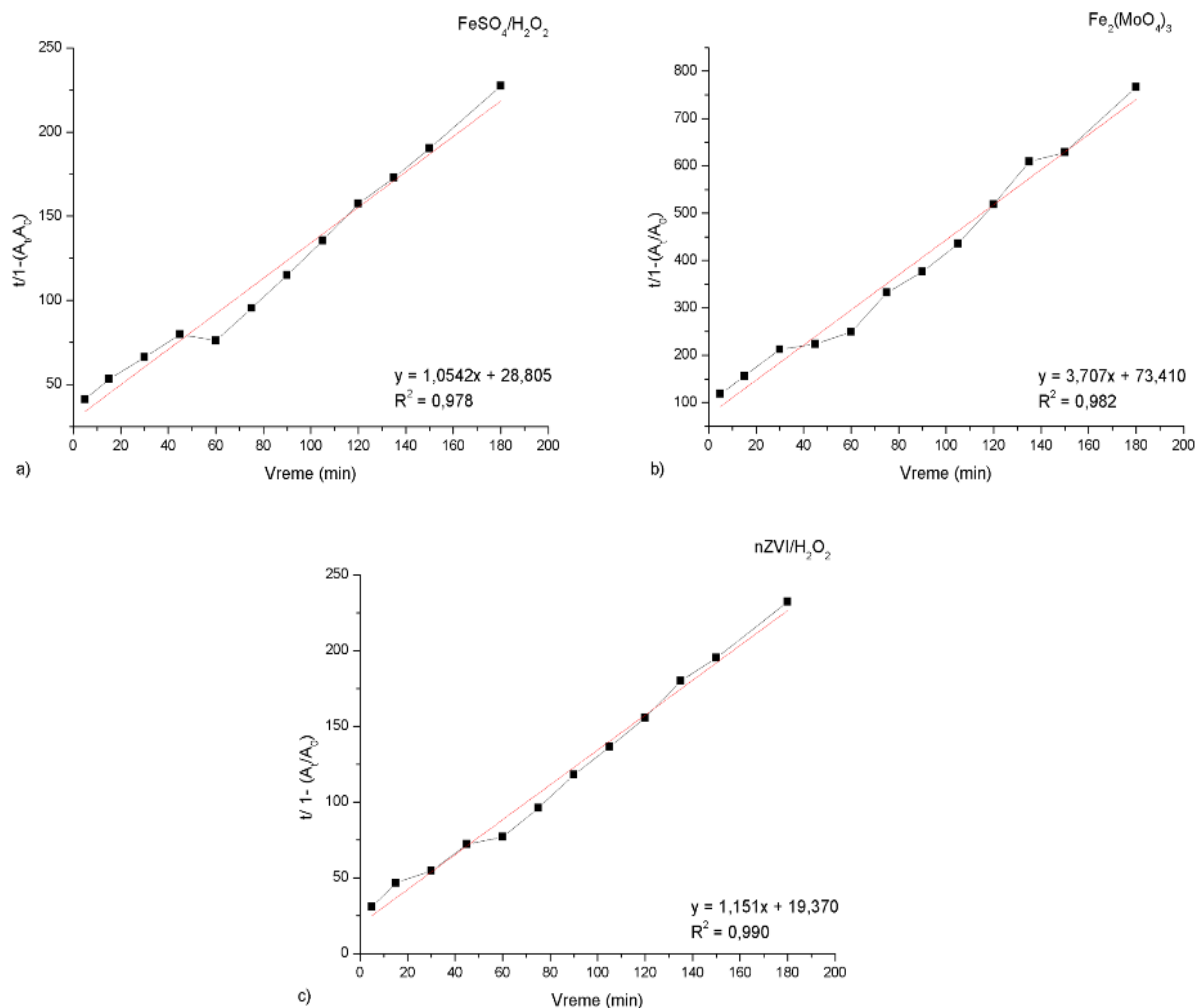
Za ispitivanje kinetike obezbojavanja realnog efluenta obojenog žutom bojom primenom homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa korišćeni su modeli prvog i drugog reda (slika P16 i P17 u Prilogu), kao i BMG model (slika 64), a rezultati su prikazani u tabeli 43.

**Tabela 43.** Kinetički parametri odabranih modela za obezbojavanje žute boje

Model	Prvog reda		Drugog reda		BMG model			
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (l mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	b	m	1/m	R <sup>2</sup>
FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,017	0,666	0,009	0,673	1,054	28,805	0,0347	0,978
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,004	0,578	0,001	0,584	3,707	73,410	0,0136	0,982
nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,019	0,613	0,009	0,619	1,151	19,370	0,0516	0,990

<sup>a</sup>Behnajady - Modirshahla - Ghanbary model

Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da opisivanju reakcije obezbojavanja realnog efluenta najviše pogoduje BMG model, jer se odlikuje najvišim vrednostima koeficijenta korelacije. Na slici 64 su prikazani grafici koji prate BMG kinetički model uklanjanja žute boje iz realnog efluenta primenom homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa.



**Slika 64.** Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog žutom bojom pri optimalnim uslovima (BMG model):

- a)  $FeSO_4/H_2O_2$  Fenton procesa:  $[FeSO_4] = 49,43 \text{ mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 5,95 \text{ mM}$ ,  $pH = 2$ ;  
 b)  $Fe_2(MoO_4)_3/H_2O_2$  Fenton procesa:  $[Fe_2(MoO_4)_3] = 60 \text{ mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $pH = 2$ ;  
 c)  $nZVI/H_2O_2$  Fenton procesa:  $[nZVI] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $pH = 2$

Najveća vrednosti koeficijenta  $1/m$  u okviru BMG modela ustanovljena je u slučaju Fenton-sličnog procesa, što implicira da je inicijalna brzina reakcije najveća u okviru ovog procesa. Najveći oksidacioni kapacitet, na osnovu vrednosti koeficijenta  $1/b$ , je ustanovljen u homogenom Fenton procesu. Najniža brzina reakcije je ustanovljena primenom heterogenog Fenton procesa, što ukazuje na činjenicu da je za efikasno uklanjanje žute boje iz realnog efluenta, uz upotrebu  $Fe_2(MoO_4)_3$  kao izvora gvožđa, potrebno duže vreme za odvijanje Fenton reakcije u odnosu na homogen i Fenton-sličan proces.

#### 4.2.3.4 Mehanizam degradacije žute boje

Na osnovu rezultata kvalitativne GC/MS analize (tabela 44) kao i prethodnih studija (Devi i dr., 2009; Brindha i dr., 2018; Tarkwa i dr., 2019), na slici 65 je prikazan predloženi oksidacioni mehanizam degradacije žute boje usled odigravanja Fenton procesa. Različiti detektovani intermedijeri (D1 - D8) nastaju usled neselektivnog napada hidrosil radikala na nekoliko

aktivnih mesta. Međutim, polazni identifikovani intermedijeri, poput supstituisanih aromatičnih amina acetoacetanilida (D1) i 4-nitroanilina (D2) ukazuju na oksidativno cepanje azo veze bogate elektronima kao prvobitnog mesta napada HO<sup>•</sup> radikala. Formirani primarni intermedijeri se dalje oksiduju uz odvijanje reakcija sukcesivne hidroksilacije i deaminacije, kao i uz uklanjanje nitrozo grupe, što dovodi do stvaranja hidroksilovanih aromatičnih intermedijera poput anilina (D3), fenola (D4) nitrobenzena (D7) i benzil alkohola (D8), ali i alifatične acetoacetatne kiseline (D5) koja se prevodi do butanske kiseline (D6). Dalja reakcija hidroksilacije dovodi do otvaranja aromatičnog prstena rezultujući formiranjem kratkih lanaca karboksilnih kiselina i alifatičnih alkohola detektovanih u tretiranom efluentu (tabela 44), što predstavlja i završetak procesa mineralizacije žute boje.

**Tabela 44.** Identifikovani glavni reakcioni intermedijeri tokom degradacije žute boje

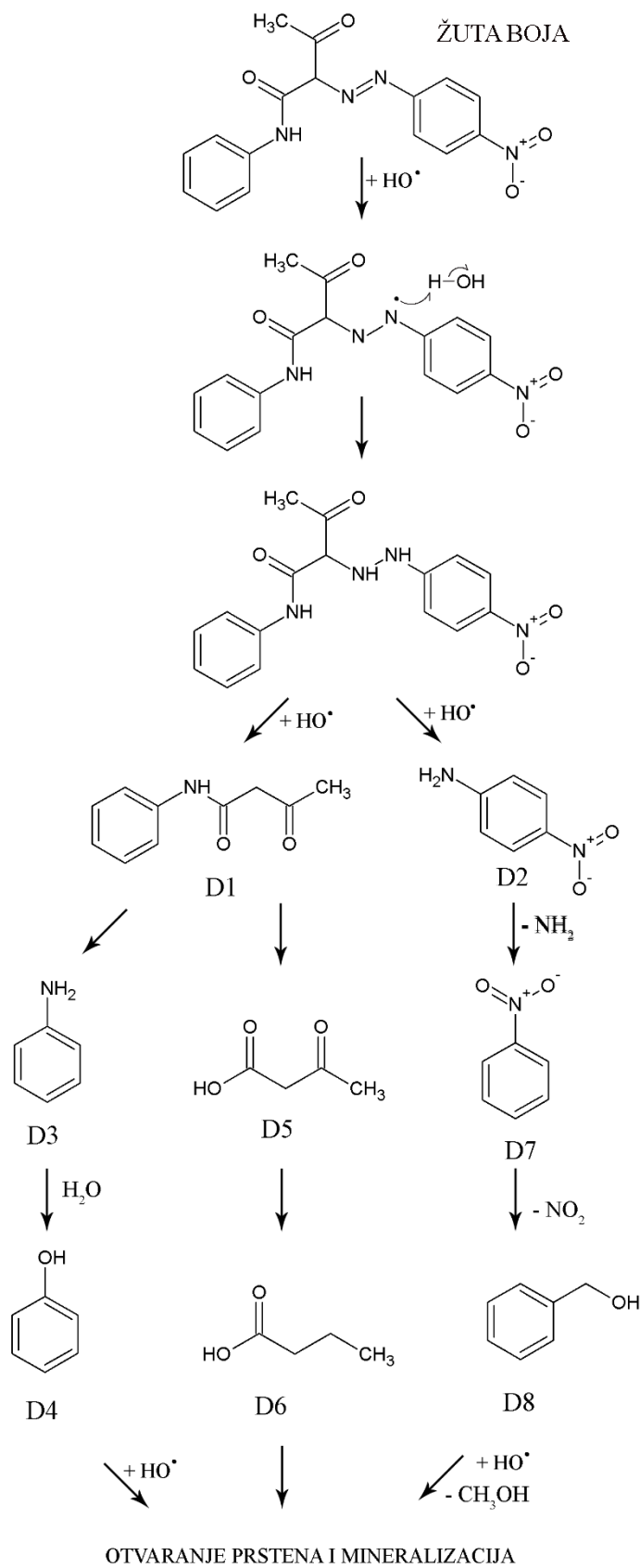
Hemijsko jedinjenje	<sup>a</sup> RT	Efluent pre tretmana	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>Anilin (D3)</b>	3,077		*	*	*
4-etil-1,3-benzendiol	3,117			*	
Benzaldehid	3,590			*	
<b>Fenol (D4)</b>	3,674		*		*
<b>4-nitroanilin (D2)</b>	3,871		*	*	*
4,4'-metilenebis- benzenamin	3,903			*	
2-etil-1-heksanol	4,180		*		*
<b>Benzil alkohol (D8)</b>	4,282		*		*
1-Oktanol	4,557				
1-metil-2,4-dinitro-benzen	4,636		*		*
2,5-bis[(trimetilsilil)oksi]-benzaldehyd	4,719		*		
Benzoeva kiselina	5,249				
2,6-dimetil- benzenamin	5,408		*		
1,4-bis(1-etiletil)-benzenamin	5,447		*		*
Dodekan	5,627			*	
Nonanska kiselina	6,119		*		
<b>Acetoacetatna kiselina (D5)</b>	6,488		*		*
n-Dekanska kiselina	7,075				*
<b>Butanska kiselina (D6)</b>	8,056		*		*
2,6-bis(1,1-dimetiletil)-2,5-cikloheksadien-1,4-dion	8,492		*		
1-dodekanol	8,570		*		*
1-undekanol	8,572		*		
<b>Acetoacetanilid (D1)</b>	8,781		*	*	*
2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenol	9,063	*	*		*
1,3-bis(1,1-dimetiletil)-5-metil-benzen	9,491			*	
1-(4-hidroksi-3-metoksifenil)-etanon	9,726		*		
Dietil ftalat	10,491	*	*	*	
(1,1-dimetiletoksi)-benzen	10,792	*			
4-metil-2-propil-1-pentanol	12,031		*		
2,4-bis(1,1-dimetiletil)-fenol	12,261			*	
9-metil-fenantren	12,286	*			
1-Tetradekanol	12,327	*			
(1-metilpropil)-benzen	12,945				
2-metil-2-propanamin	12,968		*		
cis-1,4-cikloheksandiamin	12,977	*			
<b>Nitrobenzen (D7)</b>	13,368		*	*	*
N-fenil-benzamid	13,521			*	
4-metil-9H-fluoren	14,539	*			
Oktadekan	15,367		*		
α-Metilstiren	15,505	*			
2-propenil-benzen	16,516		*		

Nastavak tabele 44

bis(2-metilpropil) estar 1,2-benzenedikarboksilna kiselina	16,842				*
2,3-dihidro-4,7-dimetil-1H-inden	17,251	*			
1-etil-4-metil-benzen	17,283		*		
1-heksadekanol	17,525		*		*
Benzamid	17,755				*
1-metil-1-feniletil-hidroperoksid	17,768	*			
Butilovani hidroksitoluen	18,047	*			
1-etil-4-metil-benzen	18,263			*	
n-heksadekanska kiselina	19,698		*		
1-oktadekanol	23,213		*		*
Oktadekanska kiselina	24,826		*		*
1,4,4a,5,8,8a-heksahidroksodimetilestar naftalen-4a,8a-dikarboksilna kiselina	25,553	*			
1-metiletil-benzen	28,173			*	
Bis(2-etilheksil) ftalat	30,271	*			
2,4,6-trinitro-fenol	35,704	*			

<sup>a</sup>RT - Retenciono vreme





Slika 65. Predložen mehanizam degradacije žute boje primenom Fenton procesa

#### 4.2.4 Fenton tretman crne boje

##### 4.2.4.1 Evaluacija DSD modela i optimizacija Fenton procesa

U tabeli 45 prikazani su rezultati uklanjanja crne boje iz sintetičkog rastvora, pri čemu su ustanovljeni sledeći opsezi efikasnosti Fenton procesa: 0,82 - 78,86% za homogen Fenton proces, 0,12 - 58,55% za heterogen Fenton proces i 0,43 - 88,86% za Fenton-sličan proces. Posmatrajući celokupan, eksperiment uviđa se da su najniže efikasnosti postignute primenom heterogen Fenton procesa, slično kao kod eksperimenta sa žutom bojom.

**Tabela 45.** Efikasnost homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa (%) u obezbojavanju sintetičkog rastvora crne grafičke boje

Proba	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1	5,18	<b>0,12</b>	2,96
2	5,18	39,81	10
3	58,06	54,15	44,08
4	42,98	0,93	1,11
5	48,1	0,44	0,46
6	30,58	1,85	2,22
7	70,25	47,22	11,11
8	75,23	50,76	47,99
9	49,89	0,22	42,01
10	67,06	0,37	<b>88,86</b>
11	50,75	<b>58,55</b>	54,79
12	<b>0,82</b>	0,35	49,53
13	70,64	0,93	1,11
14	5,84	0,25	2,42
15	66,12	47,96	36,7
16	64,72	52,92	45,28
17	34,71	1,02	1,83
18	35,33	0,65	<b>0,43</b>
19	26,45	2,04	0,92
20	67,77	39,8	12,84
21	<b>78,86</b>	54,29	56,87
22	59,68	0,65	40,18
23	55,37	0,5	18,32
24	58,68	52,83	47,03
25	7,94	0,5	44,59
26	73,55	1,02	2,22
27	41,32	1,74	25,8
28	45,63	2,17	18,55

Deskriptivni faktori za odabrane statističke modele koji najbolje aproksimiraju eksperimentalne podatke su prikazani u tabeli 46. Najniža vrednost korelacionog faktora ( $R^2 = 0,834$ ) je ustanovljena kod nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton proces, ali rezultati u tabeli 47 potvrđuju validnost odabranih modela na osnovu rezultata ANOVA testa ( $F < 0,0001$ ) i „*lack of fit*“ testa ( $F > 0,05$ ). Dijagnostički dijagrami koji dodatno potvrđuju adekvatnost usvojenih modela su dati u Prilogu (slike P18 - 20).

Tabela 46. Sumarni prikaz odabranih regresionih modela

Deskriptivni faktor	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
R <sup>2</sup>	0,916	0,993	0,834
R <sup>2</sup> adj	0,873	0,990	0,750
AIC	222,750	156,750	244,730
BIC	220,910	154,910	242,880
RMSE	8,103	2,493	11,997

Tabela 47. Analiza varijanse

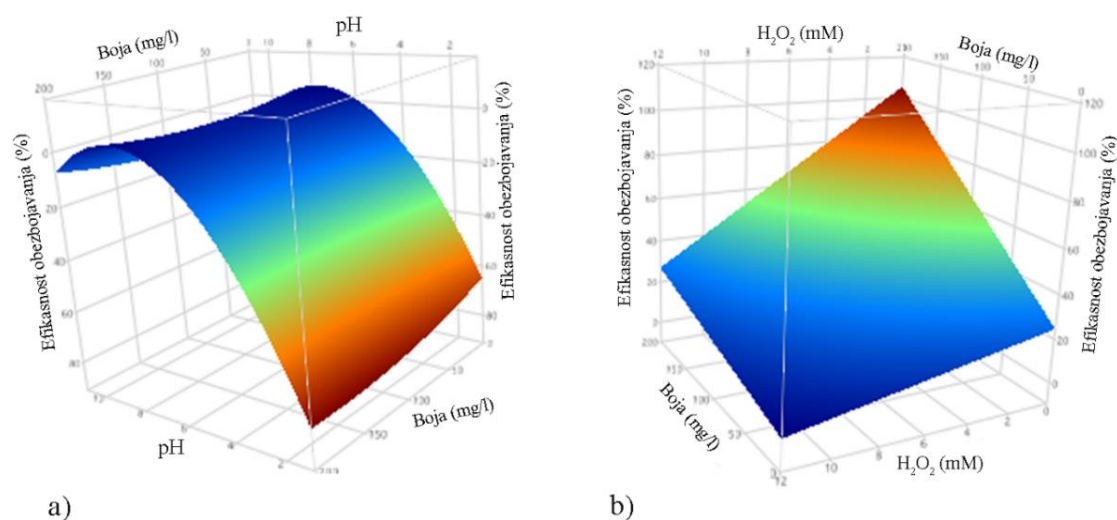
Source	<sup>a</sup> DF	<sup>b</sup> SS	<sup>c</sup> MS	F parametar
	<b>FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>			
Model	9	12861,978	1429,110	21,768
Error	18	1181,738	65,650	<b>Prob&gt;F</b>
C. Total	27	14043,716	-	<b>&lt;0,0001</b>
Lack of Fit	16	997,382	62,336	0,676
Pure Error	2	184,356	92,178	<b>Prob&gt;F</b>
Total Error	18	1181,738	-	<b>0,743</b>
	<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>			
Model	9	15646,719	1738,520	279,647
Error	18	111,903	6,220	<b>Prob&gt;F</b>
C. Total	27	15758,623	-	<b>&lt;0,0001</b>
Lack of Fit	16	110,676	6,917	11,267
Pure Error	2	1,228	0,613	<b>Prob&gt;F</b>
Total Error	18	111,903	-	<b>0,084</b>
	<b>nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>			
Model	9	12968,554	1440,950	10,012
Error	18	2590,494	143,920	<b>Prob&gt;F</b>
C. Total	27	15559,048	-	<b>&lt;0,0001</b>
Lack of Fit	16	2348,093	146,756	1,211
Pure Error	2	242,401	121,201	<b>Prob&gt;F</b>
Total Error	18	2590,494	-	<b>0,544</b>

<sup>a</sup>Broj stepeni slobode, <sup>b</sup>Suma kvadrata, <sup>c</sup>Varijansa (srednja vrednost kvadrata)

Na osnovu procenjenih regresionih koeficijenata (tabela 48) uočava se da koncentracija boje i pH vrednost u najvećoj meri doprinose odigravanju i efikasnosti sva tri Fenton procesa. U okviru heterogenog i Fenton-sličnog tretmana ustanovljena je po jedna značajna dvofaktorska interakcija, i to između koncentracije boje i pH za Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretman (slika 66a) i koncentracije boje i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> za nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tretman (slika 66b). U slučaju heterogenog Fenton procesa smanjenje pH vrednosti dovodi do povećanja efikasnosti obezbojavanja sintetičkog rastvora crne boje (Slika 66a). Sa dijagrama 66b se jasno uočava da odigravanju Fenton-sličnog procesa pri najvišem nivou koncentracije boje od 180 mg/l, pogoduje najniži nivo koncentracije vodonik-peroksida od 1 mM.

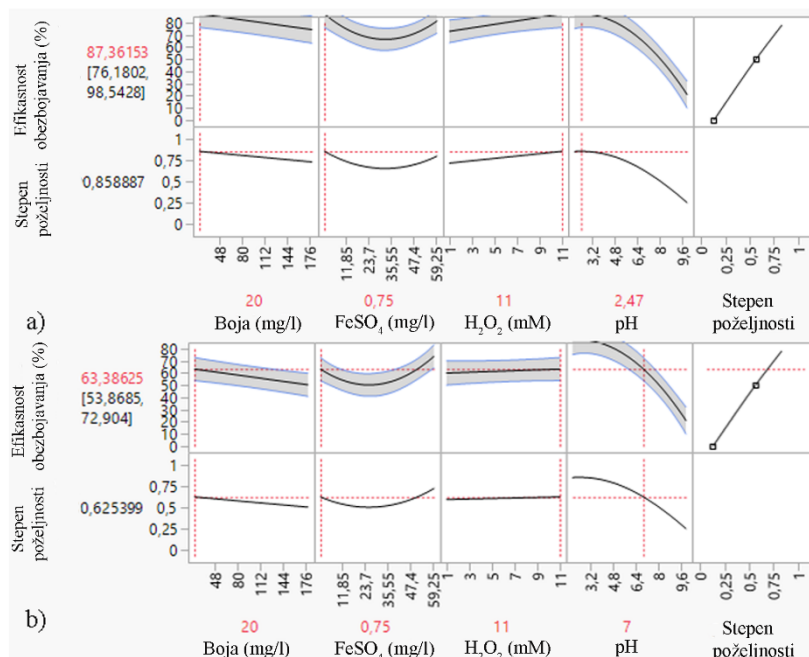
Tabela 48. Procenjeni regresioni koeficijenti

Parametar	Procenjena vrednost	Standardna greška	t vrednost	Verovatnoća >  t
<b>FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Boja (mg/l)</b>	-6,455	1,812	-3,560	<b>0,002</b>
<b>FeSO<sub>4</sub> (mg/l)</b>	3,429	1,812	1,890	0,075
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM)</b>	2,851	1,812	1,570	0,133-
<b>pH</b>	-20,883	1,812	-11,530	<b>&lt; 0,0001</b>
<b>FeSO<sub>4</sub> * pH</b>	7,209	2,109	3,420	0,063
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> * pH</b>	-4,889	2,349	-2,080	0,052
<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Boja (mg/l)</b>	1,5815	0,5575	2,84	<b>0,0109</b>
<b>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (mg/l)</b>	-1,232	0,5575	-2,21	<b>0,0403</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM)</b>	-0,288	0,5575	-0,52	0,6118
<b>pH</b>	-24,507	0,5575	-43,96	<b>&lt; 0,0001</b>
<b>Boja * pH</b>	-2,622	0,6233	-4,21	<b>0,0005</b>
<b>nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
<b>Boja (mg/l)</b>	16,042	2,6825	5,98	<b>&lt; 0,0001</b>
<b>nZVI (mg/l)</b>	0,299	2,6825	0,11	0,9153
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (mM)</b>	-9,228	2,6825	-3,44	<b>0,0029</b>
<b>pH</b>	-13,011	2,6825	-4,85	<b>0,0001</b>
<b>Boja * H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	-9,553	3,0975	-3,09	<b>0,0064</b>
<b>nZVI * H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	5,850	3,0975	1,89	0,0752



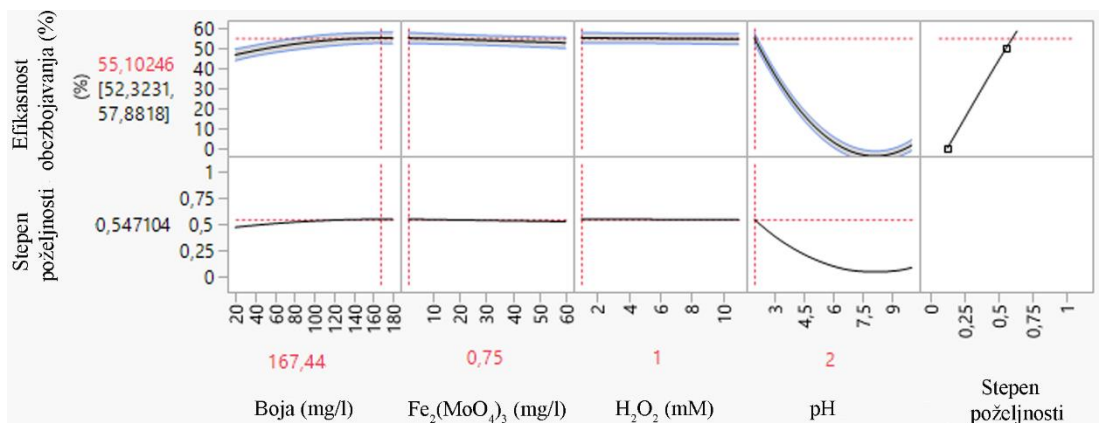
**Slika 66.** Dijagrami odzivne površine statistički značajnih dvofaktorskih interakcija:  
 a) Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa: koncentracija boje i pH; b) nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa:  
 koncentracija boje i H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Dijagrami optimizacije prikazani na slikama 67-69 ocenjuju najbolju mogućnost uklanjanja crne boje pri optimalnim procesnim uslovima. U slučaju  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa statistički softver predlaže efikasnost obezbojavanja sintetičkog rastvora crne boje od 87,36% pri najnižoj koncentraciji boje i katalizatora, pri najvišoj koncentraciji vodonik-peroksida i u izrazito kiseloj sredini pri pH 2,47. Međutim, sa povećanjem pH vrednosti na pH 5, 6 i 7 efikasnost Fenton procesa opada do 79,87%, 72,79% i 63,38% (slika 67b), što svakako predstavlja zadovoljavajući procenat uklanjanja boje pri blago kiseloj ili neutralnoj sredini. Međutim, ograničenje primene homogenog Fenton procesa, kao i u slučaju prethodno tri analizirane boje, se ogleda u nastanku mulja, te je tretman realnog efluenta sproveden pri pH 2,47.



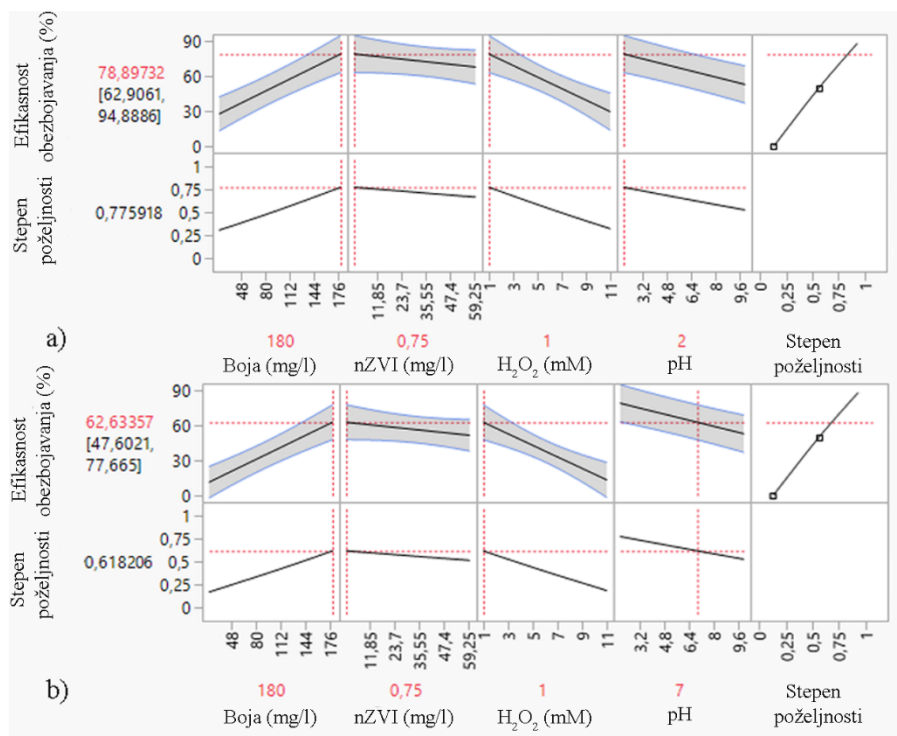
**Slika 67.** Dijagram optimizacije  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa: a) u kiseloj sredini; b) u neutralnoj sredini

U slučaju  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa jasno se uočava izražen uticaj pH vrednosti, dok promena ostalih procesnih uslova ne dovodi do značajne razlike u predloženoj maksimalnoj efikasnosti tretmana od 55,1%. Optimalni procesni uslovi su sledeći: koncentracija boje od 167 mg/l, koncentracija katalizatora od 0,75 mg/l, koncentracija vodonik-peroksida od 1 mM i pH 2. U ovom slučaju povećanje pH vrednosti bi dovelo do značajnog smanjenja efikasnosti procesa, čak i do 0,7%.



**Slika 68.** Dijagram optimizacije  $Fe_2(MoO_4)_3/H_2O_2$  Fenton procesa

U okviru nZVI/ $H_2O_2$  Fenton procesa statistički softver predlaže postizanje maksimalne efikasnosti obezbojavanja od 78,89% pri sledećim optimalnim vrednostima procesnih parametara: koncentracija boje 180 mg/l, koncentracija nZVI 0,75 mg/l, koncentracija vodonik-peroksida 1 mM i pH vrednost 2. Povećanje pH vrednosti bi dovelo do neznatnog smanjenja efikasnosti procesa, tačnije pri pH 5, 6 i 7 efikasnost Fenton-sličnog procesa je 69,14%, 65,89% i 62,63%, respektivno, ali ograničenje u vidu generisanja mulja u blago kiseloj i neutralnoj sredini je приметно.



**Slika 69.** Dijagram optimizacije nZVI/ $H_2O_2$  Fenton procesa: a) u kiseloj sredini: b) u neutralnoj sredini

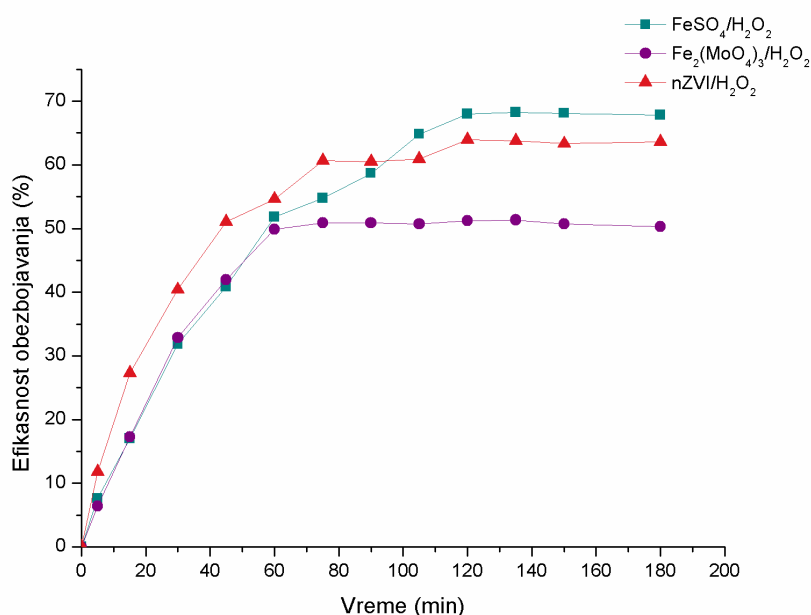
Na osnovu izračunatih intervala poverenja (tabela 49, slika P21 u Prilogu) zaključuje se da su predložene efikasnosti obezbojavanja eksperimentalno potvrđene verifikacijom odabranih modela.

**Tabela 49.** Eksperimentalna verifikacija optimizovanih Fenton procesa

Proba	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)
1	79,54	54,79	68,25
2	76,92	54,55	69,18
3	78,36	50,61	69,12
4	78,44	64,50	68,22
5	80,25	51,35	69,46
6	81,18	48,77	68,73
7	78,09	57,25	67,96
8	80,56	49,14	68,62
<b>95% interval poverenja</b>	<b>77,96 - 80,38</b>	<b>49,50 - 58,24</b>	<b>68,25 - 69,14</b>

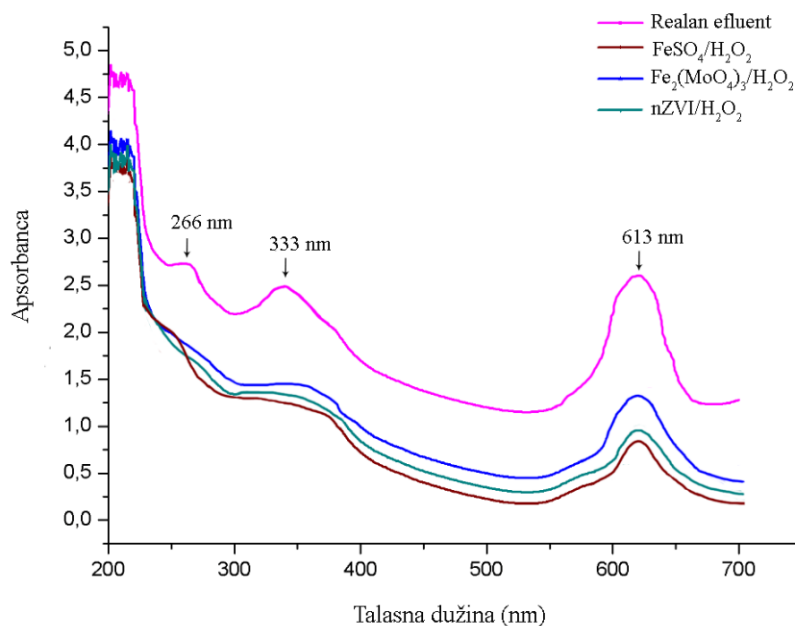
#### 4.2.4.2 Tretman i karakterizacija realnog efluenta crne boje pri optimalnim uslovima Fenton procesa

Efikasnost uklanjanja crne boje iz uzorka realnog efluenta u funkciji vremena primenom optimizovanih Fenton procesa prikazana je na slici 70. U slučaju homogenog Fenton procesa najveća efikasnost od 67,96% je postignuta nakon 120 minuta. Kraće vreme od 60 minuta reakcije je bilo potrebno za postizanje maksimalne efikasnosti heterogenog Fenton procesa od 49,85%. Nakon 75 minuta vremena reakcije uklonjeno je 60,63% crne boje primenom Fenton-sličnog procesa.



**Slika 70.** Efikasnost obezbojavanja realnog efluenta crne boje primenom optimizovanih Fenton procesa

U skladu sa postignutim efikasnostima uklanjanja crne boje iz realnog efluenta su i promene na snimljenim apsorpcionim spektrima realnog efluenta pre i nakon primenjenog Fenton tretmana pri optimizovanim procesnim uslovima (slika 71). Različite strukturne jedinice i funkcionalne grupe u molekulu crne boje imaju različite apsorpcione pikove. Na apsorpcionom spektru koji odgovara realnom efluentu uočavaju se tri pika: jedan glavni pik na 613 nm u vidljivoj oblasti spektra i dva manja pika u ultraljubičastoj oblasti spektra na 333 nm i 266 nm. Pretpostavlja se da apsorpcioni pik na 613 nm odgovara konjugovanoj funkcionalnoj azo grupi povezanoj sa aromatičnim supstituentima kao posledica  $n \rightarrow \pi^*$  prelaza, dok preostala dva pika u UV oblasti odgovaraju benzenovom i naftalenskom prstenu kao posledica  $\pi \rightarrow \pi^*$  prelaza, pri čemu se naftalenski prsten javlja na većoj talasnoj dužini. Uočava se da se apsorpcioni pik na 613 nm smanjuje, ali ne i da u potpunosti nestaje, što znači da je postignuta spora degradacija boje, što je u skladu sa prikazanim rezultatima efikasnosti obezbojavanja (slika 70). Intenzitet apsorpcionih traka u ultraljubičastoj oblasti se takođe smanjuje, što ukazuje na razgradnju benzenovog i naftalenskog prstena do jednostavnijih alifatičnih struktura. Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da je degradacija crne grafičke boje spor proces uz tešku razgradnju aromatičnih struktura. Ovakvo ponašanje se javlja najverovatnije kao posledica  $n \rightarrow \pi^*$  elektronskog prelaza u okviru azo grupe pri čemu hidrosil radikali prvo napadaju azo grupe i cepaju  $-N=N-$  veze, razarajući dugo konjugovane  $\pi$  sisteme i na taj način izazivaju degradaciju i uklanjanje crne boje iz tretiranog uzorka .



**Slika 71.** UV/VIS spektar realnog i tretiranog efluenta pri optimizovanim procesnim uslovima primenjenih tretmana

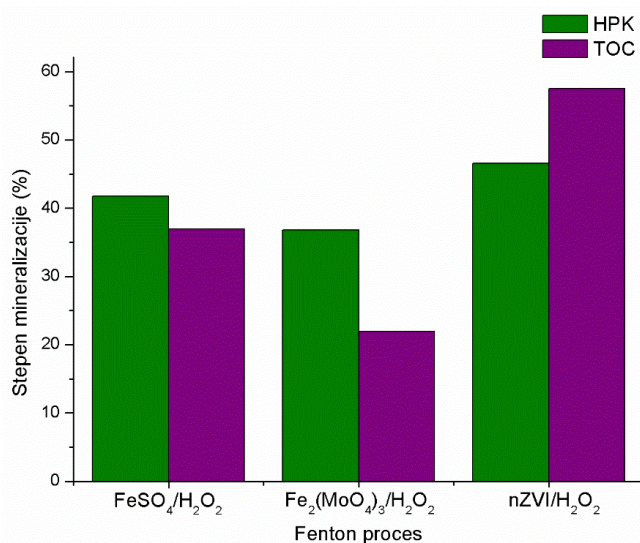
Rezultati fizičko-hemijske karakterizacije efluenta obojenog crnom bojom pre i nakon tretmana su prikazani u tabeli 50.



**Tabela 50.** Fizičko-hemijska karakterizacija realnog efluenta crne boje pre i nakon tretmana

Parametar	Realan efluent	Tretiran realan efluent		
		FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
pH	7,87	2,80	2,04	1,98
Provodljivost (μS/cm)	590	1332	820	1158
Temperatura (°C)	22,6	22,2	21,3	22,5
Mutnoća (NTU)	57,1	32,2	33,8	32,9
HPK (mgO <sub>2</sub> /l)	466,5	271,74	294,92	249,3
BPK (mgO <sub>2</sub> /l)	0	25	17	18
TOC (mgC/l)	106,55	67,21	83,17	45,25
DBS (mg/l)	0,31	<0,1	<0,1	<0,1
Ukupan fosfor (mgP/l)	<0,011	<0,011	<0,011	<0,011
Hloridi (mgCl/l)	10,12	15,45	11,30	16,23

Uzimajući u obzir snimljene apsorpcijske spektre (slika 71) i pretpostavljenu fragmentaciju kompleksnog molekula crne boje, mineralizacija boje se tumači sa aspekta određenih TOC i HPK vrednosti. Najveći stepen mineralizacije postignut je u slučaju nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa koji je rezultovao sa 57,53% TOC i 46,56% HPK smanjenja. Najveće TOC i HPK vrednosti (tabela 50) su postignute primenom Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> koji je rezultovao najmanjom redukcijom od 21,94% i 36,78% za TOC i HPK, respektivno (slika 72). Na osnovu dobijenih rezultata pretpostavlja se da je u slučaju nZVI-indukovanog Fenton procesa došlo do formiranja najvećeg broja alifatičnih jedinjenja koja će biti detektovana u okviru kvalitativne GC/MS analize.

**Slika 72.** Stepen mineralizacije realnog efluenta nakon Fenton procesa

Sprovedenjem testa toksičnosti na *Vibrio fischeri* bakterijama zaključuje se da realan efluent spada u umereno toksične uzorke sa 57,92% inhibicije toksičnosti (tabela 51). Međutim, povećana toksičnost nakon primenjenog tretmana zahteva sanaciju novonastalog problema. Nakon sprovedenih Fenton tretmana izrazito povećanje toksičnosti od 96,23% se uočava kod FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> procesa, svrstavajući tako tretiran efluent u visoko toksične uzorke.

**Tabela 51.** Rezultati testa toksičnosti na *Vibrio fischeri* bakterijama

Uzorak	GL	Inhibicija (%)
Otpadna voda pre tretmana	32	57,92
FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	> 100	96,23
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	64	68,58
nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	64	66,58

Manje povećanje toksičnosti je uočeno kod preostala dva tretirana efluenta, čineći ih umereno toksičnim uzorcima, ali opet sa nemogućnošću bezbednog ispuštanja u recipijent. Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da je Fenton-sličan katalizator, nZVI, ostvario najveću katalitičku aktivnost sa aspekta uklanjanja crne boje, ali za sobom povlači rešavanje problema dospeća toksičnog i kiselog efluenta sa pH vrednošću 2 u recipijent.

#### 4.2.4.3 Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog crnom bojom

Rezultati ispitivanja kinetike obezbojavanja realnog efluenta primenom homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa prikazani su u tabeli 52 i na slici 73.

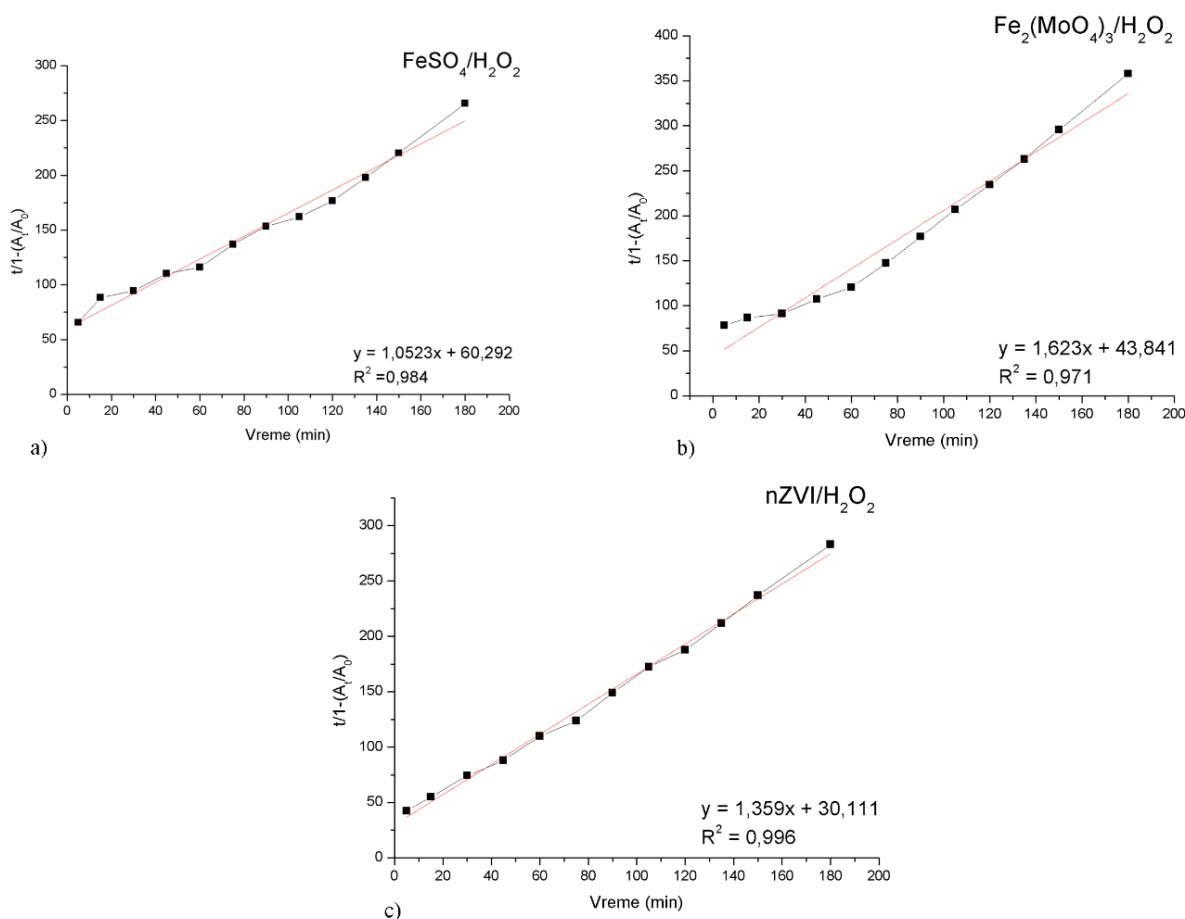
**Tabela 52.** Kinetički parametri odabranih modela za obezbojavanje crne boje

Model	Prvog reda		Drugog reda		BMG model			
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (l mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	b	m	1/m	R <sup>2</sup>
FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0106	0,888	0,0109	0,923	1,052	60,292	0,0166	0,984
Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0089	0,615	0,0082	0,639	1,623	43,841	0,0228	0,971
nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,0127	0,755	0,0127	0,815	1,359	30,111	0,0332	0,996

<sup>a</sup>Behnjady - Modirshahla - Ghanbary model

Kao i u prethodnim segmentima istraživanja, najveći korelacioni koeficijenti dobijeni su u slučaju BMG modela koji se usvaja kao najadekvatniji za opisivanje degradacionog procesa crne boje u toku Fenton oksidacije. Grafički prikaz koji opisuje BMG kinetički model degradacije crne boje u realnom efluentu dat je na slici 73. Grafici modela prvog i drugog reda su dati u Prilogu, slika P22 i P23.

Niske vrednosti parametra  $1/m$  ukazuju da efikasno uklanjanje crne boje iz realnog efluenta zahteva duže reakciono vreme za postizanje visoke efikasnosti pre svega zbog kompleksnosti tretiranog matriksa. Najveća inicijalna brzina odigravanja Fenton procesa je ustanovljena primenom nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton tretmana.



**Slika 73.** Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog crnom bojom pri optimalnim uslovima (BMG model):

- a) homogenog Fenton procesa:  $[FeSO_4] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 11 \text{ mM}$ ,  $pH = 2,47$ ;  
 b) heterogenog Fenton procesa:  $[Fe_2(MoO_4)_3] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $pH = 2$ ;  
 c) Fenton-sličnog procesa:  $[nZVI] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[H_2O_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $pH = 2$

#### 4.2.4.4 Mehanizam degradacije crne boje

Mehanizam degradacije crne boje je izučavan u radovima autora *Meetani i dr.* (2010) i *Hisaindee i dr.* (2013), pri čemu su predloženi mehanizmi radikalske denitracije, radikalske desulfonacije i formiranja ketoimina. U literaturi se navodi da se napad HO<sup>•</sup> radikala najčešće dešava ili na proksimalnom ili na distalnom atomu azota azo grupe koja je bogatija elektronima, što rezultira formiranjem različitih degradacionih produkata poput amina, ketoimina, diazo jedinjenja, hidroksilamina, hidroksil hidrazina, itd.

Rezultati kvalitativne GC/MS analize su potvrdili degradaciju crne grafičke boje, pri čemu su glavni reakcioni intermedijeri i degradacioni produkti prikazani u tabeli 53. Na osnovu detektovanih intermedijera predložen je mehanizam degradacije crne boje (slika 74).

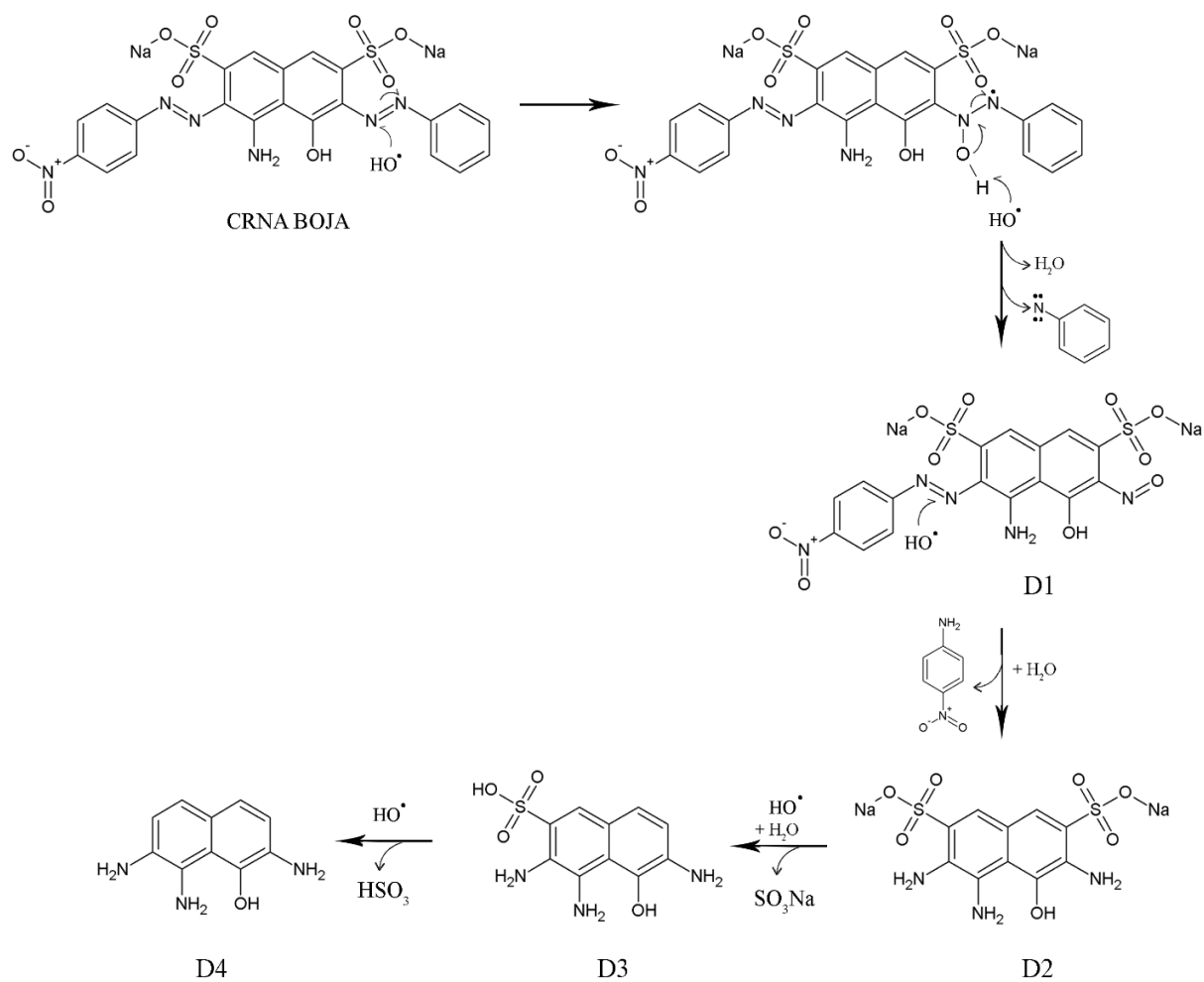
**Tabela 53.** Identifikovani glavni reakcioni intermedijeri tokom degradacije crne boje

Hemijsko jedinjenje	<sup>a</sup> RT	Efluent pre tretmana	FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman	nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tretman
4-etil-1,3-benzendiol	3,118	*			*
4-nitroanilin	3,871		*		*
1-(4-aminofenil)-1-propanon	4,601				*
Bis[4-(dimetilamino)fenil]-metanon	4,733	*			*
2,5-bis(trimetilsilil)oksi-benzaldehid	4,733	*			*
Hidrazinkarbotioamid	5,344	*	*		
Naftalen	7,478	*	*	*	*
<b>Dinatrijum-4-amino-6-nitrozo-5-hidroksi-3-[(4-nitrofenil)diazetil]naftalen-2,7-disulfonat (D1)</b>	8,460		*	*	*
<b>Dinatrijum-3,4,6-triamino-5-hidroksinaftalen-2,7-disulfonat (D2)</b>	11,418		*		*
Benzofenon	11,439	*	*	*	
(1-adamantan-1-iletiden)hidrazid - 1,4,5,6-tetrahidrociklopentapirazo 1-3-karboksilna kiselina	12,261	*		*	
1,2,3,4-tetrahidro-1-fenil-naftalen	15,544	*	*		*
<b>3,4,6-triamino-5-hidroksinaftalen-2-sulfonska kiselina (D3)</b>	14,276				*
N-butil-benzenesulfonamid	14,820	*			
<b>2,7,8-triaminonaftalen-1-ol (D4)</b>	26,560				*
1-fenil-naftalen	30,277	*			
Karbonotio dihidrazid	30,463	*	*	*	
Fensulfotio	32,405	*	*		

<sup>a</sup>RT - Retenciono vreme

Crna boja u svojoj strukturi poseduje dve -N=N- grupe i spada u grupu diazo boja. Prisustvo  $\pi$ -veze u azo grupi čini je poželjnim mestom napada HO<sup>•</sup> radikala. Bez obzira na postojanje dve azo grupe, smatra se da degradacija boje započinje napadom HO<sup>•</sup> radikala raskidanjem -N=N- grupe koja za sebe ima vezan nesupstituisan fenilni prsten, budući da je ta azo grupa bogatija elektronima (*Meetani i dr., 2010*). Na osnovu detektovanih intermedijera predložen mehanizam degradacije (slika 74) se bazira na reakcijama eliminacije azo i sulfonatne grupe. Proces degradacije je iniciran cepanjem -N=N- veze usled oksidativnog napada HO<sup>•</sup> radikala, što uz izdvajanje nitrena uslovljava formiranje prvog degradacionog produkta, dinatrijum-4-amino-6-nitrozo-5-hidroksi-3-[(4-nitrofenil)diazetil]naftalen-2,7-disulfonata (D1). Dalje se oksidativni napad HO<sup>•</sup> radikala nastavlja u položaju druge -N=N- grupe, dovodeći do izdvajanja 4-nitroanilina i formiranja dinatrijum-3,4,6-trinitro-5-hidroksinaftalen-2,7-disulfonata (D2). Degradacija nastalog fragmenta rezultuje formiranjem 3,4,6-triamino-5-hidroksi-naftalen-2-sulfonske kiseline (D3). U reakciji desulfonacije nastaje krajnji degradacioni proizvod 2,7,8-triaminonaftalen-1-ol (D4). U ovoj analizi nisu detektovana alifatična jedinjenja poput karboksilnih kiselina i alifatičnih alkohola, što implicira da nije došlo do otvaranja aromatičnog prstena organskog molekula. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima mineralizacije realnog

efluenta, gde je najviši stepen mineralizacije crne boje od 53% postignut primenom nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa.



**Slika 74.** Predložen mehanizam degradacije crne boje primenom Fenton procesa

### 4.3 ADSORPCIONI TRETMAN REALNOG EFLUENTA

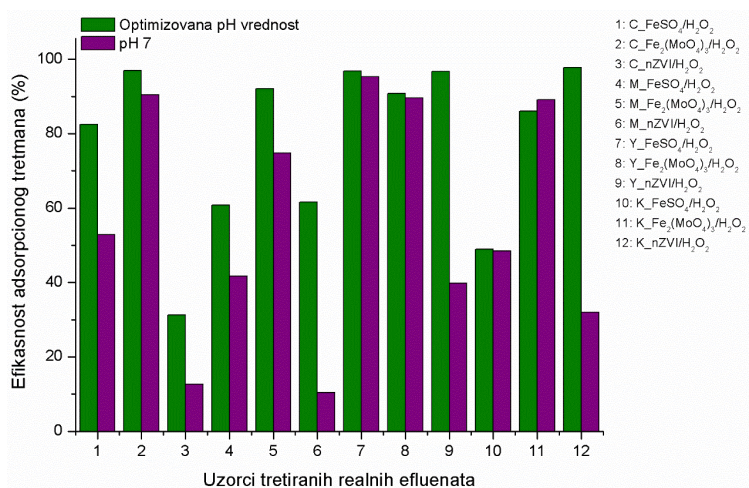
Tretman realnog efluenta primenom Fenton procesa rezultovao je zadovoljavajućim uklanjanjem i mineralizacijom boje, ali sa bitnim ograničenjima primenljivosti sprovedene studije u praksi, usled povećane toksičnosti i izrazito kisele sredine tretiranog reakcionog medijuma. Stoga je primenjen dodatni tretman realnog efluenta, u vidu adsorpcije na aktivnom uglju sintetisanom iz koštica divlje šljive.

Vrednosti ispitivanih parametara (toksičnost, TOC i efikasnost obezbojavanja), u cilju procene efikasnosti adsorpcionog tretmana primenom alternativnog aktivnog uglja prikazane su u tabeli 54, dok su dijagrami efikasnosti primenjenog adsorpcionog tretmana prikazani na slikama 75 -77.

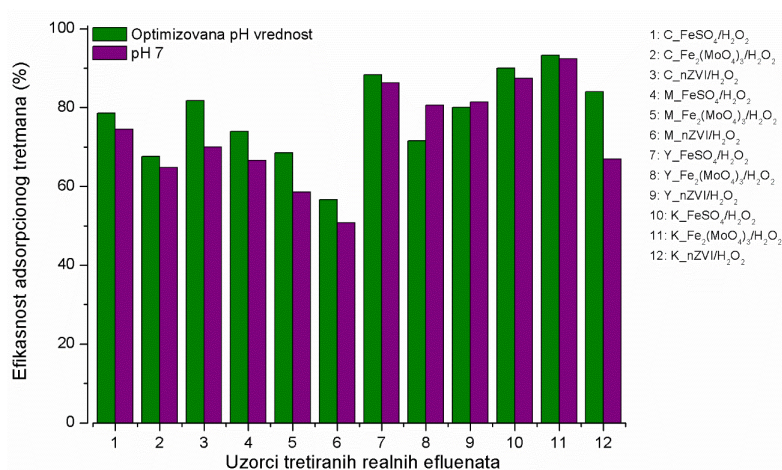
**Tabela 54.** Vrednosti ispitivanih parametara realnog efluenta nakon primenjenog adsorpcionog tretmana na aktivnom uglju iz koštica divlje šljive

Parametar	Toksičnost realnog efluenta (%)		TOC (mg/l)		Efikasnost obezbojavanja (%)	
	Pre adosrcpcije	Nakon adsorpcije	Pre adosrcpcije	Nakon adsorpcije	Pre adosrcpcije	Nakon adsorpcije
<sup>a</sup> C_FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	26,22	4,58	112,95	24,20	37	45
		12,35*		28,80*		42*
C_Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	98,87	3,05	103,13	33,43	59	68
		9,42*		36,36*		61*
C_nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	13,30	9,14	54,02	9,86	76	85
		11,62*		16,23*		82*
<sup>b</sup> M_FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	18,16	7,13	83,49	21,75	96	99
		10,59*		27,88*		97*
M_Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	96,20	7,61	135,41	42,61	78	85
		24,29*		56,10*		84*
M_nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16,25	6,23	91,6	39,72	88	92
		14,56*		45,15*		89*
<sup>c</sup> Y_FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	99,47	3,14	21,1	2,48	79	83
		4,71*		2,19*		80*
Y_Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	99,33	9,17	83,53	23,73	24	26
		10,37*		16,21*		25*
Y_nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	48,27	1,59	59,81	11,94	78	82
		29,06*		11,09*		80*
<sup>d</sup> K_FeSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	96,23	49,20	67,21	6,74	68	75
		49,58*		8,43*		71*
K_Fe <sub>2</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	68,58	9,53	83,17	5,59	50	63
		7,47*		6,30*		60*
K_nZVI/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	66,58	1,47	45,25	7,23	61	68
		45,33*		14,96*		64*

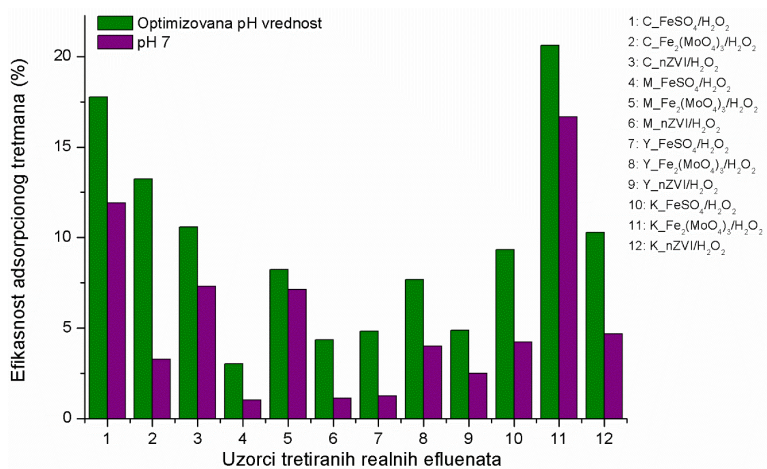
<sup>a</sup>Cijan; <sup>b</sup>Magenta; <sup>c</sup>Žuta; <sup>d</sup>Crna; \*uzorci rađeni pri pH 7



Slika 75. Efikasnost adsorpcionog tretmana sa aspekta smanjenja toksičnosti tretiranih realnih efluenata



Slika 76. Efikasnost adsorpcionog tretmana sa aspekta mineralizacije tretiranih realnih efluenata



Slika 77. Efikasnost adsorpcionog tretmana sa aspekta obezbojavanja tretiranih realnih efluenata

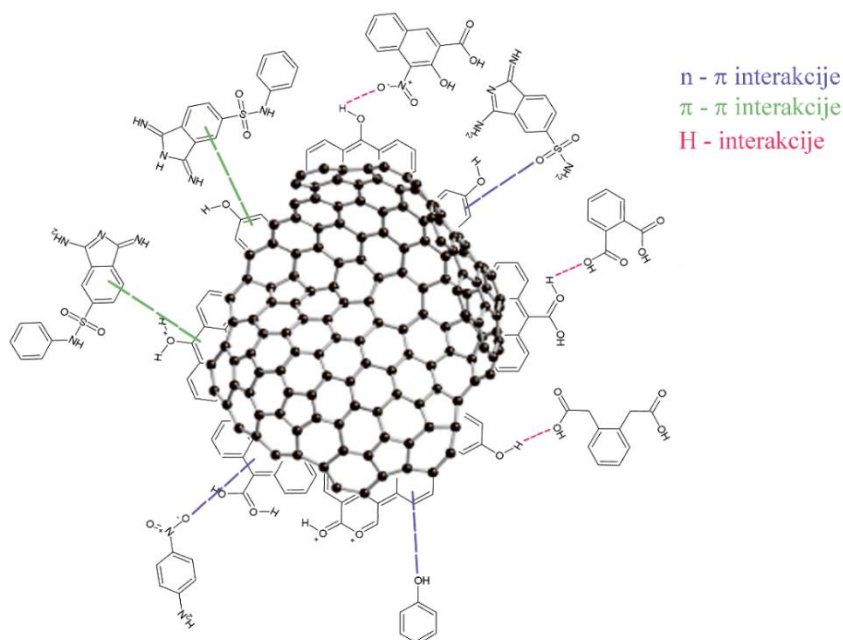
Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da je primena adsorpcionog tretmana ostvarila značajne prednosti sa aspekta sva tri posmatrana parametra. Naime, najveća efikasnost adsorpcionog tretmana od 97,79% sa aspekta redukcije toksičnosti je zabeležena u uzorku crne boje tretirane nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesom (slika 75), pri čemu je toksičnost realnog efluenta smanjena na čak 1,47%. Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 54, svi tretirani uzorci, i pri početnoj optimizovanoj pH vrednosti i pri pH 7, se svrstavaju u grupu nisko do umereno toksičnih uzoraka budući da je toksičnost manja od 50% (Wang i dr., 2002), te se sa tog aspekta mogu bezbedno ispuštati u recipijent.

Smanjenje toksičnosti realnog efluenta je praćeno i povećanjem stepena mineralizacije, koji se tumači na osnovu izmerenih TOC vrednosti (slika 76). Efikasnost adsorpcionog tretmana u pogledu mineralizacije tretiranih realnih efluenata je rezultovala sa 93,28% pri optimizovanoj pH vrednosti, odnosno sa 92,42% pri pH 7. Pretpostavlja se da je nakon primenjenog adsorpcionog tretmana došlo do smanjenja udela degradacionih produkata formiranih u toku Fenton procesa, koji su inicijalno bili odgovorni za visoku toksičnost realnog efluenta, usled njihovog vezivanja na površini aktivnog uglja.

Najmanja efikasnost adsorpcionog tretmana je ustanovljena tokom ispitivanja obezbojavanja tretiranih realnih efluenata (slika 77). Najveća efikasnost adsorpcionog tretmana je uočena u uzorku crne boje tretirane Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesom, i iznosila je 20,63% pri optimizovanoj pH vrednosti, odnosno 16,67% pri pH 7. Budući da je inicijalni Fenton tretman dao zadovoljavajuće rezultate sa aspekta uklanjanja boje iz realnog efluenta grafičke industrije, adsorpcioni tretman je svakako najznačajniju ulogu ostvario u pogledu povećanja mineralizacije i smanjenja toksičnosti degradacionih proizvoda, ali i neutralizacije realnog efluenta. Svi tretirani efluenti u neutralnoj sredini pri pH 7 su okarakterisani sa toksičnošću manjom od 50%, te je sa tog aspekta omogućeno njihovo ispuštanje u recipijent. Dobijeni rezultati ukazuju na visok potencijal alternativnog aktivnog uglja sintetisanog iz koštica divlje šljive kao efikasnog adsorbenta za uklanjanje polutanata iz otpadne vode grafičke industrije.

Budući da se adsorpcija definiše kao spontani proces koji se odvija kao posledica različitih elektrostatičkih i neelektrostatičkih interakcija, veoma je važno definisati mehanizam uklanjanja polutanata iz tretiranog medijuma. Fizičko-hemijska svojstva alternativnog aktivnog uglja, poput naelektrisanja površine i prirode funkcionalnih grupa, ali i hemijskih i strukturnih karakteristika grafičkih boja, odnosno njenih degradacionih proizvoda, ostvaruju najveći uticaj na efikasnost adsorpcionog tretmana i odabir primarnog mehanizma uklanjanja polutanata. Nekoliko potencijalnih interakcija za adsorpciju boje na površini aktivnog uglja je predloženo u literaturi: elektrostatičke interakcije, jonska izmena, formiranje vodoničnih veza, uspostavljanje n- $\pi$  i  $\pi$ - $\pi$  interakcija, kao i popunjavanje pora aktivnog uglja (Lee i dr., 2007; Keiluweit i Kleber, 2009; Heibati i dr., 2014; Tran i dr., 2017b). Na slici 78 je prikazan predloženi mehanizam adsorpcije degradacionih produkata molekula boje na aktivnom uglju sintetisanom iz koštica divlje šljive.





**Slika 78.** Predložen mehanizam adsorpcije degradacionih produkata molekula CMYK boja na aktivnom uglju sintetisanom iz koštica divlje šljive

Alternativni aktivni uglj korišćen u ovom adsorpcionom eksperimentu sa delokalizovanim elektronima na svojoj površini (Paunović i dr., 2019) poseduje elektron-donorska svojstva i učestvuje u specifičnim elektron-donor-akceptorskim (EDA) interakcijama, koje za posledicu imaju asocijaciju dva ili više molekula, pri čemu se deo elektronskog naelektrisanja prenosi između molekulskih entiteta. Entiteti predstavljaju polarizovane i naelektrisane površine aktivnog uglja, funkcionalne grupe ili aromatične  $\pi$ -sisteme koji se ponašaju kao  $\pi$ -donori ( $\pi$ -sistemi bogati elektronima), odnosno  $\pi$ -akceptori (elektron-deficitarni sistemi) (Leovac Maćerak, 2017). Stoga se pretpostavlja da je adsorpcija degradacionih produkata grafičke boje na površini alternativnog aktivnog uglja uslovljena uspostavljanjem  $\pi$ - $\pi$  interakcija između adsorbenta i aromatičnih molekula adsorbata koji poseduju više od dve dvostruke veze. Ujedno su moguće i n- $\pi$  interakcije koje se uspostavljaju između atoma kiseonika adsorbata (elektron-donori) i aromatičnih prstenova sa površine adsorbenta (elektron-akceptori).

Pored toga, prisustvo polarnih kiseoničnih i hidroksilnih grupa u molekulu grafičke boje, odnosno njenih degradacionih produkata, uslovljava uspostavljanje specifičnih vodonik-donor-akceptorskih (HDA) interakcija, u vidu vodoničnih veza između elektron-akceptorskih atoma (S, N i O) adsorbata i elektron-pozitivnih vodoničnih nukleusa funkcionalnih grupa (-OH grupa) prisutnih na površini adsorbenta. Stoga se razlikuju dva načina uspostavljanja HDA interakcija (Tran i dr., 2017a):

- i) između -OH grupe (H-donor) na površini adsorbenta i kiseonika ili azota deprotonovanog molekula boje (H-akceptor), i
- ii) između -OH grupe adsorbenta i aromatičnog prstena molekula boje.

Budući da se efikasnost uklanjanja boje ne razlikuje znatno u poređenju sa rezultatima Fenton procesa, smatra se da nespecifične hidrofobne interakcije (van der Waals-ove sile koje obuhvataju Londonove, dipol-indukovani dipol i dipol-dipol interakcije) ne predstavljaju glavni mehanizam odigravanja adsorpcionog procesa.

#### 4.4 OCENJIVANJE ŽIVOTNOG CIKLUSA SINTEZE FENTON KATALIZATORA

Primena različitih Fenton katalizatora u tretmanu otpadnih voda ostvaruje veliki potencijal sa aspekta uklanjanja brojnih organskih polutanata, ali se neretko zaobilazi tumačenje uticaja primenjene metode i katalizatora na životnu sredinu. Razmatranje ekoloških i ekonomskih aspekata u svim fazama sintetičkog postupka i razvoj novih materijala za sintezu Fenton katalizatora je od velikog značaja. Stoga je kao poslednja faza ovog rada primenjena LCA analiza, kao strategija ekodizajna koja ima za cilj da ustanovi sve materijalne i energetske tokove u svakoj fazi životnog veka sintetisanih Fenton katalizatora i da proceni uticaj životnog ciklusa materijala na životnu sredinu, od ekstrakcije sirovine do završne faze kada proizvod postane otpad.

Nakon modelovanja inventara životnog ciklusa i prikupljanja svih podataka o ulaznim i izlaznim tokovima, izvršeno je ocenjivanje uticaja životnog ciklusa sinteze Fenton katalizatora. U tabeli 55 su prikazani rezultati primenjene ReCiPe LCIA metode i komparativne analize za  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  i nZVI Fenton katalizatore po odabranim kategorijama uticaja srednjeg nivoa mehanizma životne sredine. Interpretacija rezultata se zasniva na tumačenju potencijalnih negativnih uticaja nastalih tokom životnog ciklusa sinteze Fenton katalizatora u vidu generisanja otpada, potrošnje prirodnih resursa, emisije štetnih materija, uticaja na ljude i ekosistem, itd.

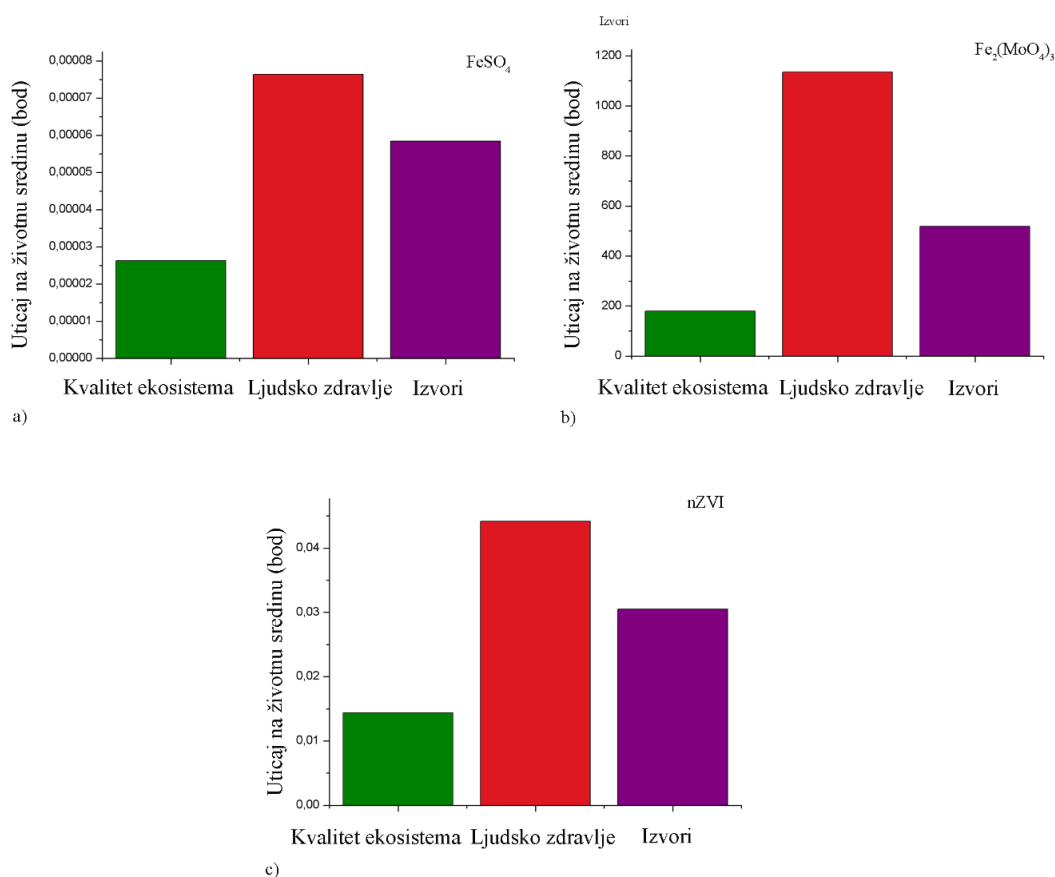
*Tabela 55. Rezultati indikatora kategorije uticaja srednjeg nivoa za Fenton katalizatore*

Kategorija uticaja	Jedinica	$\text{FeSO}_4$	$\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$	nZVI
Zauzimanje poljoprivrednog zemljišta	m <sup>2</sup> a	$5,75 * 10^{-7}$	$0,03 * 10^2$	$2,19 * 10^{-4}$
Klimatske promene	kg CO <sub>2</sub> eq	$1,42 * 10^{-3}$	$96,64 * 10^2$	$7,79 * 10^{-1}$
Potrošnja resursa fosilnih goriva	kg oil eq	$3,97 * 10^{-4}$	$24,61 * 10^2$	$2,13 * 10^{-1}$
Ekotoksičnost slatke vode	kg 1,4-DCB eq	$3,58 * 10^{-5}$	$9,90 * 10^2$	$2,00 * 10^{-2}$
Eutrofikacija slatke vode	kg P eq	$1,26 * 10^{-6}$	$0,37 * 10^2$	$6,25 * 10^{-4}$
Toksičnost po ljude	kg 1,4-DCB eq	$1,44 * 10^{-3}$	$38,37 * 10^2$	$6,99 * 10^{-1}$
Jonizujuće zračenje	kg U235 eq	$4,74 * 10^{-4}$	$6,31 * 10^2$	$7,62 * 10^{-2}$
Ekotoksičnost slane vode	kg 1,4-DCB eq	$3,55 * 10^{-5}$	$9,04 * 10^2$	$1,92 * 10^{-2}$
Eutrofikacija slane vode	kg N eq	$1,47 * 10^{-6}$	$0,14 * 10^2$	$9,25 * 10^{-4}$
Potrošnja resursa metala	kg Fe eq	$2,35 * 10^{-4}$	$48,03 * 10^2$	$1,08 * 10^{-1}$
Transformacija prirodnog zemljišta	m <sup>2</sup>	$8,06 * 10^{-8}$	$3,19 * 10^{-1}$	$4,37 * 10^{-5}$
Smanjenje ozonskog omotača	kg CFC-11 eq	$4,58 * 10^{-10}$	$1,19 * 10^{-4}$	$2,80 * 10^{-7}$
Formiranje čestičnih materija	kg PM10 eq	$3,13 * 10^{-6}$	$0,65 * 10^2$	$2,42 * 10^{-3}$
Fotohemijska oksidacija	kg NMVOC	$3,90 * 10^{-6}$	$0,28 * 10^2$	$2,53 * 10^{-3}$
Acidifikacija zemljišta	kg SO <sub>2</sub> eq	$7,14 * 10^{-6}$	$0,89 * 10^2$	$4,18 * 10^{-3}$
Ekotoksičnost zemljišta	kg 1,4-DCB eq	$2,36 * 10^{-7}$	$2,9 * 10^{-2}$	$8,34 * 10^{-5}$
Zauzimanje gradskog zemljišta	m <sup>2</sup> a	$9,26 * 10^{-6}$	$0,51 * 10^2$	$7,63 * 10^{-3}$
Potrošnja resursa vode	m <sup>3</sup>	$1,30 * 10^{-3}$	$0,67 * 10^2$	$6,15 * 10^{-3}$

Iz prikazanih rezultata uočava se da najveće opterećenje životne sredine prouzrokuje sinteza heterogenog Fenton katalizatora  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , koje zauzima više od 99% udela u odnosu na ukupno opterećenje za sva tri Fenton katalizatora, posmatrano po svakoj kategoriji uticaja. Znatno niži negativan uticaj na životnu sredinu, sa udelom manjim od 1%, ostvaruju nZVI i  $\text{FeSO}_4$  katalizatori. Heterogeni Fenton katalizator generiše najveće opterećenje životne sredine u 7 od 18 kategorija uticaja: klimatske promene, potrošnja resursa fosilnih goriva, ekotoksičnost slatke vode, toksičnost po ljude, jonizujuće zračenje, ekotoksičnost slane vode i potrošnja resursa metala. Ovakav ishod je očekivan budući da je u sintezi heterogenog Fenton katalizatora

korišćeno više polaznih supstanci, vreme sinteze je duže, vršeno je sušenje i kalcinacija sintetisanog materijala, što rezultuje izraženom upotrebom konvencionalne električne energije i dovodi do većeg negativnog uticaja na životnu sredinu. Treba uzeti u obzir da je sinteza Fenton katalizatora sprovedena u laboratorijskim uslovima i da bi tokom industrijske proizvodnje bile korišćene znatno veće količine osnovnih resursa, što bi ujedno predstavljalo i energetski zahtevnije procese.

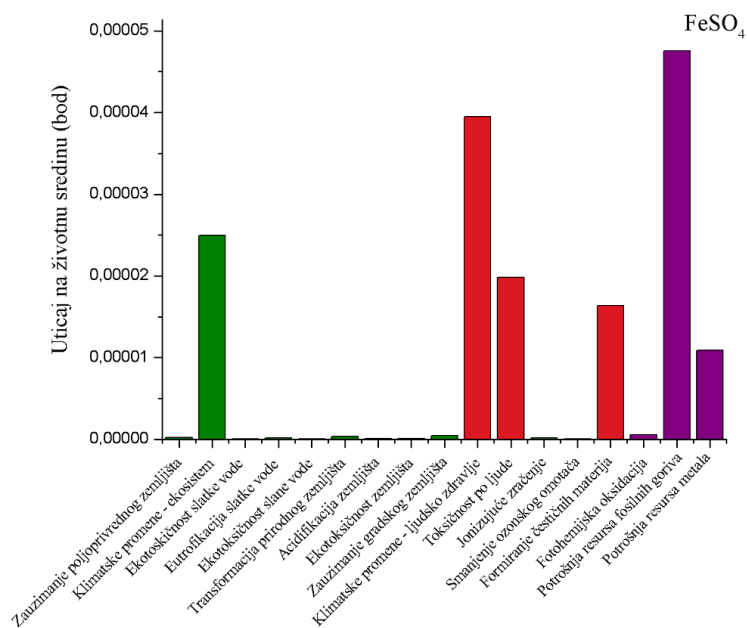
Ovim istraživanjem je obuhvaćen i mehanizam za ocenjivanje uticaja putem kategorija uticaja krajnjeg nivoa, a rezultati su prikazani na slikama 79 - 82 u bezdimenzionim bodovima. Interpretacijom rezultata u vidu kategorija uticaja: kvalitet ekosistema, ljudsko zdravlje i izvori (slika 79), uočava se isti trend uticaja u okviru sinteze svih Fenton katalizatora na životnu sredinu, pri čemu je ustanovljen najveći negativan uticaj sinteze Fenton katalizatora po ljudsko zdravlje. Najizraženiji negativan uticaj na životnu sredinu ostvaruje sinteza heterogenog Fenton katalizator,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , od čak nekoliko desetina hiljada bodova više u odnosu na druga dva posmatrana sintetička puta u svim kategorijama uticaja.



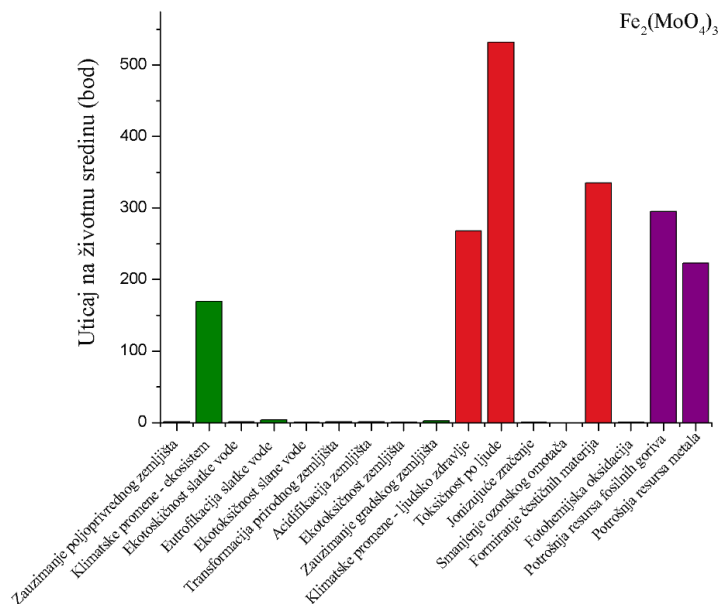
**Slika 79.** Uticaj na životnu sredinu po kategorijama uticaja krajnjeg nivoa:

a)  $\text{FeSO}_4$  katalizatora; b)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  katalizatora; c) nZVI katalizatora

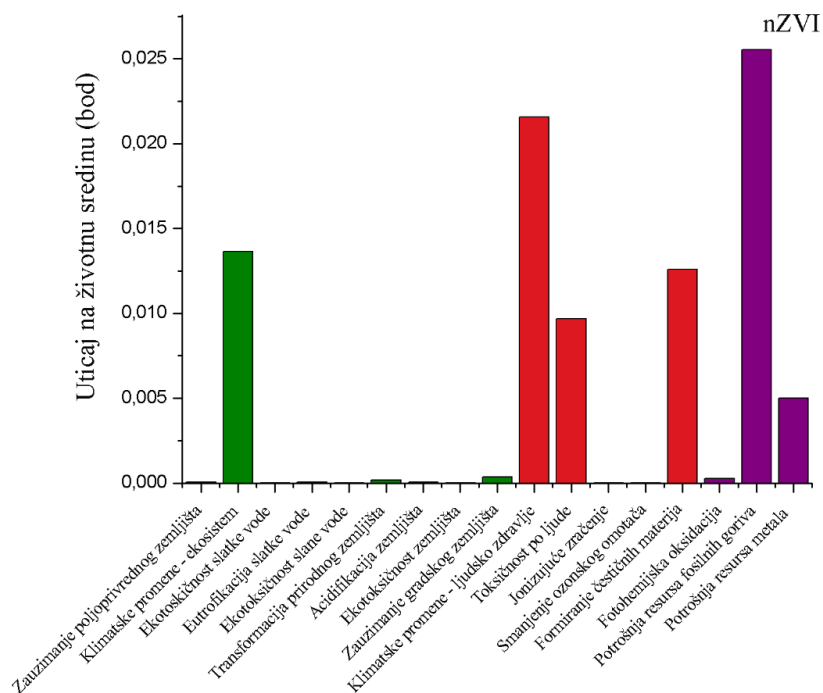
Analizirajući detaljnije doprinose unutar svake kategorije uticaja (slika 80 - 82), zaključuje se da sinteza svih Fenton katalizatora u okviru kategorije uticaja ljudskog zdravlja ostvaruje najveći doprinos putem uticaja na klimatske promene i toksičnosti po ljude. Posmatrajući kategoriju izvora uočava se izražen uticaj na potrošnju resursa fosilnih goriva kod svih Fenton katalizatora, dok je u slučaju kvaliteta ekosistema izražen uticaj na klimatske promene.



Slika 80. Rezultati kategorija uticaja krajnjeg nivoa za  $FeSO_4$  katalizator

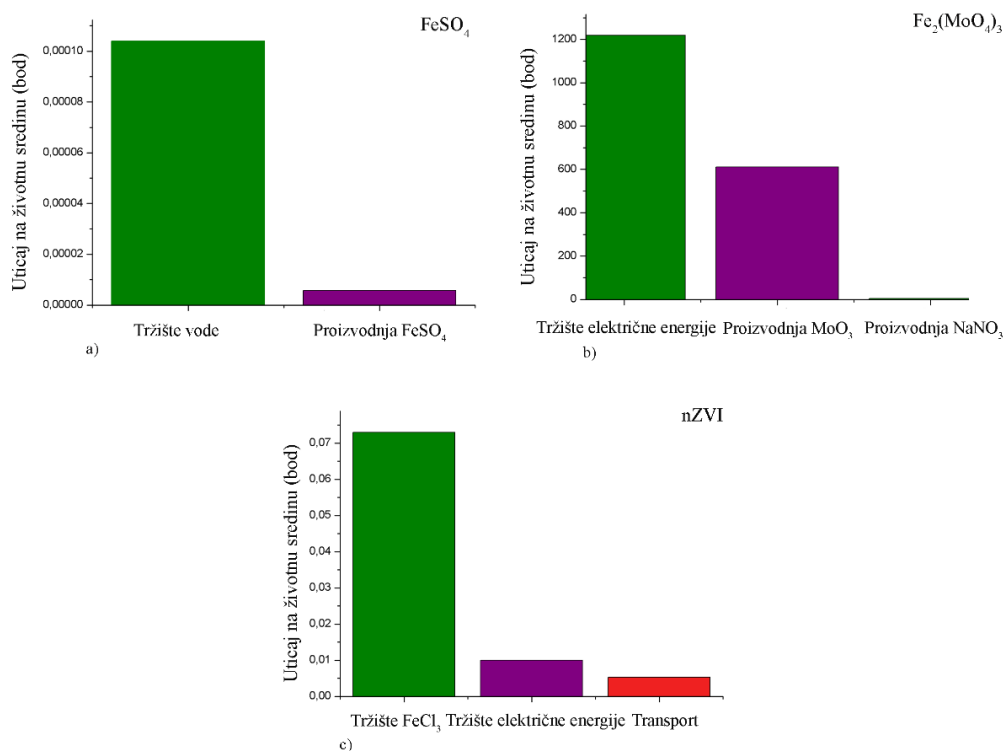


Slika 81. Rezultati kategorija uticaja krajnjeg nivoa za  $Fe_2(MoO_4)_3$  katalizator



Slika 82. Rezultati kategorija uticaja krajnjeg nivoa za nZVI katalizator

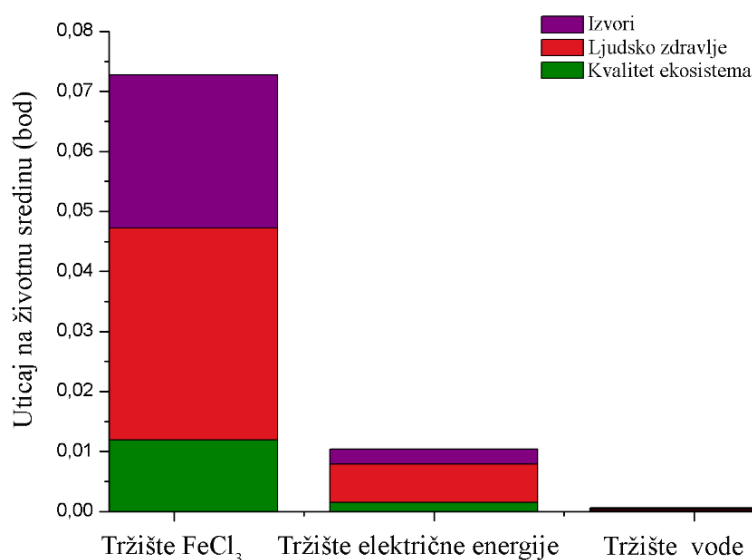
Doprinos različitih procesa u sintezi Fenton katalizatora prikazan je na slici 83. Zapaža se da tržište električne energije figuriše u sintezi  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  i nZVI katalizatora, budući da su u toku sintetičkog puta korišćeni uređaju poput laboratorijske mešalice, sušnice, peći za žarenje i pumpe za filtraciju.



Slika 83. Doprinos odabranih procesa u sintezi: a)  $\text{FeSO}_4$  katalizatora; b)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  katalizatora; c) nZVI katalizatora

Nakon primene LCA zaključuje se da sinteza heterogenog  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  katalizatora ostvaruje negativan uticaj veći za 99% u svim posmatranim kategorijama uticaja u odnosu na druge dve metode sinteze homogenog ( $\text{FeSO}_4$ ) i Fenton-sličnog katalizatora (nZVI). Budući da je primena heterogene Fenton katalize rezultovala najnižim efikasnostima uklanjanja boje pri optimizovanim procesnim uslovima, dalja tumačenja rezultata LCA analize bi trebala da budu usmerena u pravcu poboljšanja sinteze nZVI kao efikasnog i ekološki prihvatljivog Fenton katalizatora.

Životni ciklus „zelene“ sinteze nZVI čestica ostvaruje najveći uticaj na životnu sredinu kroz aspekte samog procesa ekstrakcije: upotrebe gvožđe(III)-hlorida i primene laboratorijskih aparata što rezultuje potrošnjom električne energije (slika 84).



**Slika 84.** Udeo pojedinih aktivnosti u ukupnom uticaju sinteze nZVI katalizatora na životnu sredinu

Manji ukupan uticaj na životnu sredinu bi mogao da se ostvari optimizacijom ekstrakcione faze putem primene alternativne osnovne sirovine za sintezu nanomaterijala, odnosno druge soli gvožđa, ili proizvodnjom električne energije koja se zasniva na primeni obnovljivih izvora energije. Upotreba električne energije sa visokim udelom obnovljivih izvora energije i manjim udelom fosilnih izvora bi dovela do smanjenja uticaja na životnu sredinu i favorizovala primenu Fenton-sličnog katalizatora. Slično istraživanje je objavljeno u radu autora *Martins i dr.* (2017), koji su poredili uticaj sinteze nZVI iz ekstrakta lišća hrasta i nZVI sintetisanog konvencionalnom borhidridnom metodom na životnu sredinu. *Martins i dr.* (2017) su favorizovali „zelenu“ sintezu nZVI čestica kako sa aspekta uticaja na životnu sredinu tako i sa aspekta ekonomske isplativosti celokupnog sintetičkog postupka.

## 5. ZAKLJUČAK

U radu je ispitana mogućnost primene homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa u tretmanu obojenih realnih efluenta grafičke industrije primenom gvožđe(II)-sulfata, gvožđa(III)-molibdata i nano nula valentnog gvožđa, kao efikasnih katalizatora Fenton procesa. Realan efluent obojen cijan, magentom, žutom i crnom bojom uzorkovan je u jednoj od štamparija u Novom Sadu nakon procesa flekso štampe.

Istraživanje je vršeno u četiri faze. U prvoj fazi rada sprovedena je sinteza i karakterizacija heterogenog i Fenton-sličnog katalizatora,  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  i nZVI, u laboratorijskim uslovima. Morfološke i strukturne karakteristike sintetisanih katalizatora su utvrđene putem skenirajuće elektronske mikroskopije praćene rendgenskom spektroskopijom, transmisionom elektronske mikroskopije, rendgenske fluorescentne analize, infracrvene spektroskopije sa Furijevom transformacijom, rendgenske difrakcione analize, putem određivanja raspodele veličine čestica, kao i testa toksičnosti. Na osnovu dobijenih rezultata ustanovljeno je da su sintetisane nZVI čestice sfernog oblika, bez izražene agregacije, prosečne veličine 65 nm, sa prečnikom monomodalnog tipa. Rezultati BET analize ukazuju na specifičnu površinu  $1,45 \text{ m}^2/\text{g}$  i ukupnu zapreminu pora od  $0,008 \text{ cm}^3/\text{g}$ , pri čemu mikropore nisu uočene. Rezultati određivanja mineralnog sastava nanomaterijala su potvrdili izražen udeo gvožđa sa 85% u odnosu na manje zastupljene elemente, poput silicijuma, fosfora, sumpora, nikla i cinka. XRD spektar je ukazao da se tokom sinteze nZVI čestica stvara pretežno amorfan materijal. Evaluacijom toksičnosti na *Vibrio fischeri* bakterijama utvrđeno je da sintetisan nanomaterijal spada u netoksične uzorke. Ispitivanje morfologije  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  katalizatora ukazuje da je sinteza rezultovala formiranjem kristalnih čestica monokliničke strukture, nepravilnog oblika, mikrometarskih dimenzija, sa izraženom heterogenom unutrašnjom strukturom i specifičnom površinom od  $7,5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Rezultati XRD analize ukazuju na formiranje kristalnih  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  čestica, čime je potvrđena uspešnost sinteze heterogenog Fenton katalizatora.

U drugoj fazi rada izvršeno je ispitivanje mogućnosti uklanjanja CMYK boja iz sintetičkog vodenog rastvora grafičkih boja primenom homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa. Dizajn i optimizacija eksperimenata su izvršeni primenom nove statističke metode *definitive screening design*, koja je omogućila izvođenje efikasnih skrining studija u slučaju prisustva numeričkih faktora i značajnu redukciju broja planiranih eksperimenata. Ujedno je ispitan uticaj procesnih parametara: inicijalne koncentracije boje, koncentracije gvožđa, pH vrednosti i koncentracije vodonik-peroksida na efikasnost uklanjanja boje, a u cilju postizanja najvećeg stepena obezbojavanja i mineralizacije ispitivanih uzoraka. Time su identifikovani faktori koji imaju izražen nelinearni uticaj na zavisnu promenljivu, pri čemu je uticaj i kvantifikovan. Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da su svi Fenton procesi optimizovani u uskom opsegu pH 2 - 3, sa maksimalnom efikasnošću obezbojavanja sintetičkih rastvora boja do 88% za cijan i crnu boju, odnosno 97% za magenta i žutu boju. Nešto niža, ali ne i zanemarljiva efikasnost obezbojavanja sintetičkog rastvora boja je ustanovljena u blago kiseloj i neutralnoj sredini pri pH 5 - 7 u svim uzorcima boja primenom homogenog Fenton procesa (69% za cijan, 98% za magentu, 65% za žutu i 63% za crnu boju). Ipak, homogen Fenton proces sproveden pri neutralnoj pH vrednosti odlikuje se generisanjem određene količine mulja, što predstavlja nedostatak ove vrste procesa, jer zahteva dodatni koraka u tretmanu ispitivanih efluenta, kako bi se nastali mulja uklonio. Svi optimizovani procesi su verifikovani u okviru statističkog modela, pri čemu je ustanovljeno da se predložene optimizovane efikasnosti obezbojavanja

uklapaju u 95%-ni interval poverenja, čime je potvrđen odabir odgovarajućeg modela za opis procesa uklanjanja boje primenom Fenton tretmana.

Nakon izvršene optimizacije, realan efluent generisan nakon procesa flekso štampe i obojen CMYK bojama podvrgnut je Fenton tretmanima pri ustanovljenim optimalnim vrednostima procesnih parametara. U tretmanu cijan boje, koja pripada grupi ftalocijanskih boja, najveći potencijal je ostvario Fenton-sličan nZVI katalizator, koji je doprineo uklanjanju boje od 77%. Njega slede heterogen  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  katalizator i homogen  $\text{FeSO}_4$  katalizator, čija je primena omogućila 59%, odnosno 37% efikasnosti obezbojavanja realnog efluenta. Na osnovu izvršene fizičko-hemijske karakterizacije efluenta u svim uzorcima je ustanovljena povećana provodljivost i BPK vrednost nakon primenjenog tretmana, što ukazuje na formiranje brojnih degradacionih produkata i oslobađanje neorganskih jona, koji mogu da ostvare kompeticiju sa Fenton katalizatorima, budući da ispoljavaju ulogu „hvatača“ hidroksil radikala. Time je objašnjena smanjena efikasnost Fenton procesa u tretmanu realnog efluenta u poređenju sa sintetičkim rastvorom grafičke boje. Najveći stepen mineralizacije, određen na osnovu HPK i TOC vrednosti, postignut je primenom nZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa i rezultovao je redukcijom HPK od 78%, odnosno TOC od 67%. Nakon izvršene evaluacije toksičnosti, ustanovljena je smanjena toksičnost u uzorcima cijan boje tretirane  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  i nZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesom, dok je uzorak tretiran  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesom okarakterisan kao visoko toksičan, budući da izaziva inhibiciju *Vibrio fischeri* bakterija od 99%.

U tretmanu magenta, žute i crne boje najveću katalitičku aktivnost je ispoljio  $\text{FeSO}_4$  homogen Fenton katalizator, koji je rezultovao sa 96%, 79% i 68% uklanjanja magenta, žute i crne boje, respektivno. Neznatno niža efikasnost uklanjanja boje je ostvarena primenom nZVI/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa i iznosila je 88% za magenta boju, 78% za žutu boju i 61% za crnu boju. Pri optimalnim uslovima tretmana došlo je do smanjenja TOC i HPK vrednosti, koji su doprineli mineralizaciji boje. Procenat uklanjanja HPK za magenta, žutu i crnu boju je iznosio 71%, 60% i 47%, respektivno, dok je stepen smanjenja TOC iznosio 50%, 79% i 58%, respektivno. Tretirani efluenti žute i crne boje se odlikuju visokom toksičnošću (do 99%), dok je povećanje toksičnosti u slučaju magenta boje ustanovljeno samo primenom  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_2/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa i iznosi 96%.

Efikasnost uklanjanja boje praćena je u vremenu od 180 min, a kinetički modeli prvog i drugog reda, kao i Behnajady - Modirshahla - Ghanbary (BMG) model su korišćeni za analizu kinetike obezbojavanja realnog efluenta. U svim uzorcima ustanovljen je nizak koeficijent korelacije modela prvog i drugog reda, dok je BMG model okarakterisan visokim koeficijentima korelacije, i stoga je usvojen kao najadekvatniji sa aspekta opisa kinetike obezbojavanja realnih efluenta. Najveća inicijalna brzina odigravanja Fenton-sličnog procesa je ustanovljena kod cijan, žute i crne boje, dok je u okviru tretmana magenta boje favorizovan homogen Fenton proces. Najmanja inicijalna brzina reakcije je ustanovljena u slučaju heterogenog Fenton tretmana, što ukazuje na činjenicu da je za efikasno uklanjanje CMYK boja iz realnog efluenta, uz upotrebu  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Fenton katalizatora, potrebno duže vreme odvijanja reakcije u odnosu na homogen i Fenton-sličan proces. Najduže vreme potrebno za postizanje maksimalne efikasnosti obezbojavanja realnog efluenta je iznosilo 120 min i ustanovljeno je u slučaju cijan boje tretirane Fenton-sličnim procesom i crne boje tretirane homogenim Fenton procesom. Obezbojavanja preostalih uzoraka su postignuta u kraćem vremenskom periodu, u intervalu od 60 do 90 min, u zavisnosti od tretiranog uzorka i primenjenog tretmana.



Mehanizam degradacije CMYK boja je razmatran sa aspekta formiranja brojnih intermedijera i degradacionih proizvoda, koji u nekim slučajevima mogu da imaju duži životni vek i da budu toksičniji od samog molekula boje. Kvalitativna gasno-hromatografska/maseno spektrometrijska analiza je korišćena za identifikaciju prirode produkata degradacije tretiranih efluenta, na osnovu čega su predloženi reakcioni mehanizmi degradacije CMYK boja. Ustanovljeno je da je proces degradacije CMYK boja iniciran oksidativnim napadom hidroksil radikala i raskidanjem ftalocijanske, odnosno azo grupe u hromofori molekula boje. Dalje se mehanizam degradacije odvija putem sukcesivnih radikalnih reakcija deaminacije, desulfonacije i hidroksilacije, kao i putem uklanjanja nitrozo grupe, što rezultuje razgradnjom aromatičnih struktura benzenovog i izoindolskog prstena. Mehanizam degradacije boje se dalje odvija do izdvajanja prostijih aromatičnih i alifatičnih jedinjenja, poput alkohola i karboksilnih kiselina, vodeći u idealnom slučaju ka oksidaciji do krajnjih produkata CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i neorganskih soli. Ipak, karboksilni intermedijeri ne podležu daljoj razgradnji, budući da formiraju stabilne komplekse gvožđa i na taj način inhibiraju reakciju sa peroksidom, a time i potpunu mineralizaciju boje. U skladu sa detektovanim degradacionim proizvodima i predloženim mehanizmima degradacije su i apsorpcioni spektri uzoraka realnog efluenta pre i nakon tretmana tretiranih boja. U svim uzorcima su identifikovani karakteristični pikovi koji odgovaraju hromofori boje, a čiji se intenzitet smanjuje nakon sprovedenih tretmana u skladu sa postignutim stepenom mineralizacije.

Na osnovu analiziranih rezultata zaključuje se da su homogen i Fenton-sličan proces ostvarili najveću mogućnost uklanjanja CMYK boja iz realnog efluenta koja je praćena i visokim stepenom mineralizacije. Prednost primene Fenton-sličnog procesa se ogleda u tome što je kiselost nZVI Fenton katalizatora doprinela smanjenju potrošnje hemikalija za podešavanje pH vrednosti u izrazito kiseloj sredini, što predstavlja značajnu prednost pri korišćenju nZVI čestica u Fenton procesu. Nedostatak Fenton tretmana se ogleda u uskom opsegu pH primenljivosti, odnosno optimizovanoj pH vrednosti 2 - 3, koja je nepovoljna sa aspekta ispuštanja izrazito kiselih efluenta u recipijent. Pored toga, efluenti CMYK boja, sa izuzetkom magenta i cijan boje tretirane homogenim i Fenton-sličnom procesom, okarakterisani su kao visoko toksični uzorci, budući da ostvaruju izraženu inhibiciju luminescencije *Vibrio fischeri* bakterija.

Dodatni tretman u vidu adsorpcije na *low-cost* aktivnom uglju sintetisanom iz koštica divlje šljive sproveden je u šaržnim uslovima rada sistema. Adsorpcionom tretmanu su podvrgnuti svi uzorci pri optimizovanoj i neutralnoj pH vrednosti. Prednost primene baznog aktivnog uglja se ogleda u njegovoj sposobnosti povećanja pH vrednosti za nekoliko pH jedinica, što značajno umanjuje troškove sprovođenja kako adsorpcionog, tako i celokupnog tretmana efluenta. Adsorpcioni tretman je rezultovao smanjenjem toksičnosti kod svih tretiranih uzoraka, koji se karakterišu kao nisko do umereno toksični, te je sa ovog aspekta moguće njihovo ispuštanje u recipijent. Ujedno je ustanovljena i povećana mineralizacija uzoraka, kao posledica degradacije jedinjenja koja su inicijalno doprinela povećanoj toksičnosti.

U četvrtoj fazi rada je sprovedena analiza ocenjivanja životnog ciklusa sinteze Fenton katalizatora. Ustanovljeno je da sinteza heterogenog Fenton katalizatora, Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ostvaruje najveće opterećenje životne sredine, koje čini čak 99% udela u odnosu na ukupno opterećenje za sva tri katalizatora. Zabeležen je izražen negativan uticaj na klimatske promene, ljudsko zdravlje, kvalitet ekosistema i prirodne resurse. Budući da je nZVI katalizator favorizovan sa aspekta zaštite životne sredine i iskorišćenja biljnog otpada (opalo lišće hrasta) u sintezi

nanomaterijala, a ujedno ostvaruje zapažene rezultate u pogledu tretmana obojenih grafičkih boja, izvršena je detaljna analiza udela pojedinih aktivnosti u ukupnom uticaju sinteze na životnu sredinu. Rezultati nalažu da najveći negativan uticaj na posmatrane kategorije uticaja (izvore, ljudsko zdravlje i kvalitet ekosistema) ostvaruje tržište  $\text{FeCl}_3$  kao i tržište električne energije. Stoga bi manji ukupan uticaj na životnu sredinu mogao da se postigne optimizacijom ekstrakcione faze uz primenu alternativne soli gvožđa, kao i proizvodnje i korišćenja električne energije koja se zasniva na primeni obnovljivih izvora energije.

Rezultati prikazani u radu su značajni sa aspekta primene ekološki prihvatljivih tretmana obojenih otpadnih voda grafičke industrije. Sprovedena istraživanja su doprinela kako razjašnjenju mehanizama degradacije grafičkih boja tokom Fenton procesa, tako i definisanju faktora sa najizraženijim uticajem na sam tok odvijanja primenjenog tretmana. U svetlu činjenice da je predložen tretman primenljiv u svim drugim tehnikama štampe koje generišu obojene otpadne vode, buduća istraživanja bi trebala da budu usmerena ka ispitivanju mogućnosti tretmana i drugih vrsta grafičkih boja sa fokusom na primenu Fenton procesa u neutralnoj sredini.

## 6. LITERATURA

1. Agarski, B. (2015) Razvoj sistema za inteligentnu višekriterijumsku procenu opterećenja životne sredine ocenjivanja životnog ciklusa proizvoda i procesa, Doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu.
2. Agarski, B., Nikolić, V., Kamberović, Z., Anđić, Z., Kosec, B., Budak, I. (2017) Comparative life cycle assessment of Ni-based catalyst synthesis processes. *Journal of Cleaner Production* 162, 7-15.
3. Agarwal, S., Tyagi, I., Gupta, V., Dastkhooon, M., Ghaedi, M., Yousefi, F., Asafaram, A. (2016) Ultrasound-assisted adsorption of Sunset Yellow CFC dye onto Cu doped ZnS nanoparticles loaded on activated carbon using response surface methodology based on central composite design. *Journal of Molecular Liquids* 219, 332-340.
4. Agarwal, S., Rani, A. (2017) Adsorption of resorcinol from aqueous solution onto CTAB/NaOH/flyash composites: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5(1), 526-538.
5. Andrade, L., Miguez, C., Gomez, M., Bugallo, P. (2012) Management strategy for hazardous waste from atomised SME: application to the printing industry. *Journal of Cleaner Production* 35, 214-229.
6. Aneggi, E., Trovarelli, A., Goi, D. (2017) Degradation of phenol in wastewaters via heterogeneous Fenton-like Ag/CeO<sub>2</sub> catalyst. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5, 1159-1165.
7. Anitha, T., Kumar, P., Kumar, K. (2016) Synthesis of nano-sized chitosan blended polyvinyl alcohol for the removal of Eosin Yellow dye from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering* 13, 127-136.
8. Anotai, J., Wasukran, N., Boonrattanak, N. (2018) Heterogeneous fluidized-bed Fenton process: Factors affecting iron removal and tertiary treatment application. *Chemical Engineering Journal* 352, 247-254.
9. Araujo, J., Oliveira, J., Silva, H. (2014) The importance of the use phase on the LCA of environmentally friendly solutions for asphalt road pavements. *Transportation Research Part D* 32, 97-110.
10. Ataefard, M., Sharif, S. (2014) Antibacterial flexographic ink containing silver nanoparticles. *Progress in Organic Coatings* 77, 118-123.
11. Awad, H., Alalam, M., El-Etriby, H. (2019) Environmental and cost life cycle assessment of different alternatives for improvement of wastewater treatment plants in developing countries. *Science of the Total Environment* 660, 57-68.
12. Babuponnusami, A., Muthukumar, K. (2014) Review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, 557-572.
13. Baddouh, A., Bessegato, G., Rguiti, M., Ibrahim, B. (2018) Electrochemical decolorization of Rodamine B dye: Influence of anode material, chloride concentration and current density. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 2041-2047.
14. Bai, L., Hu, C., Liu, H., Qu, J. (2019) Selective adsorption of fluoride from drinking water using NiAl-layered metal oxide film electrode. *Journal of Colloid and Interface Science* 539, 146-151.
15. Bakole, P., Adekunle, A., Govindwar, S. (2018) Enhanced decolorization and biodegradation of Acid Red 88 dye by newly isolated fungus, *Achaetomiumstrumarium*. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 1589-1600.
16. Balachandramohan, J., Sivasankar, T. (2018) Ultrasound assisted synthesis of guar gum-zero valent iron nanocomposites as a novel catalyst for the treatment of pollutants. *Carbohydrate Polymers* 199, 41-50.

17. Balea, A., Monte, M., de la Fuente, E., Neggro, C., Blanco, A. (2017) Application of cellulose nanofibers to remove water-based flexographic inks from wastewaters. *Journal of Environmental Management* 236, 727-745.
18. Bao, T., Jin, J., Damtie, M., Wu, K., Yu, Z., Wang, L., Chen, J., Zhang, Y., Frost, R. (2019) Green synthesis and application of nanoscale zero-valent iron/rectorite composite material for P-chlorophenol degradation via heterogeneous Fenton reaction. *Journal of Saudi Chemical Society* In Press, doi:10.1016/j.jscs.2019.02.001
19. Bautista, P., Mohedano, A., Casas, J., Zazo, J., Rodriguez, J. (2010) Oxidation of cosmetic wastewaters with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> using a Fe/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Water Science and Technology* 61, 1631-1636.
20. Bautista, L., Molina, L., Niemro, S., Garcia, J., Lopez, J., Vilchez, A. (2017) Chapter Eight - Coatings and Inks for Food Packaging Including nanomaterials. *Emerging Nanotechnologies in Food Science Micro and Nano Technologies* 149-173.
21. Behnajady, M., Modirshahla, N., Ghanbary, F. (2007) A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials* 148, 98-102.
22. Belalcazar-Saldarriaga, A., Prato-Garcia, D., Vasquez-Medrano, R. (2018) Photo-Fenton processes in raceway reactors: technical, economic, and environmental implications during treatment of colored wastewaters. *Journal of Cleaner Production* 182, 818-829.
23. Bello, M., Abdul, A., Asghar, R. (2019) A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection* 126, 119-140.
24. Beluci, N., Mateus, G., Miyashiro C., Homem N., Gomes, R., Fagundes-Klen, M., Bergamasco, R., Vieir, A. (2019) Hybrid treatment of coagulation/flocculation process followed by ultrafiltration in TiO<sub>2</sub>-modified membranes to improve the removal of reactive black 5 dye. *Science of The Total Environment* 664, 222-229.
25. Benkhaya, S., Achiou, B., Ouammou, M., Bennazha, J., Younssi, S., M'rabet, S., El Harfia, A. (2019) Preparation of low-cost composite membrane made of polysulfone/polyetherimide ultrafiltration layer and ceramic pozzolan support for dyes removal. *Materials Today Communications* 19, 212-219.
26. Bensalah, N., Dbirab, S., Bedouib, A. (2019) Mechanistic and kinetic studies of the degradation of diethyl phthalate (DEP) by homogeneous and heterogeneous Fenton oxidation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* 11, 100224.
27. Bethi, B., Manasa, V., Srinija, K., Sonawane, S. (2018) Intensification of Rhodamine-B dye removal using hydrodynamic cavitation coupled with hydrogel adsorption. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* 134, 51-57.
28. Bojić, D. (2016) Razvoj i primena eko-sorbenata na bazi modifikovane ligno-celulozne biomase, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Leskovac, Univerzitet u Nišu.
29. Bokare, A., Choi, W. (2014) Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous Materials* 275, 121-135.
30. Borrás, N., Oliver, R., Arias, C., Brillas, E. (2010) Degradation of atrazine by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *Journal of Physical Chemistry A* 114, 6613-6621.
31. Bose, R., Dey, S., Saha, S., Ghosh, C., Chaudhuri, M. (2016) Enhanced removal of dissolved aniline from water under combined system of nano zero-valent iron and *Pseudomonas putida*. *Sustainable Water Resources Management* 2(2), 143-159.
32. Boudechiche, N., Fares, M., Ouyahia, S., Yazid, H., Trari, M., Sadaoui, Z. (2019) Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from *Ziziphus lotus* stones. *Microchemical Journal* 146, 1010-1018.
33. Bousquin, J., Esterman, M., Rothenberg, S. (2012) Life cycle assessment in the print industry. *Journal of Industrial Ecology* 16, 195-205.

34. Brindha, R., Muthuselvam, P., Senthilkumar, S., Rajaguru, P. (2018) Fe<sub>0</sub> catalyzed photo-Fenton process to detoxify the biodegraded products of azo dye Mordant Yellow 10. *Chemosphere* 201, 77-95.
35. Bruguera-Casamada, C., Araujo, R., Brillas, E., Sires I. (2019) Advantages of electro-Fenton over electrocoagulation for disinfection of dairy wastewater. *Chemical Engineering Journal In Press*, doi:10.1016/j.cej.2018.09.136
36. Bulgariu, L., Escudero, L., Bello, O., Iqbal, M., Nisar, J., Adegoke, K., Alakhras, F., Kornaros, M., Anastopoulos, I. (2019) The utilization of leaf-based adsorbents for dyes removal: A review. *Journal of Molecular Liquids* 276, 728-747.
37. Buntić, A. (2017) Primena agroindustrijskog otpada za izdvajanje katjonskih boja i bioloških molekula iz vodenog rastvora procesom biosorpcije, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
38. Callery, O., Healy, M., Rognard, F., Barthelemy, L., Brennan, R. (2016) Evaluating the long-term performance of low-cost adsorbents using small-scale adsorption column experiments. *Water Research* 101, 429-440.
39. Cardoso, V., Rittmeyer, T., Correa, R., Breda, G., Almeida, R., Simoes, G., de Franca, B., de Azevedo, P., Forero, J. (2019) Photoactive cotton fabric: synthesis, characterization and antibacterial evaluation of anthraquinone-based dyes linked to cellulose. *Dyes and Pigments* 161, 16-23.
40. Carpenter, A., de Lannoy, C., Wiesner, M. (2015) Cellulose nanomaterials in water treatment technologies. *Environmental Science and Technology* 49, 5277-5287.
41. Carvalho, N., Carvalho, M. (2017) Dye degradation by green heterogeneous Fenton catalysts prepared in presence of *Camellia sinensis*. *Journal of Environmental Management* 187, 82-88.
42. Cetinkaya, S., Morcali, M., Akarsu, S., Ziba, C., Dolaz, M. (2018) Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater. *Sustainable Environmental Research* 28, 165-170.
43. Changotra, R., Rajput, H., Dhir, A. (2019) Treatment of real pharmaceutical wastewater using combined approach of Fenton applications and aerobic biological treatment. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 376, 175-184.
44. Chatzisyneon, E., Foteinis, S., Mantzavinos, D., Tsoutsos, T. (2013) Life cycle assessment of advanced oxidation processes for olive mill wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production* 54, 229-234.
45. Chen, X., Ji, D., Wang, X., Zang, L. (2017) Review on nano zerovalent iron (nZVI): from modification to environmental applications. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science* 51, 012004.
46. Chen, Y., Feng, L., Li, H., Wang, Y., Chen, G., Zhang, Q. (2018a) Biodegradation and detoxification of Direct Black G textile dye by a newly isolated thermophilic microflora. *Bioresource Technology* 250, 650-657.
47. Chen, X., Xu, R., Xu, Y., Hu, H., Pan, S., Pan, H. (2018b) Natural adsorbent based on sawdust for removing impurities in waste lubricants. *Journal of Hazardous Materials* 350, 38-45.
48. Cheng, M., Liu, Y., Huang, D., Lai, C., Zeng, G., Huang, J., Liu, Z., Zhang, C., Zhou, C., Qin, L., Xiong, W., Yi, H., Yang, Y. (2019) Prussian blue analogue derived magnetic Cu-Fe oxide as a recyclable photo-Fenton catalyst for the efficient removal of sulfamethazine at near neutral pH values. *Chemical Engineering Journal* 362, 865-876.
49. Clarizia, L., Russo, D., Di Somma, I., Marotta, R., Andreozzi, R. (2017) Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review. *Applied Catalysis B: Environmental* 209, 358-371.
50. Collivignarelli, M., Bertanza, G., Sordi, M., Pedrazzani, R. (2015) High-strength wastewater treatment in a pure oxygen thermophilic process: 11-year operation and monitoring of different plant configurations. *Water Science & Technology* 71, 588-596.

51. Collivignarelli, M., Pedrazzani, R., Sorlini, S., Abba, A., Bertanza, G. (2017) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> based oxidation processes for the treatment of real high strength aqueous wastes. *Sustainability* 9(2), 244-258.
52. Collivignarelli, M., Abba, A., Miino, M., Damiani, S. (2019) Treatments for color removal from wastewater: State of the art. *Journal of Environmental Management* 236, 727-745.
53. Dai, L., Zhu, W., He, L., Tan, F., Zhu, N., Zhou, Q., He, M., Hu, G. (2018) Calcium-rich biochar from crab shell: An unexpected super adsorbent for dye removal. *Bioresource Technology* 267, 510-516.
54. Davarnejad, R., Azizi, J. (2016) Alcoholic wastewater treatment using electro-Fenton technique modified by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 2342-2349.
55. Dawson, T. (2018) The development of the printing industry: workers' and employers' organisation. Gender, class and power. Palgrave Macmillan, London.
56. De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M. (2016) Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustainable Materials and Technologies* 9, 10-40.
57. Dedijer, S. (2012) Razvoj modela procesne analize parametara izrade flekso štamparske forme, Doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu.
58. Dehghani, M., Shahsavani, E., Farzadkia, M., Samaei, M. (2014) Optimizing photo-Fenton like process for the removal of diesel fuel from the aqueous phase. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 12, 1-17.
59. Demirezen, D., Yildiz, Y., Yilmaz, D. (2019) Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. *Environmental Nanotechnology. Monitoring and Management* 11, 100219.
60. Devi, G., Kumar, G., Reddy, M., Munikrishnappa, C. (2009) Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced Fenton process using zero valent metallic iron: influence of various reaction parameters and its degradation mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 164(2-3), 459-467.
61. Dhakal, P., Kuzyk, M. (2016) Molecular structure and reversible photodegradation in anthraquinone dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 328, 66-76.
62. Diao, Z., Xu, X., Jiang, D., Li, G., Liu, J., Kong, L., Zuo, L. (2017) Enhanced catalytic degradation of ciprofloxacin with FeS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> microspheres as heterogeneous Fenton catalyst: kinetics, reaction pathways and mechanism. *Journal of Hazardous Materials* 327, 108-115.
63. Dojčinović, B. (2011) Primena reaktora na bazi dielektričnog barijernog pražnjenja za dekolozaciju reaktivnih tekstilnih boja, Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu .
64. Donadelli, J., Carlos, L., Arques, A., Einschlag, F. (2018) Kinetic and mechanistic analysis of azo dyes decolorization by ZVI-assisted Fenton systems: pH-dependent shift in the contributions of reductive and oxidative transformation pathways. *Applied Catalysis B: Environmental* 231, 51-61.
65. Dorraji, S., Mirmohseni, A., Carraro, M., Gross, M., Simone, S., Tasselli, F., Figoli, A. (2015) Fenton-like catalytic activity of wet-spun chitosan hollow fibers loaded with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Batch and continuous flow investigations. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 398, 353-357.
66. Doumic, L., Haure, P., Cassanello, M., Ayude, M. (2013) Mineralization and efficiency in the homogeneous Fenton Orange G oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 142-143, 214- 221.
67. Du, J., Guo, W., Li, X., Li, Q., Wang, B., Huang, Y., Ren, N. (2017) Degradation of sulfamethoxazole by a heterogeneous Fenton-like system with microscale zero-valent

- iron: kinetics, effect factors, and pathways. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 81, 232-238.
68. Du, C., Dias, L., Freire, F. (2019) Robust multi-criteria weighting in comparative LCA and S-LCA: A case study of sugarcane production in Brazil. *Journal of Cleaner Production* 218, 708-717.
69. Duan, X. (2018) Application of modified electrocoagulation for efficient color removal from synthetic Methylene blue wastewater. *International Journal of Electrochemical Science* 13, 5575-5588.
70. Dunn, T. (2015) 26: Inks. *Flexible Packaging* 219-225.
71. Dutta, S., Saha, R., Kalita, H., Bezbaruah, A. (2016) Rapid reductive degradation of azo and anthraquinone dyes by nanoscale zero-valent iron. *Environmental Technology and Innovation* 5, 176-187.
72. Đorđević, S., Dražić, V. (2010) Fizička hemija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
73. El Haddad, M., Regti, A., Laamari, R., Mamouni, R., Saffaj, N. (2014) Use of Fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions. *Journal of Materials and Environmental Science* 5, 667-674.
74. Elshafei, G., Yehia, F., Dimitry, O., Badawi, A., Eshaq, G. (2014) Ultrasonic assisted-Fenton-like degradation of nitrobenzene at neutral pH using nanosized oxides of Fe and Cu. *Ultrasonics Sonochemistry* 21, 1358-1365.
75. EPA (2006). Life cycle assessment: principles and practice. U.S. Environmental Protection Agency, EPA dokument: EPA/600/R06/060. <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPURL.cgi?Dockey=P1000L86.txt>, (datum pristupa 09.06.2019.)
76. Ertugay, N., Acar, F. (2017) Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry* 10, S1158- S1163.
77. Esnouf, A., Heijungs, R., Coste, G., Latrille, E., Steyer, J., Helias, A. (2019) A tool to guide the selection of impact categories for LCA studies by using the representativeness index. *Science of the Total Environment* 658, 768-776.
78. Ezzatahmadi, N., Ayoko, G., Millar, G., Speight, R., Yan, C., Li, J., Li, S., Zhu, J., Xi, Y. (2017) Clay-supported nanoscale zero-valent iron composite materials for the remediation of contaminated aqueous solutions: A review. *Chemical Engineering Journal* 312, 336-350.
79. Fazal, T., Mushtaq, A., Rehman, F., Khan, A., Rashid, N., Farooq, W., Rehman, M., Xu, J. (2018) Bioremediation of textile wastewater and successive biodiesel production using microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, 3107-3126.
80. Fazlzadeh, M., Rahmani, K., Zarei, A., Abdoallahzadeh, H., Nasiri, F., Khosravi, R. (2016) A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (nZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions. *Advanced Powder Technology* 28, 122-130.
81. Felix, C., Ubando, A., Madrazo, C., Sutanto, S., Tran-Nguyen, P., Go, A., Ju, Y. Culaba, A., Chang, J., Chen, W. (2019) Investigation of direct biodiesel production from wet microalgae using definitive screening design. *10<sup>th</sup> International Conference on Applied Energy (ICAE2019)* Hong Kong, China.
82. Fernandes, N., Brito, B., Costa, G., Tavieria, S., Cunha-Filho, M., Oliveira, G., Marreto, R. (2018) Removal of azo dye using Fenton and Fenton-like processes: Evaluation of process factors by Box-Behnken design and ecotoxicity tests. *Chemico-Biological Interactions* 291, 47-54.
83. Ferrero, F. (2015) Dye removal from aqueous solution using coal fly ash for continuous flow adsorption. *Clean Technologies and Environmental Policy* 17(7), 1907-1915.

84. Ferroudj, N., Talbot, D., Michel, A., Davidson, A., Abramson, S. (2017) Increasing the efficiency of magnetic heterogeneous Fenton catalysts with a simple halogen visible lamp. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* 338, 85-95.
85. Fidaledo, M., Lavecchia, R., Petrucci, E., Zuurro, A. (2016) Application of a novel definitive screening design to decolorization of an azo dye on boron-doped diamond electrodes. *International Journal of Environmental Science and Technology* 13, 835-842.
86. Foteinis, S., Monteagudo, J., Duran, A., Chatzisyneon, E. (2018) Environmental sustainability of the solar photo-Fenton process for wastewater treatment and pharmaceuticals mineralization at semi-industrial scale. *Science of the Total Environment* 612, 605-612.
87. Gabbay, R., Kenett, R., Scaffaro, R., Rubinstein, A. (2018) Synchronizing the release rates of salicylate and indomethacin from degradable chitosan hydrogel and its optimization by definitive screening design. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 125, 102-109.
88. Galiano, F., Friha, I., Deowan, S., Hoinkis, J., Xiaoyun, Y., Johnson, D., Mancuso, R., Hilal, N., Gabriele, B., Sayadi, S., Figoli, A. (2018) Novel low-fouling membranes from lab to pilot application in textile wastewater treatment. *Journal of Colloid and Interface Science* 515, 208-220.
89. Gallego-Schmid, A., Tarpani, R. (2019) Life cycle assessment of wastewater treatment in developing countries: A review. *Water Research* 153, 63-79.
90. Gallego-Schmid, A., Tarpani, R., Miralles-Cuevas S., Cabrera-Reina A., Malato S., Azapagic A. (2019) Environmental assessment of solar photo-Fenton processes in combination with nanofiltration for the removal of micro-contaminants from real wastewaters. *Science of the Total Environment* 650, 2210-2220.
91. Gandini, A. (2011) The irruption of polymers from renewable resources on the scene of macromolecular science and technology. *Green Chemistry* 13(5), 1061-1083.
92. Ganiyu, S., Zhou, M., Martinez-Huitle, C. (2018) Heterogeneous electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes: A critical review of fundamental principles and application for water/wastewater treatment. *Applied Catalysis B Environmental* 235, 103-129.
93. Garcia-Rodriguez, O., Banuelos, J., El-Ghenymy, A., Godinez, L., Brillas, E., Rodriguez-Valadez, F. (2016) Use of a carbon felt-iron oxide air-diffusion cathode for the mineralization of Malachite Green dye by heterogeneous electro-Fenton and UVA. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 767, 40-48.
94. Garrido-Ramirez, E., Theng, B., Mora, M. (2010) Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions - a review. *Applied Clay Science* 47(3), 182-192.
95. Ghani, Z., Yusoff, M., Zaman, N., Zamri, M., Andas, J. (2017) Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. *Waste Management* 62, 177-187.
96. Ghose, A., Chinga-Carrasco, G. (2013) Environmental aspects of Norwegian production of pulp fibres and printing paper. *Journal of Cleaner Production* 57, 293-301.
97. Giray, S., Morcali, M., Akarsu, S., Ziba, C., Dolaz, M. (2018) Comparison of classic Fenton with ultrasound Fenton processes on industrial textile wastewater. *Sustainable Environment Research* 28(4), 165-170.
98. Glaze, W., Kang, J., Chapin, D. (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science and Engineering* 9, 335-352.



99. Glaze, W., Kang, J. (1988) Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: laboratory studies. *Journal - American Water Works Association* 80, 57-63.
100. Gogoi, A., Navgire, M., Sarma, K., Gogoi, P. (2017) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CeO<sub>2</sub> metal oxide nanocomposite as a Fenton-like heterogeneous catalyst for degradation of catechol. *Chemical Engineering Journal* 311, 153-162.
101. Gokkus, O., Yildiz, N., Koparal, A., Yildiz, Y. (2018) Evaluation of the effect of oxygen on electro-Fenton treatment performance for real textile wastewater using the Taguchi approach. *International Journal of Environmental Science and Technology* 15, 449-460.
102. Gouda, G., Khattab, K., Abdel-Wahhab, M., El Nor, S., El-Sayed, H., Kholif, S. (2019) Clay minerals as sorbents for mycotoxins in lactating goats' diets: Intake, digestibility, blood chemistry, ruminal fermentation, milk yield and composition, and milk aflatoxin M1 content. *Small Ruminant Research* 175, 15-22.
103. Gu, W., Ying, L., Zhang X. (2013) Printing industry and the environment. *Advanced Materials Research* 663, 759-762.
104. Gu, M., Yin, Q., Wang, Z., He, K., Wu, G. (2018) Color and nitrogen removal from synthetic dye wastewater in an integrated mesophilic hydrolysis/acidification and multiple anoxic/aerobic process. *Chemosphere* 212, 881-889.
105. Guan, X., Sun, Y., Qin, H., Li, J., Lo, I., He, D., Dong, H. (2015) The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: The development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994-2014). *Water research* 75, 224-248.
106. Guo, S., Zhang, G., Guo, Y., Yu, J. (2013) Graphene oxide-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hybrid material as highly efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic contaminants. *Carbon* 60, 437-444.
107. Guo, S., Zhang, G., Wang, J. (2014) Photo-Fenton degradation of Rhodamine B using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kaolin as heterogeneous catalyst: characterization, process optimization and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 433, 1-8.
108. Guo, R., Xie, X., Chen, J. (2015) The degradation of antibiotic amoxicillin in the Fenton-activated sludge combined system. *Environmental Technology* 36, 844-851.
109. Gupta, V., Suhas, A. (2009) Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management* 90(8), 2313-2342.
110. Gutierrez, E., Montana, M., Ferrari, G. (2019) On Piroxicam degradation by homogeneous Fenton's reaction and the influence of iron cations complexation. *Journal of Water Process Engineering* 28, 82-87.
111. Habish, A. (2017) Influence of synthesis parameters on the properties of the composite adsorbents based on sepiolite and nano-zerovalent iron, Doktorska disertacija, Tehnološko-Metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
112. Haddad, M., Regti, A., Laamri, M., Mamouni, R., Sffaj, N. (2014) Use of Fenton reagent as advanced oxidative process for removing textile dyes from aqueous solutions. *Journal of Material and Environmental Science* 5, 667-674.
113. Hadjltaief, H., Costa, P., Beaunier, P., Galvez, M., Galvez, M. (2014) Fe-clay-plate as a heterogeneous catalyst in photo-Fenton oxidation of phenol as probe molecule for water treatment. *Applied Clay Science* 91-92, 46-54.
114. Hao, W., Flynn, W., Alessi, D., Konhauser, K. (2018) Change of the point of zero net proton charge (pH<sub>PZNPC</sub>) of clay minerals with ionic strength. *Chemical Geology* 493, 458-467.
115. Harrache, Z., Abbas, M., Aksil, T., Trari, M. (2019) Thermodynamic and kinetics studies on adsorption of Indigo Carmine from aqueous solution by activated carbon. *Microchemical Journal* 144, 180-189.

116. Hassan, M., El Nemr, A., Madkour, F. (2017) Testing the advanced oxidation processes on the degradation of Direct Blue 86 dye in wastewater. *Egyptian Journal of Aquatic Research* 43(1), 11-19.
117. Hassan, M., Carr, C. (2018) A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents. *Chemosphere* 209, 201-219.
118. Hassan, A., Rahman, M., Chattopadhyay, G., Naidu, R. (2019) Kinetic of the degradation of sulfanilic acid azochromotrop (SPADNS) by Fenton process coupled with ultrasonic irradiation or L-cysteine acceleration. *Environmental Technology & Innovation* 15, 100380.
119. Hassani, A., Karaca, M., Karaca, S., Khataee, A., Acisli, O., Yilmaz, B. (2018) Preparation of magnetite nanoparticles by high-energy planetary ball mill and its application for ciprofloxacin degradation through heterogeneous Fenton process. *Journal of Environmental Management* 211, 53-62.
120. Hasti, D., Abdeltif, A., Hossein, K. (2017) Assessment of phenol removal efficiency by synthesized zero iron nanoparticles and Fe powder using the response surface methodology. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 36(3), 137-146.
121. He, J., Yang, X., Men, B., Wang, D. (2016) Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review. *Journal of Environmental Sciences* 39, 97-109.
122. Heibati, B., Rodriguez-Couto, S., Amrane, A., Rafatullah, M., Hawari, A., Al-Ghouti, M. (2014) Uptake of Reactive Black 5 by pumice and walnut activated carbon: chemistry and adsorption mechanisms. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20(5), 2939-2947.
123. Heleta, M. (2010.) Projektovanje menadžment sistema životne i radne sredine. Univerzitet Singidunum, Beograd.
124. Henderson, A., Demond, A. (2007) Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: a critical review. *Environmental Engineering Science* 24(4), 401-424.
125. Hisaindee, S., Meetani, M., Rauf, M. (2013) Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms. *Trends in Analytical Chemistry* 49, 31-44.
126. Hodaifa, G., Ochando-Pulido, J., Rodriguez-Vives, S., Martinez-Ferez, A. (2013) Optimization of continuous reactor at pilot scale for olive-oil mill wastewater treatment by Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal* 220, 117-124.
127. Holclajtner-Antunović, I. (2012) Opšti kurs fizičke hemije, Zavod za udžbenike, Beograd.
128. Hou, X., Huang, X., Jia, F., Ai, Z., Zhao, J., Zhang, L. (2017) Hydroxylamine promoted goethite surface Fenton degradation of organic pollutants. *Environmental Science and Technology* 51(9), 5118-5126.
129. Hu, S., Wu Y., Yao H., Lu C., Zhang C. (2016) Enhanced Fenton-like removal of nitrobenzene via internal microelectrolysis in nano zerovalent iron/activated carbon composite. *Water Science and Technology* 73 (1), 153-160.
130. Hu, C., Huang, D., Zeng, G., Cheng, M., Gong, X., Wang, R., Xue, W., Hu, Z., Liu, Y. (2018) The combination of Fenton process and phanerochaete chrysosporium for the removal of bisphenol A in river sediments: mechanism related to extracellular enzyme, organic acid and iron. *Chemical Engineering Journal* 338, 432-439.
131. Hua, Y., Wang, W., Huang X., Gu, T., Ding, D., Ling, L., Zhang, W. (2018) Effect of bicarbonate on aging and reactivity of nanoscale zerovalent iron (nZVI) toward uranium removal. *Chemosphere* 201, 603-611.

132. Huang, H. Cao, Z., Li, X., Zhang, L., Liu, X., Zhao, H., Tan, S. (2012) Synthesis and photovoltaic properties of two new unsymmetrical zinc-phthalocyanine dyes. *Synthetic Metals* 162(24), 2316-2321.
133. Huijbregts, M., Steinmann, Z., Elshout, P., Stam, G., Verones, F., Vieira, M. Hollander, A. Zijp, M., van Zelm R. (2016) A harmonized life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level Report I: Characterization. *National Institute for Public Health and the Environment* 1-194.
134. Iboukhoulef, H., Amrane A., Kadi H. (2014) Removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by a Fenton-like system  $H_2O_2/Cu(II)$ -thermodynamic and kinetic modelling. *Desalination Water Treatment* 57(4), 1-6.
135. Ignat, I., Volf, I., Popa, V., (2011) A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables. *Food Chemistry* 126, 1821-1835.
136. Inchaurredo, N., Contreras E., Haure, P. (2014) Catalyst reutilization in phenol homogeneous cupro-Fenton oxidation. *Chemical Engineering Journal* 251, 146-157.
137. Inchaurredo, N., Font, J., Ramos, C., Haure, P. (2016) Natural diatomites: efficient green catalyst for Fenton-like oxidation of Orange II. *Applied Catalysis B Environment* 181, 481-494.
138. ISO 14040 (2006) Environmental management - Life cycle assessment - Principles and framework, International Organisation for Standardisation (ISO). <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:14040:ed2:v1:en>, (datum pristupa 20.06.2019.).
139. ISO 14044 (2006) Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines, International Organisation for Standardisation (ISO). <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:14044:ed1:v1:en>, (datum pristupa 20.06.2019.).
140. Izdebska, J. (2016) Flexographic Printing, Printing on Polymers. *Fundamentals and Applications* 179-197.
141. Jaramillo-Paez, C., Navio, J., Hidalgo, M., Bouziani, A., Azzouzi, M. (2017) Mixed  $\alpha$ - $Fe_2O_3/Bi_2WO_6$  oxides for photoassisted hetero-Fenton degradation of Methyl Orange and Phenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 332, 521-533.
142. Johansson, K., Lundberg, P., Ryberg, R. (2011) A guide to graphic printp. 3<sup>rd</sup> Editon Hoboken New Jersey, John Wiley and Sons Inc.
143. Jones, B., Nachtsheim, C. (2013) Definitive screening designs with added two-level categorical factors. *Journal of Quality Technology* 45, 121-129.
144. Jozwiak, W., Mitros, M., Kaluzna-Czaplinska, J., Tosik, R. (2007) Oxidative decomposition of Acid Brown 159 dye in aqueous solution by  $H_2O_2/Fe^{2+}$  and ozone with GC/MS analysis. *Dyes and Pigments* 74, 9-16.
145. Jung, K., Choi, B., Hwang, M., Jeong, T., Ahn K. (2016) Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue. *Bioresource Technology* 219, 185-195.
146. Kale, R., Kane, P. (2019) Colour removal of phthalocyanine based reactive dye by nanoparticles. *Groundwater for Sustainable Development* 8, 309-318.
147. Kaluđerović, L. (2017) Sorpcija herbicida na neorganski i organski modifikovanom prirodnom montmorionitu iz bogovine, Doktorska disertacija, Rudarsko-geološki fakultet, Univerzitet u Beogradu.
148. Kanakaraju, D., Glass, B., Oelgemoller, M. (2018) Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. *Journal of Environmental Management* 219, 189-207.
149. Kang, Y., Yoon, H., Lee, C., Kim, E., Chang, Y. (2019) Advanced oxidation and adsorptive bubble separation of dyes using  $MnO_2$ -coated  $Fe_3O_4$  nanocomposite. *Water Research* 151, 413-422.

150. Karimifard, S., Moghaddam, M. (2018) Application of response surface methodology in physicochemical removal of dyes from wastewater: A critical review. *Science of the Total Environment* 640-641, 772-797.
151. Karthikeyan, S., Pachamuthu, M., Isaacs, M., Kumar, S., Lee, A., Sekaran, G. (2016) Cu and Fe oxides dispersed on SBA-15: a Fenton type bimetallic catalyst for N. Ndiethyl-p-phenyl diamine degradation. *Applied Catalysis B Environmental* 199, 323-330.
152. Kasperchik, V., Yaskevich, A., Bilydukevich, A. (2012) Wastewater treatment for removal of dyes by coagulation and membrane processes. *Petroleum Chemistry* 52, 545-556.
153. Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S. (2018) Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, 4676-4697.
154. Kecić, V., Kerkez, Đ., Prica, M., Rapajić, S., Leovac Maćerak, A., Bečelić-Tomin, M., Tomašević Pilipović, D. (2017) Optimization of Cyan flexo dye removal by nano zero-valent iron using response surface methodology. *Journal of Graphic Engineering and Design* 8, 35-45.
155. Kecić, V. Kerkez Đ., Prica, M., Lužanin O., Bečelić-Tomin M., Tomašević Pilipović D., Dalamcija B. (2018) Optimization of azo printing dye removal with oak leaves-nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system using statistically designed experiment. *Journal of Cleaner Production* 202, 65-80.
156. Keilueit, M., Kleber, M. (2009) Molecular-level interactions in soils and sediments: the role of aromatic  $\pi$ -systems. *Environmental Science and Technology* 43(10), 3421-3429.
157. Kerkez, Đ. (2014) Potencijal upotrebe piritne izgoretine u tretmanu otpadnih voda i mogućnost njene dalje sanacije primenom imobilizacionih agenasa, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
158. Kerkez, Đ., Tomašević Pilipović, D., Kozma, G., Bečelić-Tomin, M., Prica, M., Rončević, S., Kukovecz, A., Dalmacija, B., Konya, Z. (2014) Three different clay-supported nanoscale zero-valent iron materials for industrial azo dye degradation: A comparative study. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45(5), 2451-2461.
159. Kerkez, Đ., Bečelić-Tomin, M., Tomašević Pilipović, D., Prica, M., Kulić, A., Dalmacija, B., Watson, M. (2017) Usage of green synthesized nZVI for degradation of three different dye molecules. *15. International Conference of Environmental Science and technology, Rhodes: Global Network for Environmental Science and technology (Global-Nest)*, University of Aegean.
160. Khannous, L., Elleuch, A., Fendri, I., Jebahi, N., Khlaf, H., Gharsallah, N. (2016) Treatment of printing wastewater by a combined process of coagulation and biosorption for a possible reuse in agriculture. *Desalination and Water Treatment* 57, 5723-5729.
161. Khodaie, M., Ghasemi, N., Moradi, B., Rahimi, M. (2013) Removal of Methylene Blue from Wastewater by Adsorption onto ZnCl<sub>2</sub> Activated Corn Husk Carbon Equilibrium Studies. *Journal of Chemistry* 1-6.
162. Kilic, M., Apaydin-Varol, A., Putun, S. (2012) Preparation and surface characterization of activated carbons from Euphorbia rigida by chemical activation with ZnCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Applied Surface Science* 261, 247-254.
163. Kipphan, H. (2001) Handbook of print media. New York, Springer Science and Business Media.
164. Kiurski, J. (2010) Registar polutanata grafičke industrije Novog Sada, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu.
165. Kiurski, J., Marić, B., Aksentijević, S., Oros, I., Kecić, V. (2016a) Occupational hazards in printing industry. *International Journal of Environmental Science and Technology* 13, 955-972.
166. Kiurski, J., Oros I., Kecić, V. (2016b) Print and related industry air quality. Chapter 23 in Comprehensive Analytical Chemistry. *The quality of Air* 73, 623-654.

167. Kong, F., Ren, H., Pavlostathis, S., Wang, A., Nan, J., Ren, N. (2018) Enhanced azo dye decolorization and microbial community analysis in a stacked bioelectrochemical system. *Chemical Engineering Journal* 354, 351-362.
168. Konstantinović, V. (2004), Tehnologija grafičke dorade I i II, Zavod za udžbenike, Beograd.
169. Krishnan, A., Sreejalekshmi, K., Baiju R. (2011) Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. *Bioresource Technology* 102, 10239-10247.
170. Krishnan, S., Rawindran, H., Sinnathambi, C., Lim, J. (2017) Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants. *29<sup>th</sup> Symposium of Malaysian Chemical Engineers IOP 2017* doi:10.1088/1757-899X/206/1/012089
171. Kuan, C., Chang, S., Schroeder, S. (2015) Fenton-like oxidation of 4-chlorophenol: homogeneous or heterogeneous. *Industrial Engineering Chemistry Research* 54, 8122-8129.
172. Kumar, K., Mandal, B., Kumar, K., Reddy, P., Sreedhar, B. (2013) Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using terminalia chebula aqueous extract. *Spectrochimica Acta Part A* 102, 128-133.
173. Kusvuran, E., Gulnaz, O., Irmak, S., Osman, M. Yavuz, I., Erbatur, O. (2004) Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 109, 85-93.
174. Lee, C., Liu, S., Juang, L., Wang, C., Lin, K., Lyu, M. (2007) Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater. *Journal of Hazardous Materials* 147 (3), 997-1005.
175. Leili, M., Fazlzadeh, M., Bhatnagar, A. (2018) Green synthesis of nano-zero-valent iron from Nettle and Thyme leaf extracts and their application for the removal of cephalexin antibiotic from aqueous solutions. *Environmental Technology* 39, 1158-1172.
176. Leovac Maćerak, A. (2017) Adsorpciono ponašanje odabranih organskih ksenobiotika na sorbentima relevantnim za tretman voda, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
177. Levy, M. (2017) Life cycle analysis-strengths and limitations of LCA. *Encyclopedia of Sustainable Technologies* 233-236.
178. Li, H., Gong, Y., Huang, Q., Zhang, H. (2013) Degradation of Orange II by UV-assisted advanced Fenton process: response surface approach, degradation pathway, and biodegradability. *Industrial and Engineering Chemical Research* 52, 15560-15567.
179. Li, H., Liu, S., Zaho, J., Feng, N. (2016) Removal of reactive dyes from wastewater assisted with kaolin clay by magnesium hydroxide coagulation process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 494, 222-227.
180. Li, S., Wang, W., Liang, F., Zhang, W. (2017) Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. *Journal of Hazardous Materials* 322 (A), 163-171.
181. Li, X., Chen, S., Angelidaki, I., Zhang, Y. (2018a) Bio-electro-Fenton processes for wastewater treatment: advances and prospects. *Chemical Engineering Journal* 354, 492-506.
182. Li, F., Xia, Q., Gao, Y., Cheng, Q., Ding, L., Yang, B., Tian, Q., Ma, C., Sand, W., Liu, Y. (2018b) Anaerobic biodegradation and decolorization of a refractory acid dye by a forward osmosis membrane bioreactor. *Environmental Science: Water Research and Technology* 4, 272-280.
183. Li, W., Mu, B., Yang, Y. (2019) Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresource Technology* 277, 157-170.
184. Liu T., You H. (2013) Photoassisted Fenton-like degradation of polyacrylamide aqueous solutions using iron oxide/ TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterogeneous catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 109(1), 233-246.

185. Liu, X., Wang, F., Chen, Z., Megharaj, M., Naidu, R. (2013a) Heterogeneous Fenton oxidation of Direct Black G in dye effluent using functional kaolin-supported nanoscale zero iron. *Environmental Science and Pollution Research* 21, 1936-1943.
186. Liu, T., Yang, X., Wang, Z., Yan, X. (2013b) Enhanced chitosan beads-supported FeO-nanoparticles for removal of heavy metals from electroplating wastewater in permeable reactive barriers. *Water Research* 47 (17), 6691-6700.
187. Liu, W., Ai, Z., Cao, M., Zhang, L. (2014) Ferrous ions promoted aerobic simazine degradation with Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires. *Applied Catalysis B: Environmental* 150-151, 1-11.
188. Liu, Y., Zhang, G., Fang, S., Chong, S., Zhu, J. (2016) Degradation of aniline by heterogeneous Fenton's reaction using a Ni-Fe oxalate complex catalyst. *Journal of Environmental Management* 182, 367-373.
189. Liu, Y., Liu, X., Zhao, Y., Dion, Y., Siou, D. (2017a) Aligned  $\alpha$ -FeOOH nanorods anchored on a graphene oxide-carbon nanotubes aerogel can serve as an effective Fenton-like oxidation catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 213, 74-86.
190. Liu, Y., Zhang, G., Chong, S., Zhang, N., Chang, H., Huang, T., Fang, S. (2017b) NiFe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>x</sub> as a heterogeneous Fenton catalyst for removal of methyl orange. *Journal of Environmental Management* 192, 150-155.
191. Liu, Y., Zha, S., Rajarathnam, D., Chen, Z. (2017c) Divalent cations impacting on Fenton-like oxidation of amoxicillin using nZVI as a heterogeneous catalyst. *Separation and Purification Technology* 188, 548-552.
192. Liu, Z., Zhang, L., Dong, F., Dang, J., Wang, K., Wu, D., Zhang, J., Fang, J. (2018) Preparation of ultrasmall goethite nanorods and their application as heterogeneous Fenton reaction catalysts in the degradation of azo dyes. *Applied Nano Materials* 1, 4170-4178.
193. Liu, S., Li, B., Qi, P., Yu, W., Zhao, J. Liu, Y. (2019) Performance of freshly generated magnesium hydroxide (FGMH) for Reactive dye removal. *Colloid and Interface Science Communications* 28, 34-40.
194. Lopez, A., Mascolo, G., Detomaso, A., Lovecchio, G., Villani, G. (2005) Temperature activated degradation (mineralization) of 4-chloro3-methyl phenol by Fenton's reagent. *Chemosphere* 59, 397-403.
195. Lorenz, A., Senne, A., Rhode, J., Kroh, S., Wittenberg, K., Kruger, K., Clement, F., Biro, D. (2015) Evaluation of flexographic printing technology for multi-busbar solar, *Energy Procedia* 67, 126-137.
196. Luković, A. (2016) Razvoj modela za upravljanje tokovima industrijskog otpada zasnovanog na formiranju eko-industrijskih mreža, Doktorska disertacija, Fakultet zaštite na radu u Nišu, Univerzitet u Nišu.
197. Lužanin, O., Gudurić, V., Ristić, I., Muhić, S. (2017) Investigating impact of five build parameters on the maximum flexural force in FDM specimens - a definitive screening design approach. *Rapid Prototyping Journal* 23, 1088-1098.
198. Ma, X., Xia, H. (2009) Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation. *Journal of Hazardous Materials* 162, 386-390.
199. Ma, J., Xu, L., Shen, C., Hu, C., Liu, W., Wen, Y. (2018) Fe-N-graphene wrapped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/pentlandite from microalgae: high Fenton catalytic efficiency from enhanced Fe<sup>3+</sup> reduction. *Environmental Science and Technology* 52, 3608-3614.
200. Machado, S., Pinto, S., Grosso, J., Nouws, H., Albergaria, J., Delerue-Mato C. (2013) Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts. *Science of the Total Environment* 445-446, 1-8.
201. Machado, S., Pacheco J., Nouws H., Albergaria J., Delerue-Mato C. (2015) Characterization of green zero-valent iron nanoparticles produced with tree leaf extracts. *Science of the Total Environment* 533, 76-81.

202. Mackenzie, K., Bleyl, S., Georgi, A., Kopinke, F. (2012) Carbo-Iron - An Fe/AC composite - As alternative to nano-iron for groundwater treatment. *Water Research* 46, 3817-3826.
203. Mahmoodi, N., Taghizadeh, M., Abdi, J., Hayati, B., Shekarchi, A. (2019) Bio-based magnetic metal-organic framework nanocomposite: Ultrasound-assisted synthesis and pollutant (heavy metal and dye removal) from aqueous media. *Applied Surface Science* 48, 288-299.
204. Maliyappa, M., Keshavayya, J., Mallikarjuna, N., Krishna, P., Shivakumara, N., Sandeep, T., Sailaja, K., Nazrulla, M. (2019) Synthesis, characterization, pharmacological and computational studies of 4,5,6,7-tetrahydro-1,3-benzothiazole incorporated azo dyes. *Journal of Molecular Structure* 1179, 630-641.
205. Manna, S., Saha, P., Roy, D., Adhikari, B., Das, P. (2018) Fixed bed column study for water defluoridation using neem oil-phenolic resin treated plant bio-sorbent. *Journal of Environmental Management* 212, 424-432.
206. Martinez-Lopez, S., Abellan, C., Serrano-Martinez, A., Mercader-Ros, M., Cuartero, N., Navarro, P., Perez, S., Gabaldon, J., Gomez-Lopez, V. (2019) Pulsed light for a cleaner dyeing industry: Azo dye degradation by an advanced oxidation process driven by pulsed light. *Journal of Cleaner Production* 217, 757-766.
207. Martins, F., Machado, S., Albergaria, T., Delerue, C. (2017) LCA applied to nano scale zero valent iron synthesis. *International Journal of Life Cycle Assessment* 22, 707-714.
208. Massoudinejad, M., Ghaderpoori, M., Azari, M. (2015) The removal of COD and color from textile industry by chlorine hypochlorite. *International Journal of Advanced Science and Technology* 76, 35-42.
209. Maučec, D., Šuligoj, A., Ristić, A., Dražić, G., Pintar, A., Tušar, N. (2018) Titania versus zinc oxide nanoparticles on mesoporous silica supports as photocatalysts for removal of dyes from wastewater at neutral pH. *Catalysis Today* 310, 32-41.
210. Meetani, M., Hisaindee, S., Abdullah, F., Ashraf, S., Rauf, M. (2010) Liquid chromatography tandem mass spectrometry analysis of photodegradation of a diazo compound: A mechanistic study. *Chemosphere* 80, 422-427.
211. Mello, V., Oliveira, G., Suarez, P. (2013) Turning used frying oil into a new raw material to printing inks. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 24(2), 314-319.
212. Mendez-Arriaga, F., Esplugas, S., Gimenez, J. (2010) Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. *Water Research* 44, 589-595.
213. Mijin, D. (2012) Grafičke boje i lepkovi, Prvo izdanje, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
214. Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., Yerushalmi, L. (2017) Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes - A review. *Chemosphere* 174, 665-688.
215. Mohammed, E., Naugler, C., Far, B. (2015) Chapter 32 - Emerging business intelligence framework for a clinical laboratory through big data analytics. Emerging trends in computational biology, bioinformatics, and systems biology. *Emerging Trends in Computer Science and Applied Computing* 577-602.
216. Mohamed, O., Masood, S., Bhowmik, J. (2017) Investigation on the flexural creep stiffness behavior of PC-ABS material processed by fused deposition modeling using response surface definitive screening design. *The Journal of The Minerals, Metals and Materials Society* 69, 498-505.
217. Moreira, F., Boaventura, R., Brillas, E., Vilar, V. (2017) Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental* 202, 217-261.
218. Moreira, A., Silva, F., Correia, A., Pereira, T., Ferreira, L., de Almeida, F. (2018) Cost reduction and quality improvements in the printing industry. *8<sup>th</sup> International*

- Conference on Flexible Automation and Intelligent Manufacturing (FAIM2018)*, Columbus, USA.
219. Movrin, D. (2017) Optimizacija parametara postprocesiranja u tehnologiji vezivne 3D štampe, Doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu.
  220. Mueller, N., Braun, J., Bruns, J., Černik, M., Rissing, P., Rickerby, D., Nowack, B. (2012) Application of nanoscale zero valent iron (nZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environmental Science and Pollution Research* 19(2), 550-558.
  221. Mukherjee, R., Kumar, A., Sinha, A., Lama, Y., Saha, A. (2016) Review on synthesis, characterization and applications of nano-zero valent iron (nZVI) for environmental remediation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 46(5), 443-466.
  222. Munoz, M., de Pedro, Z., Casas, J., Rodriguez, J. (2015) Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review. *Applied Catalysis B Environmental* 176-177, 249-265.
  223. Nadagouda, M., Castle, A., Murdock, R., Hussain, S., Varma, R. (2010) In vitro biocompatibility of nanoscale zerovalent iron particles (nZVI) synthesized using tea polyphenols. *Green Chemistry* 12, 114-122.
  224. Namgoong, J., Kima, S., Chunga, S., Kim, Y., Kwak, M., Kim, J. (2018) Aryloxy-and chloro-substituted zinc(II) phthalocyanine dyes: synthesis, characterization, and application for reducing the thickness of color filters. *Dyes and Pigments* 154, 128-136.
  225. Natarajan, S., Bajaj, H., Tayade, R. (2018) Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process. *Journal of Environmental Sciences* 65, 201-222.
  226. Nešić, A. (2012) Karakterizacija i primena kompleksa na bazi hitozana i amidovanog pektina za uklanjanje azo boja iz vodenih rastvora, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu.
  227. Nguyen, T., Fu, C., Juang, R. (2016) Effective removal of sulfur dyes from water by biosorption and subsequent immobilized laccase degradation on crosslinked chitosan beads. *Chemical Engineering Journal* 304, 313-324.
  228. Niaounakis, M. (2015) Chapter 14: Inks. *Biopolymers: Processing and Products* 447-458.
  229. Nidheesh, P., Zhou, M., Oturan, M. (2018) An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Chemosphere* 197, 210-227.
  230. Ogata, F., Nagahashi, E., Kobayashi, Y., Nakamura, T., Kawasaki, N. (2018) Simultaneous removal of dye and chemical oxygen demand from aqueous solution by combination treatment with ozone and carbonaceous material produced from waste biomass. *E-Journal of Surface Science and Nanotechnology* 16, 229-235.
  231. Oldfield, T., White, E., Holden, N. (2018) The implications of stakeholder perspective for LCA of wasted food and green waste. *Journal of Cleaner Production* 170, 1554-1564.
  232. Olmos, C., Vaca, A., Rosero, G., Penaherrera, A., Perez, C., de Sa Carneiro, I., Vizuete, K., Arroyo, C., Debut, A., Perez M., Cumbal, L., Lerner, B. (2019) Epoxy resin mold and PDMS microfluidic devices through photopolymer flexographic printing plate. *Sensors and Actuators: B. Chemical* 288, 742-748.
  233. Opher, T., Friedler E. (2016) Comparative LCA of decentralized wastewater treatment alternatives for non-potable urban reuse. *Journal of Environmental Management* 182, 464-476.
  234. Oturan, M., Aaron, J. (2014) Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44, 2577-2641.
  235. Oussalah, A., Boukerroui, A., Aichour, A., Djellouli, B. (2019) Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: adsorption



- and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules* 124, 854-862.
236. Pagano, M., Volpe, A., Lopez, A., Mascolo, G., Ciannarella, R. (2011) Degradation of chlorobenzene by Fenton-like processes using zerovalent iron in the presence of  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ . *Environmental Technology* 32(2), 155-165.
237. Pal, P., Pal, A. (2019) Treatment of real wastewater: Kinetic and thermodynamic aspects of cadmium adsorption onto surfactant-modified chitosan beads. *International Journal of Biological Macromolecules* 1092-1100.
238. Pap, S. (2017) Novi adsorpcioni medijumi za separaciju neorganskih polutanata otpadnih voda bazirani na termohemijskoj konverziji biomase, Doktorska disertacija, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu.
239. Pap, S., Knudsen, T., Radonić, J., Maletić, S., Igić, S., Turk Sekulić, M. (2017) Utilization of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated. *Journal of Cleaner Production* 162, 958-972.
240. Pap, S., Bežanović, V., Radonić, J., Babić, A., Sarić, S., Adamović, D., Turk Sekulić M. (2018) Synthesis of highly-efficient functionalized biochars from fruit industry waste biomass for the removal of chromium and lead. *Journal of Molecular Liquids* 268, 315-325.
241. Park, J., Wang J., Xiao R., Tafti N., Delaune R., Seo D. (2018) Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst. *Bioresource Technology* 249, 368-376.
242. Paunović, O., Pap, S., Maletić, S., Taggart, M., Bosković, N., Turk-Sekulić M. (2019) Ionisable emerging pharmaceutical adsorption onto microwave functionalised biochar derived from novel lignocellulosic waste biomass. *Journal of Colloid and Interface Science* 547, 350-360.
243. Pavithra, K., Kumar, P., Jaikumar V., Rajan, P. (2019) Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 75, 1-19.
244. Pekarovicova, A., Husovska, V. (2016) Printing ink formulations. *Printing on Polymers* 41-52.
245. Peralta-Hernandez, J., Vijay, S., Rodriguez-Narvaez, O., Pacheco-Alvarez, M. (2018) Photo and solar Fenton processes for wastewater treatment. *Electrochemical Water and Wastewater Treatment* 223-237.
246. Pereira, A., Reis M., Leca, J., Rodrigues, P., Marques, J. (2018) Definitive screening designs and latent variable modelling for the optimization of solid phase microextraction (SPME): Case study - Quantification of volatile fatty acids in wines. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 179, 73-81.
247. Perez, J., Llanos, J., Saez, C., Lopez, C., Canizares, P., Rodrigo, M. (2017) Treatment of real effluents from the pharmaceutical industry: A comparison between Fenton oxidation and conductive-diamond electro-oxidation. *Journal of Environmental Management* 195, 216-223.
248. Perez-Calderon, J., Santos, M., Zaritzky, N. (2018) Reactive RED 195 dye removal using chitosan coacervated particles as bio-sorbent: Analysis of kinetics, equilibrium and adsorption mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(5), 6749-6760.
249. Phenrat, T., Le, T., Naknakorn, B., Lowry, G. (2019) Chapter 3 - Chemical reduction and oxidation of organic contaminants by nanoscale zerovalent. *Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration*, 97-155.
250. Phillips, D., Van Nooten, T., Bastiaens, L., Russell, M., Dickson, K., Plant, S., Ahad, J., Newton, T., Elliot, T., Kalin, R. (2010) Ten year performance evaluation of a field-scale

- zero-valent iron permeable reactive barrier installed to remediate trichloroethene contaminated groundwater. *Environmental Science and Technology* 44 (10) 3861-3869.
251. Pieragostini, C., Mussati, M., Aguirre, P. (2012) On process optimization considering LCA methodology. *Journal of Environmental Management* 96, 43-54.
252. Pirsahab, M., Moradi, S., Shahlai, M., Wang, X., Farhadian, N. (2019) A new composite of nano zero-valent iron encapsulated in carbon dots for oxidative removal of bio-refractory antibiotics from water. *Journal of Cleaner Production* 209, 1523-1532.
253. Piterelli, L., Ippolito, M., Ferro, S., Dovi, V., Vocciante, M. (2019) Removal of Mn and As from drinking water by red mud and pyrolusite. *Journal of Environmental Management* 237, 526-533.
254. Pliego, G., Zazo, J., Garcia-Munoz, P., Munoz, M., Casas, J., Rodriguez J. (2015) Trends in the intensification of the Fenton process for wastewater treatment - an overview. *Critical Review of Environmental Science and Technology* 45, 2611-2692.
255. Poguberović, S. (2016) Uklanjanje metala iz vode primenom stabilisanog i „zelenom“ sintezom produkovanog nano gvožđa (0), Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
256. Poguberović, S., Krčmar, D., Maletić, S., Konyab, Z., Tomašević Pilipović, D., Kerkez, Đ., Rončević S. (2016) Removal of As(III) and Cr(VI) from aqueous solutions using „green“ zero-valent iron nanoparticles produced by oak, mulberry and cherry leaf extracts. *Ecological Engineering* 90, 42-49.
257. Ponnusami, B., Muthukumar, K. (2012) Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. *Separation and Purification Technology* 98, 130-135.
258. Popuri, A., Mandapati, R., Pagala, B., Guttikonda, P. (2016) Color removal from dye wastewater using adsorption. *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research* 39, 115-118.
259. Poza-Nogueiras, V., Rosales, E., Pazos, M., Sanroman, M. (2018) Current advances and trends in electro-Fenton process using heterogeneous catalysts - A review. *Chemosphere* 201, 399-416.
260. Prica, M., Adamović, S. (2017) Grafički materijali, Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu.
261. Putanov, P. (1982) Osnovi fizičke hemije II, Reprint pogon Novosadskog Univerziteta, Novi Sad.
262. Pyrzynska, K. (2019) Removal of cadmium from wastewaters with low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(1) 102795.
263. Qin, J., Lin, C., Almeyedh, H., Albader, M., (2019) Decomposition of long-chain petroleum hydrocarbons by Fenton-like processes: effects of ferrous iron source, salinity and temperature. *Ecotoxicology Environment Safety* 169, 764-769.
264. Qiu, G., Song, Y-H., Zeng, P., Duan, L., Xiao, S. (2013) Characterization of bacterial communities in hybrid upflow anaerobic sludge blanket (UASB)–membrane bioreactor (MBR) process for berberine antibiotic wastewater treatment. *Bioresource Technology* 142, 52-62.
265. Qiu, J., Xiao, J., Tang, B., Ju, B., Zhang, S. (2019) Facile synthesis of novel disperse azo dyes with aromatic hydroxyl group. *Dyes and Pigments* 160, 524-529.
266. Radermacher, K. (2016) Environmental and safety issues of polymers and polymeric material in the printing industry. *Printing on Polymers* 397-415.
267. Rajabi, H., Arjmand, H., Hoseini, S., Nasrabadi, H. (2015) Surface modified magnetic nanoparticles as efficient and green sorbents: synthesis, characterization, and application for the removal of anionic dye. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 394, 7-13.
268. Raman, C., Kanmani, S. (2016) Textile dye degradation using nano zero valent iron: A review. *Journal of Environmental Management* 117, 341-355.

269. Rashad, M., Ibrahim, A., Rayan, D., Sanad, M., Helmy, I. (2017) Photo-Fenton-like degradation of Rhodamine B dye from waste water using iron molybdate catalyst under visible light irradiation. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management* 8, 175-186.
270. Ratnayake, S., Ratnayake, A., Schild, D., Maczka, E., Jartych, E., Luetzenkirchen J., Kosmulski, M., Weerasooriya, R. (2017) Chemical reduction of nitrate by zerovalent iron nanoparticles adsorbed radiation-grafted copolymer matrix. *Nukleonika* 62(4), 269-275.
271. Ribas, D., Peškova, K., Jubany, I., Parma, P., Černik, M., Benito, J.A., Marti, V. (2019) High reactive nano zero-valent iron produced via wet milling through abrasion by alumina. *Chemical Engineering Journal* 366, 235-245.
272. Robias, R. (2015) Green ink in all colors - Printing ink from renewable resources. *Progress in Organic Coatings* 78, 287-292.
273. Roca, B. (2017) Application of iron-based nanostructures to contaminant remediation, Doktorska disertacija, Universidad de Alicante.
274. Rodrigues, C., Madeira, L., Boaventura, R. (2013) Treatment of textile dye wastewaters using ferrous sulphate in a chemical coagulation/flocculation process. *Environmental Technology* 34, 719-729.
275. Rodriguez, R., Espada, J., Pariente, M., Melero, J., Martinez, F., Molina R. (2016) Comparative life cycle assessment (LCA) study of heterogeneous and homogenous Fenton processes for the treatment of pharmaceutical wastewater. *Journal of Cleaner Production* 124, 21-29.
276. Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K., Llewellyn, P., Maurin, G. (2014) Adsorption by powders and porous solids principles, methodology and applications (2<sup>nd</sup> edition), Academic Press, Oxford.
277. Sabeen, A., Noor, Z., Ngadi, N., Almuraisy, S., Raheem, A. (2018) Quantification of environmental impacts of domestic wastewater treatment using life cycle assessment: A review. *Journal of Cleaner Production* 190, 221-233.
278. Salari, M., Rakhshandehroo, G., Nikoo, M. (2018) Degradation of ciprofloxacin antibiotic by Homogeneous Fenton oxidation: Hybrid AHP-PROMETHEE method, optimization, biodegradability improvement and identification of oxidized byproducts. *Chemosphere* 206, 157-167.
279. Saleh, R., Taufik, A. (2019) Degradation of methylene blue and congo-red dyes using Fenton, photo-Fenton, sono-Fenton, and sonophoto-Fenton methods in the presence of iron (II, III) oxide/zinc oxide/graphene (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO/graphene) composites. *Separation and Purification Technology* 210, 563-573.
280. Salem, I., El-Ghamry, H., El-Ghobashy, M. (2014) Catalytic decolorization of Acid blue 29 dye by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a heterogeneous catalyst. *Journal of Basic and Applied Sciences* 3, 186-192.
281. Sandić, Z. (2016) Ispitivanje uklanjanja odabranih tekstilnih boja i teških metala iz otpadnih voda pomoću amino-funkcionalizovanih makroporoznih polimera na bazi glicidilmetakrilata, Doktorska disertacija, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu.
282. Saruchi, S., Kumar, V. (2019) Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb<sup>+2</sup> ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger. *Arabian Journal of Chemistry* 12, 316-329.
283. Sarvajith, M., Reddy, K., Nancharaiyah, Y. (2018) Textile dye biodecolourization and ammonium removal over nitrite in aerobic granular sludge sequencing batch reactors. *Journal of Hazardous Materials* 342, 536-543.
284. Scaglioni, P., Badiale-Furlong, E. (2016) Rice husk as an adsorbent: A new analytical approach to determine aflatoxins in milk. *Talanta* 152, 423-431.
285. Seevakan, K., Manikamdan, A., Devendran, P., Antony, A., Alagesan, T. (2016) One-pot synthesis and characterization studies of iron molybdenum mixed metal oxide

- (Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) nano-photocatalysts. *Advanced Science, Engineering and Medicine* 8, 1-7.
286. Sharma, A., Ahmad, J., Flora, S. (2018) Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environmental Research* 167, 223-233.
287. Shi, J., Ai, Z., Zhang, L. (2014) Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> core-shell nanowires enhanced Fenton oxidation by accelerating the Fe(III)/Fe(II) cycles. *Water Research* 59, 145-153.
288. Shih, Y., Tso, C. (2012) Fast decolorization of azo-dye Congo Red with zerovalent iron nanoparticles and sequential mineralization with a Fenton reaction. *Environmental Engineering Science* 29, 929-933.
289. Shirazi, E., Torabian, A., Nabi, R. (2013) Carbamazepine removal from groundwater: Effectiveness of the TiO<sub>2</sub>/UV, nanoparticulate zero-valent iron, and Fenton (nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) processes. *CLEAN - Soil, Air, Water* 41(11), 1062-1072.
290. Shuai, W., Liu, C., Fang, G., Zhiu, D., Gao, J. (2018) Nano- $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enhanced photocatalytic degradation of diethyl phthalate ester by citric Acid/UV (300–400 nm): A mechanism study. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 360, 78-85.
291. Silva, M., Correa, A., Amorim, M., Parpot, P., Torres, J., Chags, P. (2012) Decolorization of the phthalocyanine dye reactive blue 21 by turnip peroxidase and assessment of its oxidation products. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 77, 9-14.
292. Singh, N., Nagpal, G., Agrawal, S., Rachna R. (2018) Water purification by using Adsorbents: A review. *Environmental Technology and Innovation* 11, 187-240.
293. Slijepčević, N., Kerkez, Đ., Tomašević Pilipović, D., Bečelić-Tomin, M., Krčmar, D. (2018) Use of two different approaches to the synthesis of nano zero valent iron for sediment remediation. *Global NEST Journal* In Press, doi: 10.30955/gnj.002649
294. Sohrabi, M., Moghri, M., Masoumi, H., Amiri, S., Moosavi, N. (2016) Optimization of Reactive Blue 21 removal by nanoscale zero-valent iron using response surface methodology. *Arabian Journal of Chemistry* 9, 518-525.
295. Song, R., Bai, B., Puma, G., Wang, H., Suo, Y. (2015) Biosorption of azo dyes by raspberry-like Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@yeast magnetic microspheres and their efficient regeneration using heterogeneous Fenton-like catalytic processes over an up-flow packed reactor. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 115(2), 547-562.
296. Song, K., Xu, H., Xu, L., Xie, K., Yang, Y. (2017) Cellulose nanocrystal-reinforced keratin bioadsorbent for effective removal of dyes from aqueous solution. *Bioresource Technology* 232, 254-262.
297. Srinivasan, S., Sadasivam, S. (2018) Exploring docking and aerobic-microaerophilic biodegradation of textile azo dye by bacterial systems. *Journal of Water Process Engineering* 22, 180-191.
298. SRPS ISO 6060:1994 - Kvalitet vode - Određivanje hemijske potrošnje kiseonika (1994)
299. SRPS ISO 8245:2007 - Kvalitet vode - Određivanje sadržaja ukupnog organskog ugljenika (2007)
300. SRPS ISO 9297/1:2007 - Kvalitet vode - Određivanje sadržaja hloriga – titracija srebro-nitratom uz hromatni indikator (Metoda po Moru) (2007)
301. SRPS EN ISO 6878:2008 - Kvalitet vode - Određivanje fosfora Spektrofotometrijska metoda sa amonijum molibdatom (2008)
302. SRPS EN 903:2009 - Kvalitet vode - Određivanje anjonskih površinskih materija merenjem indeksa metilen- plavog - MBAS (2009)
303. SRPS EN ISO 11348-3:2009 - Kvalitet vode - Određivanje efekta inhibicije uzoraka vode na emisiju svetlosti *Vibrio fischeri* (ispitivanje luminiscentnim bakterijama) (2009)

304. Stefaniuk, M., Oeszczyk, P., Ok, Y. (2016) Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chemical Engineering Journal* 287, 618-632.
305. Streit, A., Cortes, L., Druzian, S., Godinho, M., Collazzo, G., Perondi, D., Dotto, G. (2019) Development of high quality activated carbon from biological sludge and its application for dyes removal from aqueous solutions. *Science of The Total Environment* 660, 277-287.
306. Subbaiyah, V., Kim, D. (2016) Adsorption of methyl orange from aqueous solution by aminated pumpkin seed powder: Kinetics, isotherms, and thermodynamic studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 128, 109-117.
307. Šećerov, R., Sokolović, S. (2002) Inženjerstvo u zaštiti okoline, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
308. Šekuljica, N., Prlainović, N., Stefanović, A., Žuža, M., Čičkarić, D., Mijin, D., Knežević-Jugović, Z. (2015) Decolorization of anthraquinonic dyes from textile effluent using horseradish peroxidase: optimization and kinetic study. *The Scientific World Journal* 1-12.
309. Šimkovič, K., Derco, J., Valičkova, M. (2015) Removal of selected pesticides by nano zero-valent iron. *Acta Chimica Slovaca* 8(2), 152-155.
310. Šljivić, M., Smičiklas, I., Pejanović S., Plećaš, I. (2009) Comparative study of Cu<sup>2+</sup> adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia. *Applied Clay Science* 43, 33-40.
311. Tang, L., Xia, F., Wei, Q., Liu, Y., Zou, Y., Liu, J., Sand, W., Chow, C. (2019) Removal of active dyes by ultrafiltration membrane pre-deposited with a PSFM coagulant: Performance and mechanism. *Chemosphere* 223, 204-210.
312. Tanjga, N., Ćurčić, N., Žarković, D. (2014) Uticaj grafičkih boja na radnu i životnu sredinu: primena ekoloških boja. *Zaštita materijala* 55(3), 235-243.
313. Tarkwa, J., Oturan, N., Acayanka, E., Laminsi, S., Oturan, M. (2019) Photo-Fenton oxidation of Orange G azo dye: process optimization and mineralization mechanism. *Environmental Chemistry Letters* 17, 473-479.
314. Tarpani, Z., Azapagic, R. (2018) Life cycle environmental impacts of advanced wastewater treatment techniques for removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs). *Journal of Environmental Management* 215, 258-272.
315. Thomas, S., Sreekanth, R., Sijumon, V., Aravind, U., Aravindkumar, C. (2014) Oxidative degradation of Acid Red 1 in aqueous medium. *Chemical Engineering Journal* 244, 473-482.
316. Thomas, S., Abraham, S., Aravind, U. (2017) Enhanced degradation of Acid Red 1 dye using a coupled system of zero valent iron nanoparticles and sonolysis. *Environmental Science and Pollution Research* 24, 24533-24544.
317. Tian, S., Tu, Y., Chen, D., Chen, X., Xiong, Y. (2011) Degradation of Acid Orange II at neutral pH using Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as a heterogeneous Fenton-like catalyst. *Chemical Engineering Journal* 169, 31-37.
318. Tian, S., Zhang, J., Chen, J., Kong, L., Lu, J., Ding, F., Xiong, Y. (2013) Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> as an effective photo-Fenton-like catalyst for the degradation of anionic and cationic dyes in a wide pH range. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52(37), 13333-13341.
319. Titouhi, H., Belgaied, J. (2016) Heterogeneous Fenton oxidation of ofloxacin drug by iron alginate support. *Environmental Technology* 1-13.
320. Tobias, R. (2015) Green ink in all colors - Printing ink from renewable resources. *Progress in Organic Coatings* 78, 287-292.
321. Tomašević, D. (2014) Primena stabilizovanog nano nula valentnog gvožđa i komercijalnih imobilizacionih agenasa za remedijaciju sedimenta kontaminiranog

- toksičnim metalima, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
322. Tomei, M., Angelucci, D., Daugulis, A. (2016) Sequential anaerobic-aerobic decolorization of a real textile wastewater in a two-phase partitioning bioreactor. *Science of the Total Environment* 573, 585-593.
323. Torregrossa, D., Marvuglia, A., Leopold, U. (2018) A novel methodology based on LCA+DEA to detect eco-efficiency shifts in wastewater treatment plants. *Ecological Indicators* 94, 7-15.
324. Tran, H., Wang, Y., You, S., Chao, H. (2017a) Insights into the mechanism of cationic dye adsorption on activated charcoal: The importance of  $\pi$ - $\pi$  interactions. *Process Safety and Environmental Protection* 107, 168-180.
325. Tran, H., You, S., Chao, H. (2017b) Fast and efficient adsorption of Methylene Green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method. *Journal of Environmental Management* 188, 322-336.
326. Tričković, J. (2009) Primena sorpcionih parametara odabranih hidrofobnih organskih polutanata na organskoj materiji sedimenta za procenu njihove dostupnosti u sistemima sediment-voda, Doktorska disertacija, Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu.
327. Tuesta, J., De Garcia-Figueruelo, C., Quintanilla, A., Casas J., Rodriguez, J. (2015) Application of high-temperature Fenton oxidation for the treatment of sulfonation plant wastewater. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 90, 1839-1846.
328. Tung, C., Shen, S., Chang, J., Hsu, Y., Lai, Y. (2013) Treatment of real printing wastewater with an electrocatalytic process. *Separation and Purification Technology* 117, 131-136.
329. Turabik, M., Simsek, U. (2017) Effect of synthesis parameters on the particle size of the zero valent iron particles. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 47, 1033-1043.
330. Turk Sekulić M., Pap S., Stojanović Z., Bošković N., Radonić J., Knudsen T. (2018) Efficient removal of priority, hazardous priority and emerging pollutants with Prunus armeniaca functionalized biochar from aqueous wastes: Experimental optimization and modeling. *Science of The Total Environment* 613-614, 736-750.
331. Uputstvo za određivanje biološke potrošnje kiseonika (BPK5) u vodi manometarskom metodom (2010) H1.002
332. Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vode i rokovima za njihovo dostizanje („Sl. glasnik RS“, br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016), Srbija (2016)
333. Velichkova, F., Julcour-Lebigue, C., Koumanova, B., Delmas, H. (2013) Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol using iron oxide (nano)particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering Journal* 1, 1214-1222.
334. Verma, A. (2017) Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation employing Fe-Al composite electrode. *Journal of Water Process Engineering* 20, 168-172.
335. Vijayaraghavan, G., Kumarm P., Chandrakanthan, K., Selvakumar, S. (2017) Acanthocereus tetragonus an effective natural coagulant for decolorization of synthetic dye wastewater. *Journal of Material and Environmental Sciences* 8, 3028-3033.
336. Vijwani, H., Nadagouda, M., Nambodiri, V., Mukhopadhyay, S. (2015) Hierarchical hybrid carbon nano-structures as robust and reusable adsorbents: Kinetic studies with model dye compound. *Chemical Engineering Journal* 268, 197-207.
337. Vilaridi, G., Sebastiani, D., Miliziano, S., Verdona, N., Di Palma, L. (2018) Heterogeneous nZVI-induced Fenton oxidation process to enhance biodegradability of excavation by-products. *Chemical Engineering Journal* 335, 309-320.
338. Villegas-Guzman, P., Giannakis, S., Torres-Palma, R., Pulgarin, C. (2017) Remarkable enhancement of bacterial inactivation in wastewater through promotion of solar photo-Fenton at near-neutral pH by natural organic acids. *Applied Catalysis B Environmental* 205, 219-227.

339. Vorontsov, A. (2019) Advancing Fenton and photo-Fenton water treatment through the catalyst design. *Journal of Hazardous Materials* 372, 103-112.
340. Vukelić, Đ., Bošković, N., Agarski, B., Radonić, J., Budak, I., Pap S., Turk Sekulić M. (2018) Eco-design of a low-cost adsorbent produced from waste cherry kernels. *Journal of Cleaner Production* 174, 1620-1628.
341. Wang, C., Zhang, W. (1997) Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science and Technology* 31, 2154-2156.
342. Wang, C., Yediler, A., Lienert, D., Wang, Z., Kettrup, A. (2002) Toxicity evaluation of reactive dyestuffs, auxiliaries and selected effluents in textile finishing industry to luminescent bacteria *Vibrio fischeri*. *Chemosphere* 46, 339-344.
343. Wang, Z., Fang, C., Megharaj, M. (2014a) Characterization of iron-polyphenol nanoparticles synthesized by three plant extracts and their Fenton oxidation of azon wastewater using Fenton-like reagent. *Second Int. Conf. Mech. Autom. Control Eng.* 1911-1913.
344. Wang, T., Lin, J., Chen, Z., Megharaj, M., Naiud, R. (2014b) Green synthesized iron nanoparticles by green tea and eucalyptus leaves extracts used for removal of nitrate in aqueous solution. *Journal of Cleaner Production* 83, 413-419.
345. Wang, Q., Tian, S.L., Ning, P. (2014c). Degradation mechanism of methylene blue in a heterogeneous Fenton-like reaction catalyzed by ferrocene. *Industrial Engineering and Chemistry Research* 53, 643-649.
346. Wang, Q., Tian, S., Ning, P. (2014d) Ferrocene-catalyzed heterogeneous Fenton-like degradation of methylene blue: influence of initial solution pH. *Industrial Engineering and Chemistry Research* 53, 6334-6340.
347. Wang, L., Cao, M., Ai, Z., Zhang, L. (2015) Design of a highly efficient and wide pH electro-Fenton oxidation system with molecular oxygen activated by ferroustetrapolyphosphate complex. *Environmental Science and Technology* 49, 3032-3039.
348. Wang, L., Yang, J., Li, Y., Lv, J. (2016a) Removal of chlorpheniramine in a nanoscale zero-valent iron induced heterogeneous Fenton system: Influencing factors and degradation intermediates. *Chemical Engineering Journal* 284, 1058-1067.
349. Wang, N., Zheng, T., Zhang, T., Zhang, G., Wang, P. (2016b) A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4, 762-787.
350. Wang, Y., Fng, J., Crittenden, J., Shen, C. (2017a) Novel RGO/alpha-FeOOH supported catalyst for Fenton oxidation of phenol at a wide pH range using solar-lightdriven irradiation. *Journal of Hazardous Materials* 329, 321-329.
351. Wang, N., Yuan, H., Nuli, Y., Yang, J., Wang, J. (2017b) Prelithiation Activates Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> Cathode for Rechargeable Hybrid Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> Batteries. *Applied Materials and Interfaces* 9(44), 38455-38466.
352. Wang, Z., Yin, Q., Gu, M., He, K., Wu, G. (2018a) Enhanced azo dye Reactive Red 2 degradation in anaerobic reactors by dosing conductive material of ferroferric oxide. *Journal of Hazardous Materials* 357, 226-234.
353. Wang, H., Zhang, L., Hu, C., Wang, X., Lyu, L., Sheng, G. (2018b) Enhanced degradation of organic pollutants over Cu-doped LaAlO<sub>3</sub> perovskite through heterogeneous Fenton-like reactions. *Chemical Engineering Journal* 332, 572-581.
354. Wang, J., Zhang, T., Mei, Y., Pan, B. (2018c) Treatment of reverse-osmosis concentrate of printing and dyeing wastewater by electro-oxidation process with controlled oxidation-reduction potential (ORP). *Chemosphere* 201, 621-626.
355. Wang, C., Hao, Z., Leilei, W., Bai, L., Yao, Z., Xu, H., Jiang, H., Yan, Z., Zhao, Y. (2019a) A simple method to improve the adsorption properties of drinking water treatment residue by lanthanum modification. *Chemosphere* 221, 750-757.

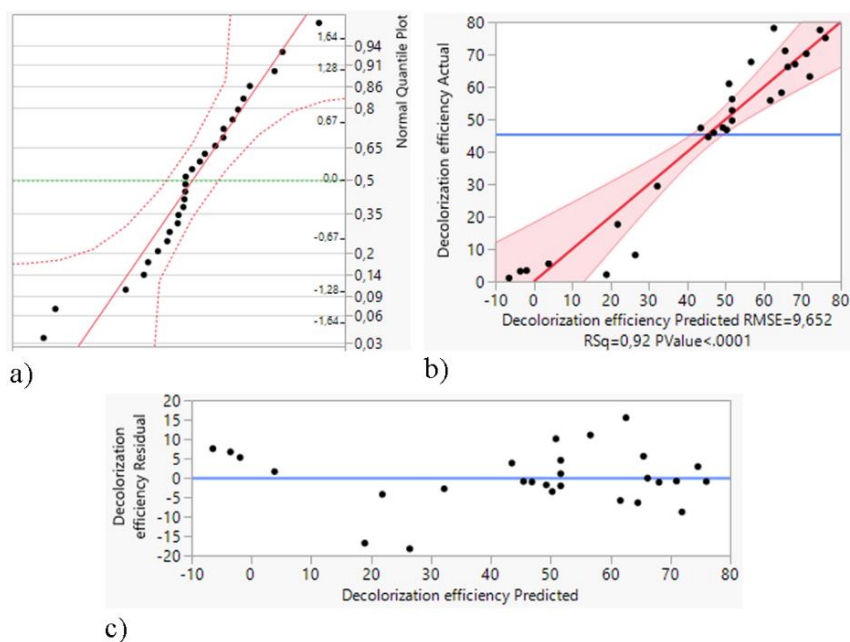
356. Wang, C., Zeng, W., Jiang, T., Chen, X., Zhang, X. (2019b) Incorporating attapulgite nanorods into graphene oxide nanofiltration membranes for efficient dyes wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 214, 21-30.
357. Wang, S., Zhao, M., Zhou, M., Li, Y.C., Wang, J., Gao, B., Sato, S., Feng, K., Yin, W., Igalavithana, D., Oleszczuk, P., Wang, X., Ok, Y. (2019c) Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 373, 820-834.
358. Wernet, G., Bauer, C., Steubing, B., Reinhard, J., Moreno-Ruiz, E., Weidema, B. (2016) The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology. *The International Journal of Life Cycle Assessment* 21(9), 1218-1230.
359. Wibowo, E., Rokhmat, S., Murniati, R., Abdullah, K. (2017) Utilization of natural zeolite as sorbent material for seawater desalination. *Procedia Engineering* 170, 8-13.
360. Worch, E. (2012) Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling. De Gruyter, Germany.
361. Wu, Y., Yang, M., Hu, S., Wang, L., Yao, H. (2014) Characteristics and mechanisms of 4A zeolite supported nanoparticulate zero-valent iron as Fenton-like catalyst to degrade Methylene Blue. *Toxicological and Environmental Chemistry* 96(2), 227-242.
362. Wu, Y., Zeng, S., Wang, F., Megharaj, M., Naidu, R., Chen, Z. (2015) Heterogeneous Fenton-like oxidation of Malachite Green by iron-based nanoparticles synthesized by tea extract as a catalyst. *Separation and Purification Technology* 154, 161-167.
363. Wu, Y., Fan, L., Hu, S., Wang, S. (2018) Role of dissolved iron ions in nanoparticulate zero-valent iron/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton-like system. *International Journal of Environmental Science and Technology* 1-12 In Press, doi: 10.1007/s13762-018-2094-z
364. Xavier, G., Merce, F., Vicent, T., Caminal, G., Sarra, M., Blaquez, P. (2012) A comparative life cycle assessment of two treatment technologies for the Grey Lanaset G textile dye: biodegradation by *Trametes versicolor* and granular activated carbon adsorption. *International Journal of Life Cycle Assessment* 17, 613-624.
365. Xiao, X., Li, T., Lu, X., Feng, X., Han, X., Li, W., Li, Q., Yu, H. (2018) A simple method for assaying anaerobic biodegradation of dyes. *Bioresource Technology* 251, 204-209.
366. Xie, Z., Wang, C., Yin, L. (2017) Nickel-assisted iron oxide catalysts for the enhanced degradation of refractory DDT in heterogeneous Fenton-like system. *Journal of Catalysis* 353, 11-18.
367. Xiong, Z., Lai, B., Yuan, Y., Cao, J., Yang, P., Zhou, Y. (2016) Degradation of p - nitrophenol (PNP) in aqueous solution by a micro-size Fe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub> process (mFe<sup>0</sup>/O<sub>3</sub>): Optimization, kinetic, performance and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 302, 137-145.
368. Xu, L., Chu, W., Graham, N. (2014) Degradation of di-n-butyl phthalate by a homogeneous sono-photo-Fenton process with *in situ* generated hydrogen peroxide. *Chemical Engineering Journal* 240, 541-547.
369. Xu, J., Wag, X., Pan, F., Qin, Y., Xia, J., Li, J., Wu, F. (2018a) Synthesis of the mesoporous carbon-nano-zero-valent iron composite and activation of sulfite for removal of organic pollutants. *Chemical Engineering Journal* 353, 542-549.
370. Xu, H., Yang, B., Liu, Y., Li, F., Shen, C., Ma, C., Tian, Q., Song, X., Sand, W. (2018b) Recent advances in anaerobic biological processes for textile printing and dyeing wastewater treatment: a mini-review. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 34, 165-173.
371. Yagub, M., Sen, T., Afroze, S., Ang, H. (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science* 209, 172-184.
372. Yanan, L., Kurniawan, T., Zhu, M., Ouyang, T., Avtar, R., Othman, M., Mohammad, B., Albadarin, A. (2018) Removal of acetaminophen from synthetic wastewater in a fixed-



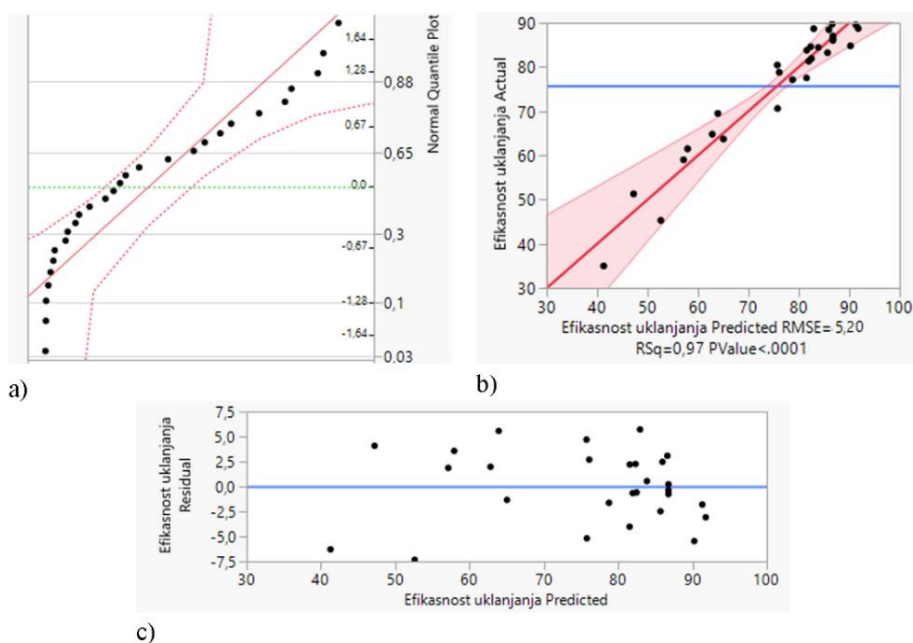
- bed column adsorption using low-cost coconut shell waste pretreated with NaOH, HNO<sub>3</sub>, ozone, and/or chitosan. *Journal of Environmental Management* 226, 365-376.
373. Yang, C., Wang, D., Tang Q. (2014) The synthesis of NdFeB magnetic activated carbon and its application in degradation of azo dye methyl orange by Fenton-like process. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 2584-2589.
374. Yao, H., Hu, S., Wu, Y., Fan, L. (2019) The synergetic effects in Fenton-like system catalyzed by nano zerovalent iron (nZVI). *Polish Journal of Environmental Studies* 28(4), 2491-2499.
375. Yarusova, S., Gordienko, P., Krishna, R., Azarova, Y., Suponina, A., Perfilov, A., Sharma, Y. (2017) Sorption characteristics of economically viable silicate sorbents for sequestration of lead ions from aqueous solutions. *Resource-Efficient Technologies* 3 (3), 213-221.
376. Yavuz, E., Tokalioglu, S., Patat, S. (2018) Dispersive solid-phase extraction with tannic acid functionalized graphene adsorbent for the preconcentration of trace beryllium from water and street dust samples. *Talanta* 190, 397-402.
377. Yirsav, B., Megharaj, M., Chen, Z., Naidu, R. (2016) Environmental application and ecological significance of nano-zero valent iron. *Journal of Environmental Sciences* 44, 88-98.
378. You, H., Ma, L., Xie, Q., Li, K. (2011) Advanced treatment of molasses alcohol wastewater using Fenton-like reagent. *Second Int. Conf. Mech. Autom. Control Eng.* 1911-1913.
379. You, H., Chen, J., Yang, C., Xu, L. (2016) Selective removal of cationic dye from aqueous solution by low-cost adsorbent using phytic acid modified wheat straw. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 509, 91-98.
380. Yu, R., Chen, H., Cheng, W., Lin, Y., Huang, C. (2014) Monitoring of ORP, pH and DO in heterogeneous Fenton oxidation using nZVI as a catalyst for the treatment of azo-dye textile wastewater. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, 947-954.
381. Yu, W., Yang, J., Shi, Y., Song, J., Shi, Y., Xiao, J., Li, C., Xu, X., He, S., Liang, S., Wu, X., Hu, J. (2016) Roles of iron species and pH optimization on sewage sludge conditioning with Fenton's reagent and lime. *Water Research* 95, 124-133.
382. Yurekli, Y., Yildirim, M., Aydin, L., Savran, M. (2017) Filtration and removal performances of membrane adsorbers. *Journal of Hazardous Materials* 332, 33-41.
383. Zha, S., Cheng, Y., Gao, Y., Chen, Z. (2014) Nanoscale zero-valent iron as a catalyst for heterogeneous Fenton oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal* 255, 141-148.
384. Zhai, J., Ma, H., Liao, J., Rahaman, M., Yang, Z., Chen, Z. (2018) Comparison of Fenton, ultraviolet-Fenton and ultrasonic-Fenton processes on organics and colour removal from pre-treated natural gas produced water. *International Journal of Environmental Science and Technology* 15(11), 2411-2422.
385. Zhang, A., Wang, N., Zhou, J., Jiang, P., Liu, G. (2012) Heterogeneous Fenton-like catalytic removal of p-nitrophenol in water using acid-activated fly ash. *Journal of Hazardous Materials* 201-202, 68-73.
386. Zhang, Y., Zhang, K., Dai, C., Zhou, X., Si, H. (2014) An enhanced Fenton reaction catalyzed by natural heterogeneous pyrite for nitrobenzene degradation in an aqueous solution. *Chemical Engineering Journal* 244, 438-445.
387. Zhang, W., Gao, H., He, J., Yang, P., Wang, D., Ma, T., Xia, H., Xu, X. (2017) Removal of norfloxacin using coupled synthesized nanoscale zero-valent iron (nZVI) with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: Optimization of operating conditions and degradation pathway. *Separation and Purification Technology* 172, 158-167.
388. Zhang, W., Xiao, T., Liu, N., Ying, W. (2018) The removal of chlorinated aliphatic hydrocarbons from water using reactive activated carbon: the influence of synthesis factors and reaction environments. *Environmental Technology* 39(10), 1328-1339.

389. Zhang, Y., Zhou, M. (2019) A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. *Journal of Hazardous Materials* 362, 436-450.
390. Zhao, J., Li W., Qu, H., Tian, G., Wei, Y. (2019) Application of definitive screening design to quantify the effects of process parameters on key granule characteristics and optimize operating parameters in pulsed-spray fluid-bed granulation. *Particuology* 43, 56-65.
391. Zhou, L., Shao, Y., Liu, J., Ye, Z., Zhang, H., Ma, J., Jia, Y., Gao, W., Li, Y. (2014) Preparation and characterization of magnetic porous carbon microspheres for removal of methylene blue by a heterogeneous Fenton reaction. *Applied Materials and Interfaces* 6, 7275-7285.
392. Zhou, H., Shen, Y., Lv, P., Wang, J., Li, P. (2015) Degradation pathway and kinetics of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromides oxidation in an ultrasonic nanoscale zero-valent iron/hydrogen peroxide system. *Journal of Hazardous Materials* 284, 241-252.
393. Zhou, L., Zhou, H., Hu, Y., Yan, S., Yang, J. (2019) Adsorption removal of cationic dyes from aqueous solutions using ceramic adsorbents prepared from industrial waste coal gangue. *Journal of Environmental Management* 234, 245-252.
394. Zhu, F., Ma, S., Liu, T., Deng, X. (2018a) Green synthesis of nano zero-valent iron/Cu by green tea to remove hexavalent chromium from groundwater. *Journal of Cleaner Production* 174, 184-190.
395. Zhu, Y., Xu, J., Cao, X., Cheng, Y. (2018b) Characterization of functional microbial communities involved in different transformation stages in a full-scale printing and dyeing wastewater treatment plant. *Biochemical Engineering Journal* 137, 162-171.
396. Zhu, L., Tong, L., Zhao, N., Li, J., Lv, Y. (2019) Coupling interaction between porous biochar and nano zero valent iron/nano  $\alpha$ -hydroxyl iron oxide improves the remediation efficiency of cadmium in aqueous solution. *Chemosphere* 219, 493-503.
397. Ziarini, G., Moradi, R., Lashgari, M., Kruger, H. (2018) Chapter 4 - Azo dyes. *Metal-Free Synthetic Organic Dyes* 47-93.
398. Zou, Y., Wang, X., Khan, A., Wang, P., Liu, Y., Alsaedi, A., Hayat, T., Wang, X. (2016) Environmental remediation and application of nanoscale zero-valent iron and its composites for the removal of heavy metal ions: A review. *Environmental Science and Technology* 50, 7290-7304.

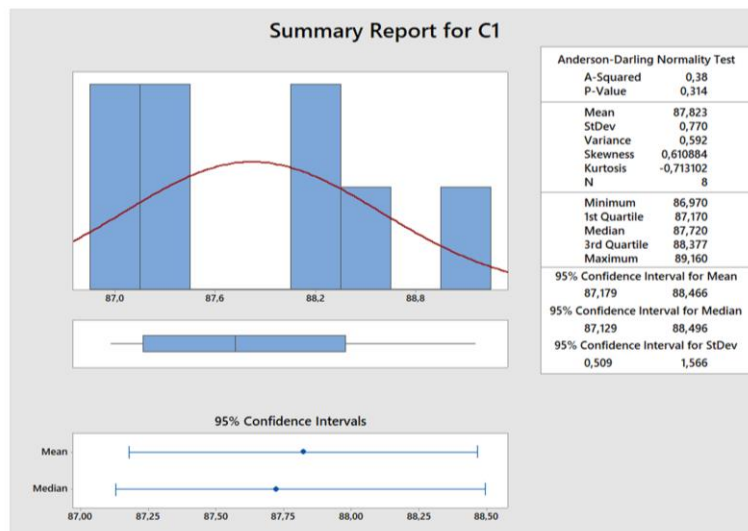
## 7. PRILOG



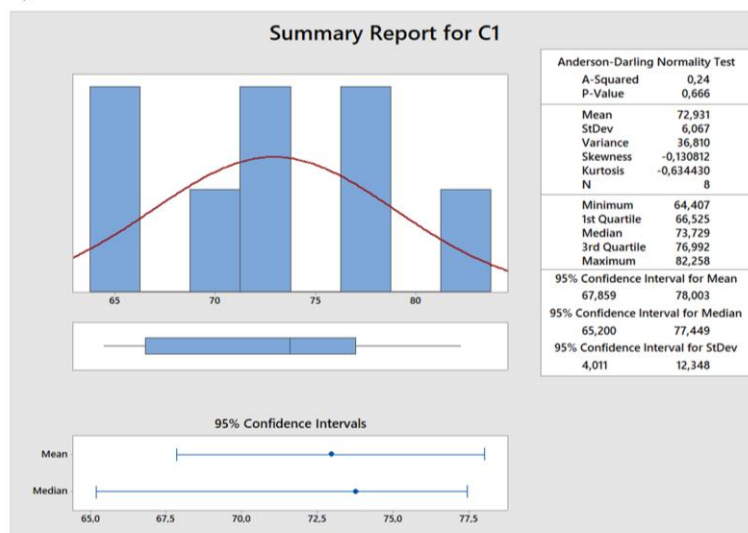
**Slika P1.** Dijagnostički dijagrami: a) Dijagram normalne raspodele; b) Dijagram zavisnosti stvarnih u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja cijan boje; c) Dijagram odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na nultu liniju u tretmanu cijan boje primenom  $FeSO_4/H_2O_2$  Fenton procesa



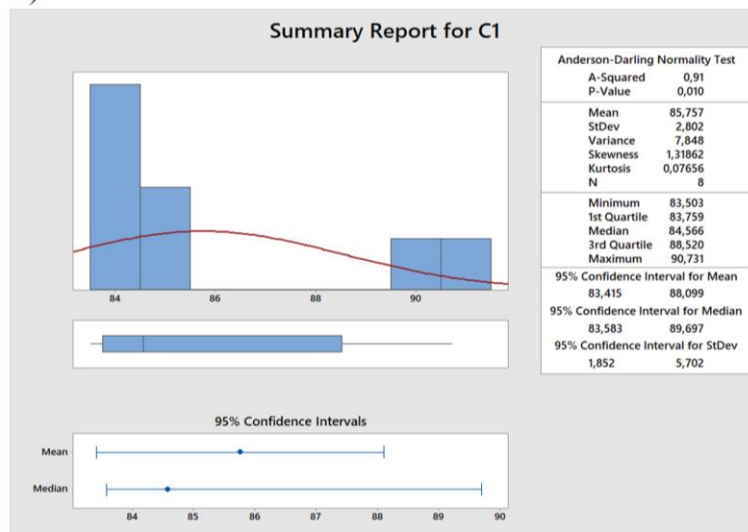
**Slika P2.** Dijagnostički dijagrami: a) Dijagram normalne raspodele; b) Dijagram zavisnosti stvarnih u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja cijan boje; c) Dijagram odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na nultu liniju u tretmanu cijan boje primenom  $Fe_2(MoO_4)_3/H_2O_2$  Fenton procesa



a)



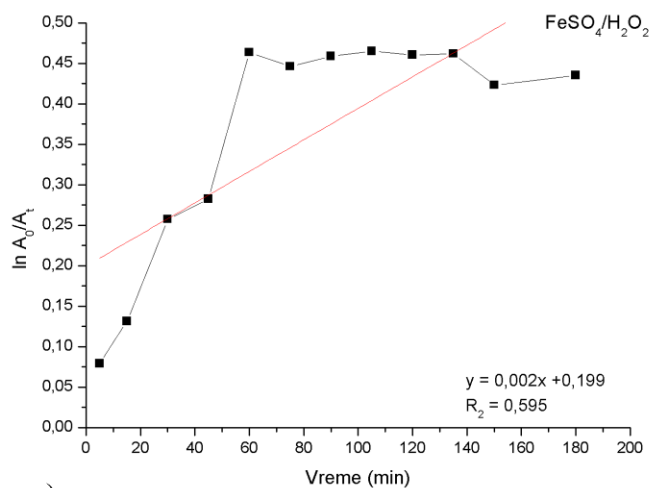
b)



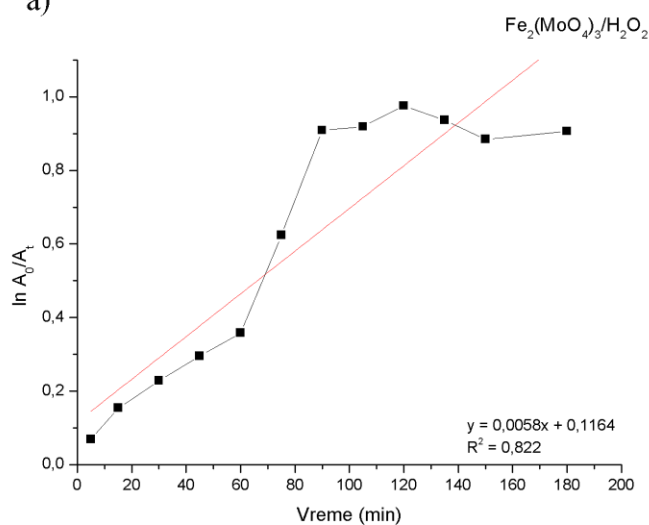
c)

Slika P3. Verifikacija optimizovanog Fenton procesa u tretmanu cijan boje:

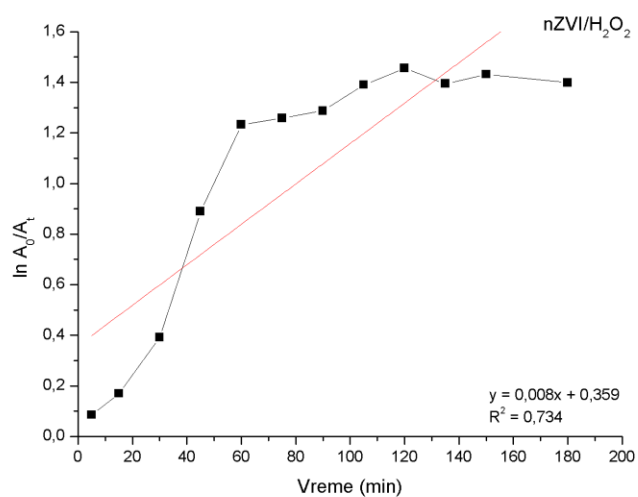
a)  $FeSO_4/H_2O$  b)  $Fe_2(MoO_4)_3/H_2O_2$  c)  $nZVI/H_2O_2$



a)



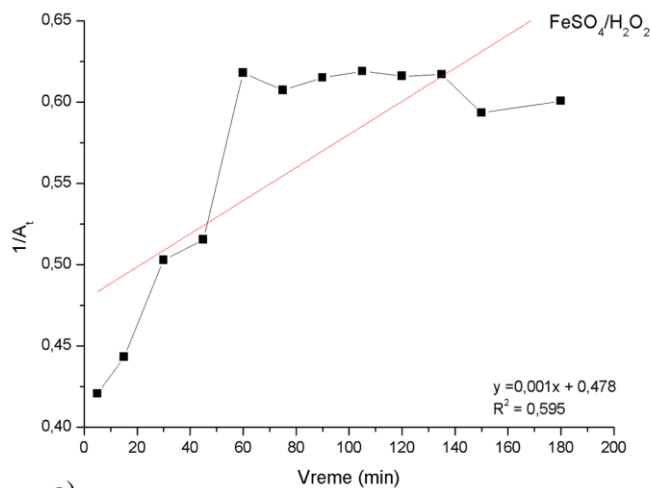
b)



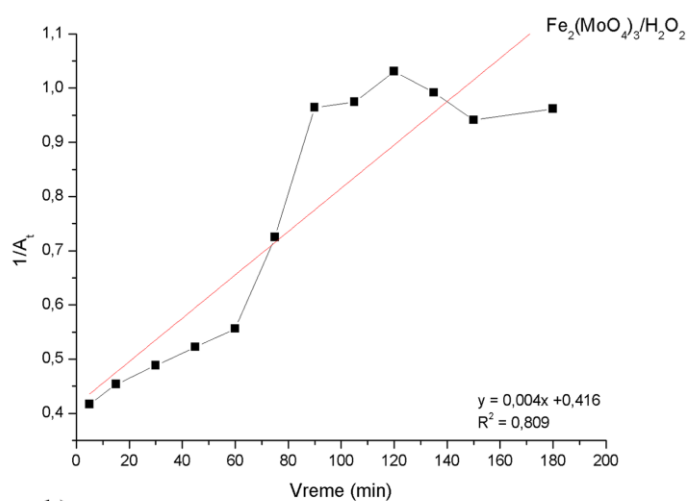
c)

**Slika P4.** Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog cijan bojom pri optimalnim uslovima (model prvog reda):

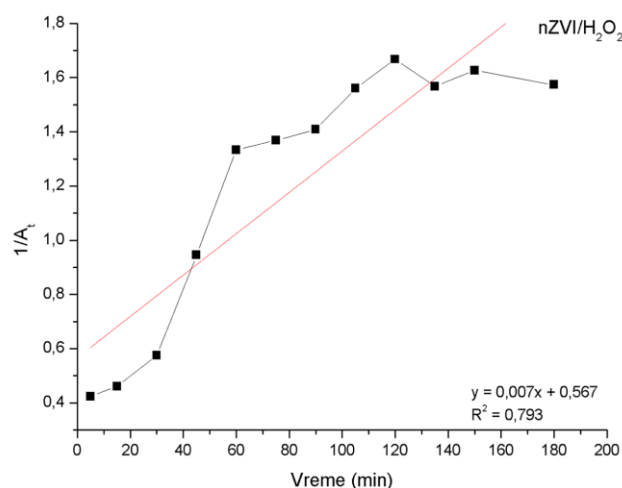
- a)  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{FeSO}_4] = 60 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,43 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;
- b)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 11 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;
- c)  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{nZVI}] = 25,69 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6,88 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$



a)



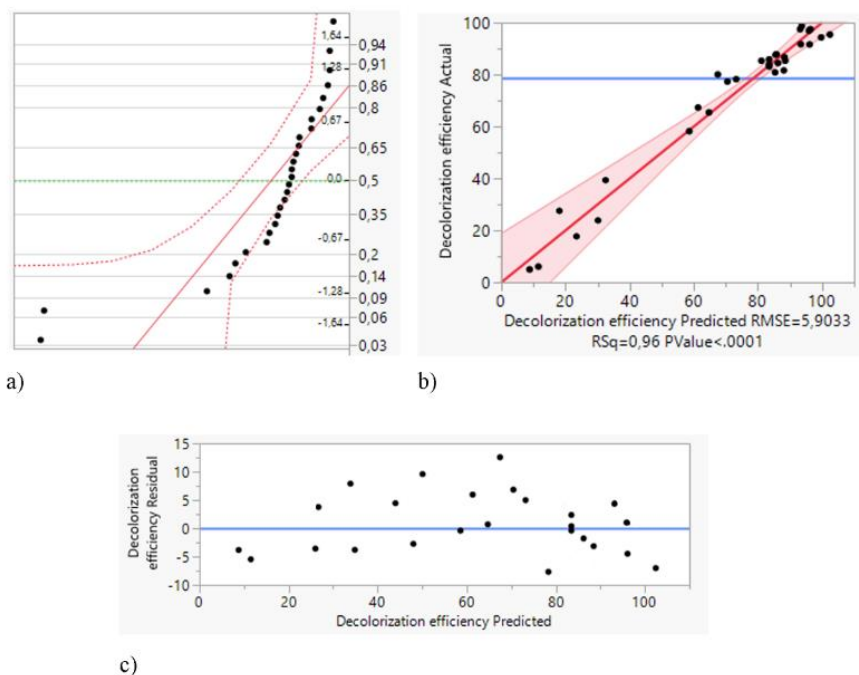
b)



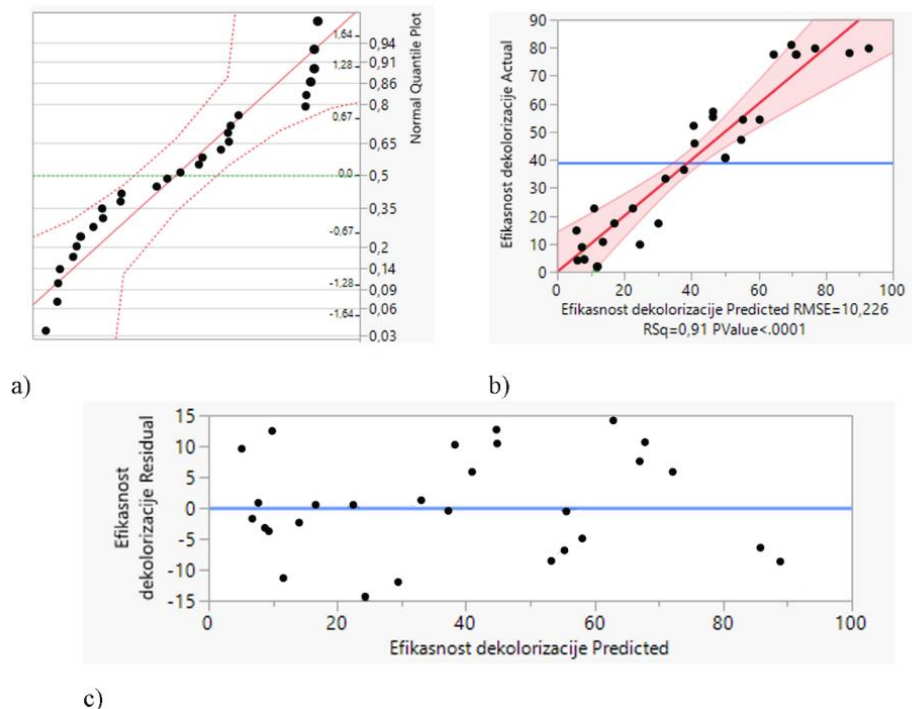
c)

**Slika P5.** Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog cijan bojom pri optimalnim uslovima (model drugog reda):

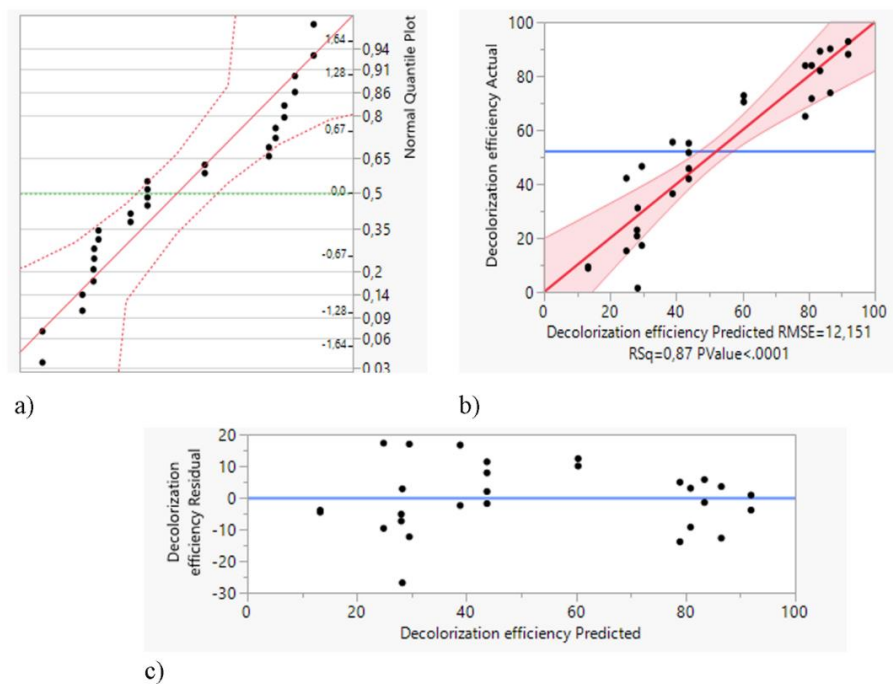
- a)  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{FeSO}_4] = 60 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,43 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;
- b)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 11 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;
- c)  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{nZVI}] = 25,69 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 6,88 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$



**Slika P6.** Dijagnostički dijagrami: a) Dijagram normalne raspodele; b) Dijagram zavisnosti stvarnih u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja magenta boje; c) Dijagram odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na nultu liniju u tretmanu magenta boje primenom  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa

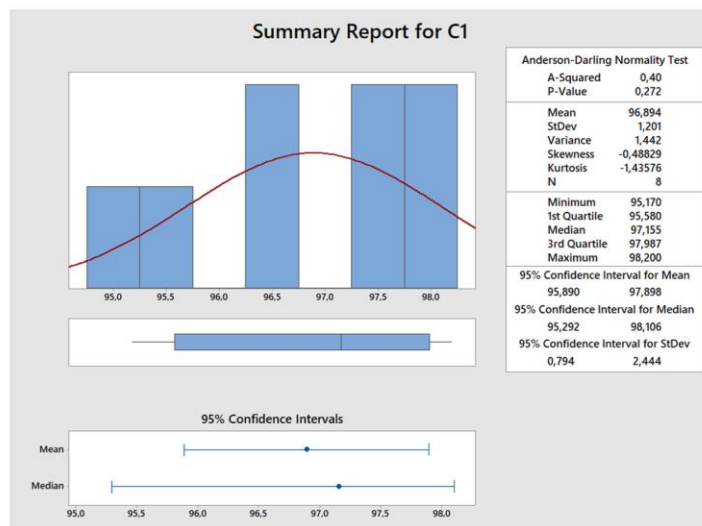


**Slika P7.** Dijagnostički dijagrami: a) Dijagram normalne raspodele; b) Dijagram zavisnosti stvarnih u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja magenta boje; c) Dijagram odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na nultu liniju u tretmanu magenta boje primenom  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa

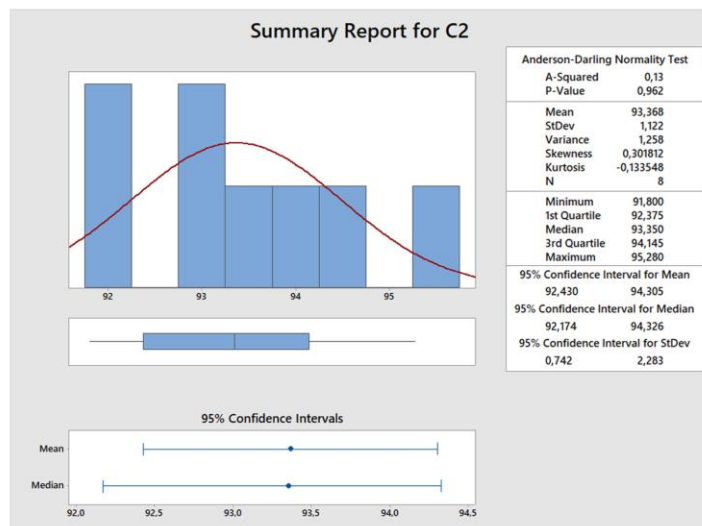


**Slika P8.** Dijagnostički dijagrami: a) Dijagram normalne raspodele; b) Dijagram zavisnosti stvarnih u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja magenta boje; c) Dijagram odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na nultu liniju u tretmanu magenta boje primenom nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa

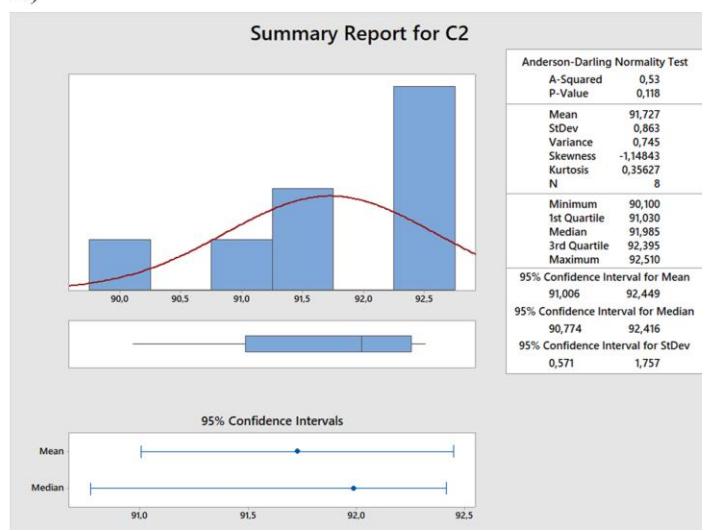




a)



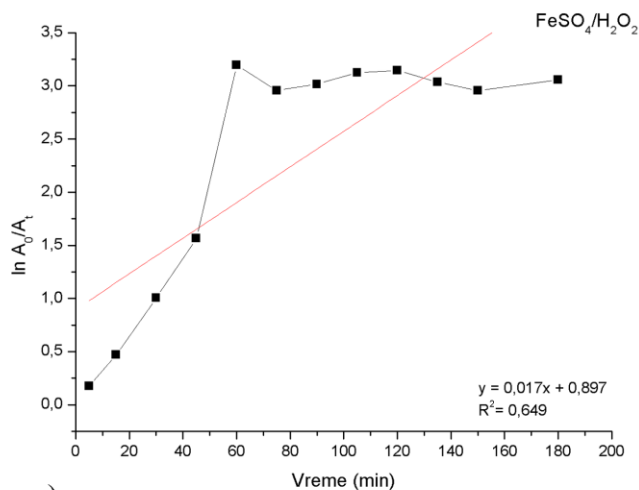
b)



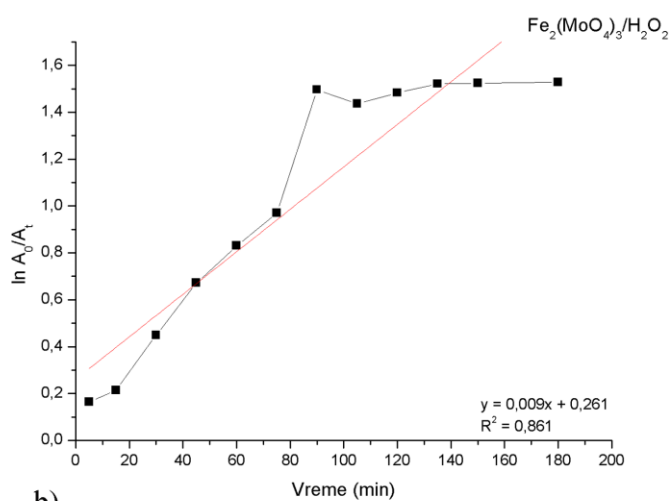
c)

**Slika P9.** Verifikacija optimizovanog Fenton procesa u tretmanu magenta boje:

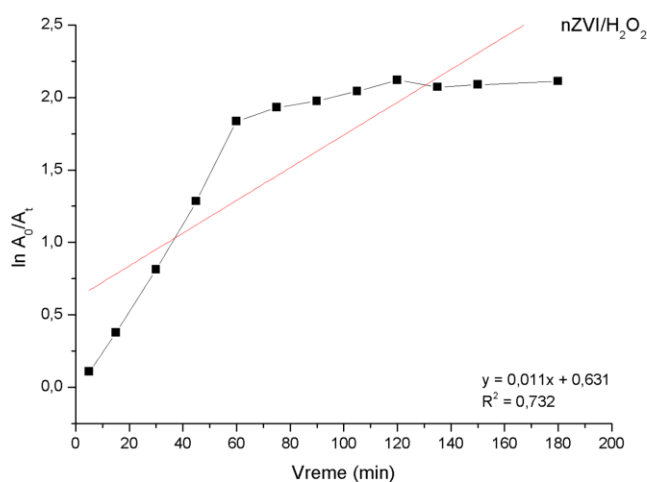
a)  $FeSO_4/H_2O_2$ ; b)  $Fe_2(MoO_4)_3/H_2O_2$ ; c)  $nZVI/H_2O_2$



a)



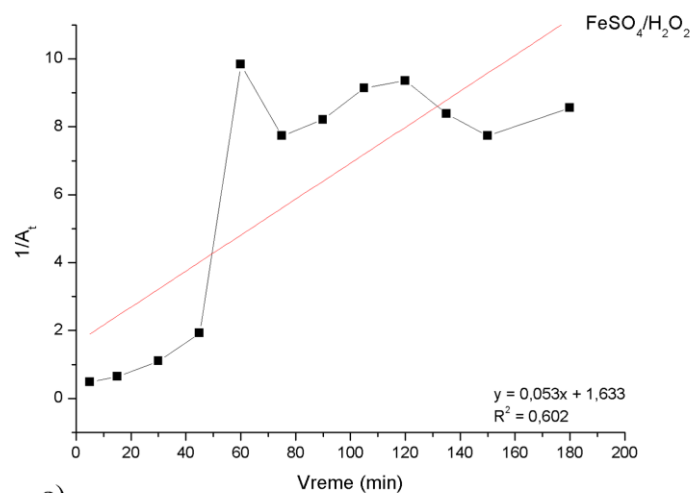
b)



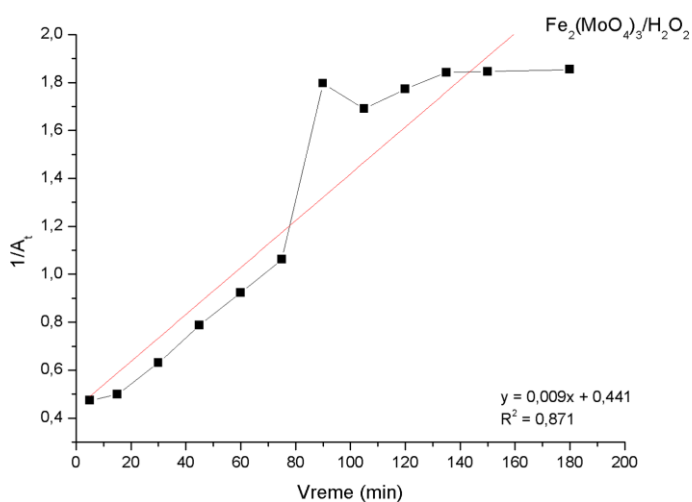
c)

**Slika P10.** Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog magenta bojom pri optimalnim uslovima (model prvog reda):

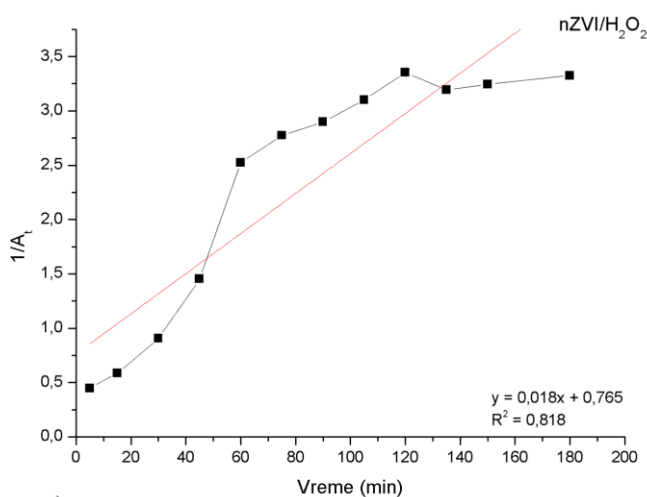
- a)  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{FeSO}_4] = 37,49 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ;  
 b)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;  
 c)  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{nZVI}] = 60 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 11 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$



a)



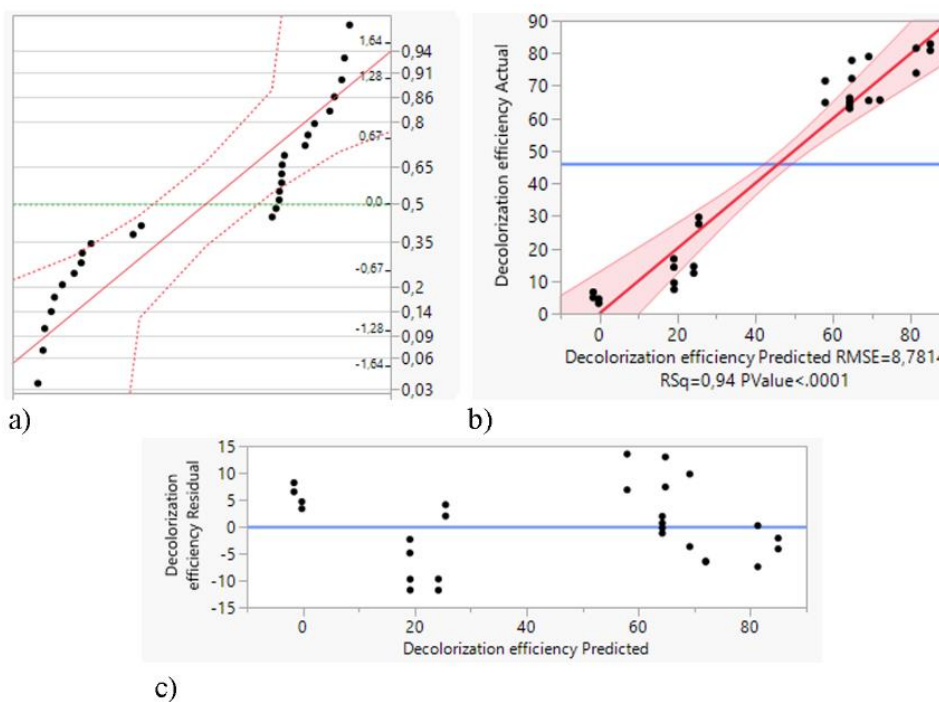
b)



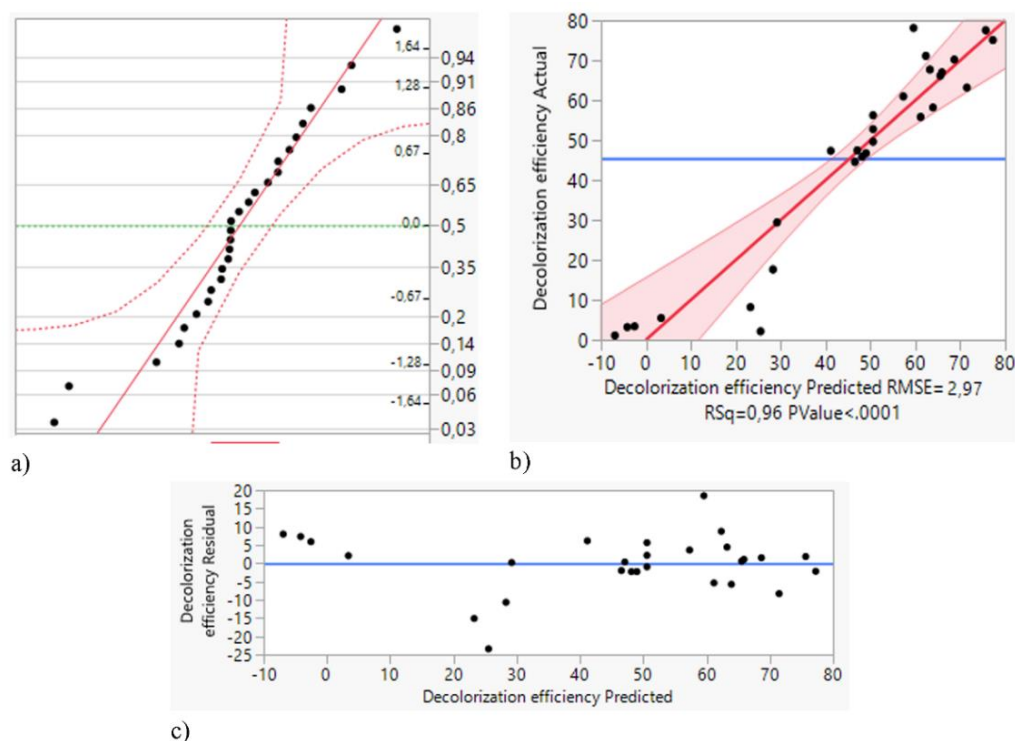
c)

**Slika P11.** Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog magenta bojom pri optimalnim uslovima (model drugog reda):

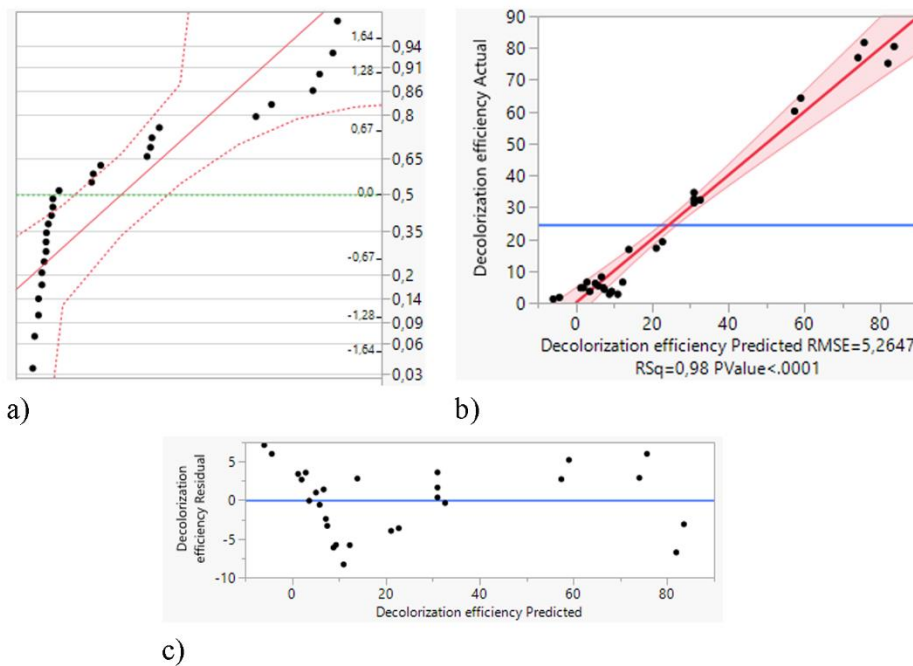
- a)  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{FeSO}_4] = 37,49 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 9 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ;  
 b)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;  
 c)  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{nZVI}] = 60 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 11 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$



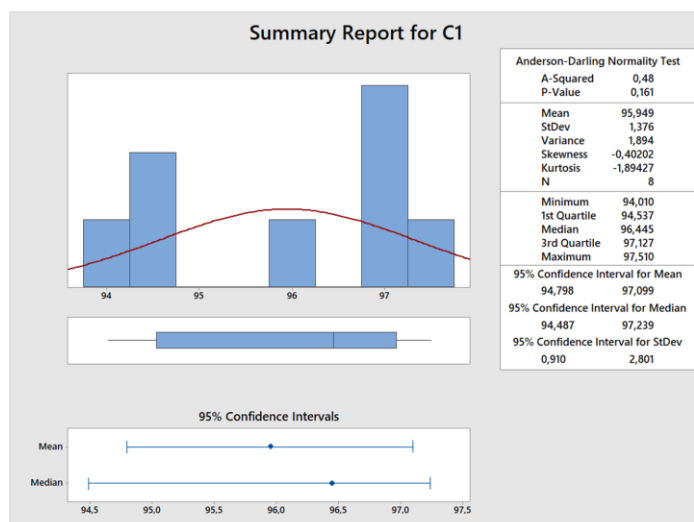
**Slika P12.** Dijagnostički dijagrami: a) Dijagram normalne raspodele; b) Dijagram zavisnosti stvarnih u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja žute boje; c) Dijagram odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na nultu liniju u tretmanu žute boje primenom  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa



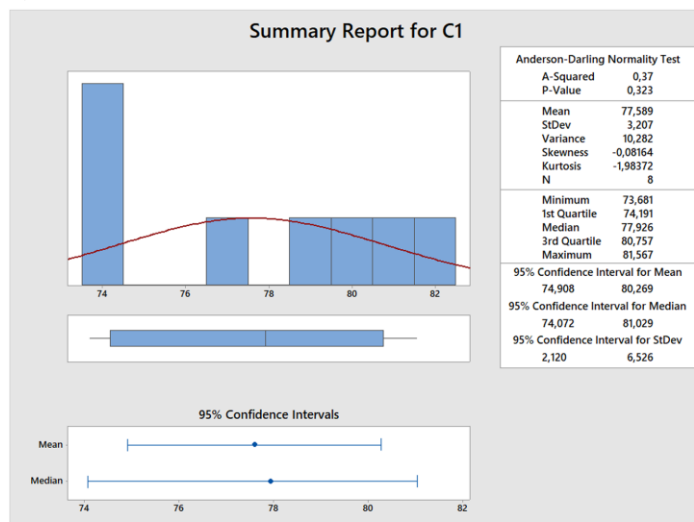
**Slika P13.** Dijagnostički dijagrami: a) Dijagram normalne raspodele; b) Dijagram zavisnosti stvarnih u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja žute boje; c) Dijagram odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na nultu liniju u tretmanu žute boje primenom  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa



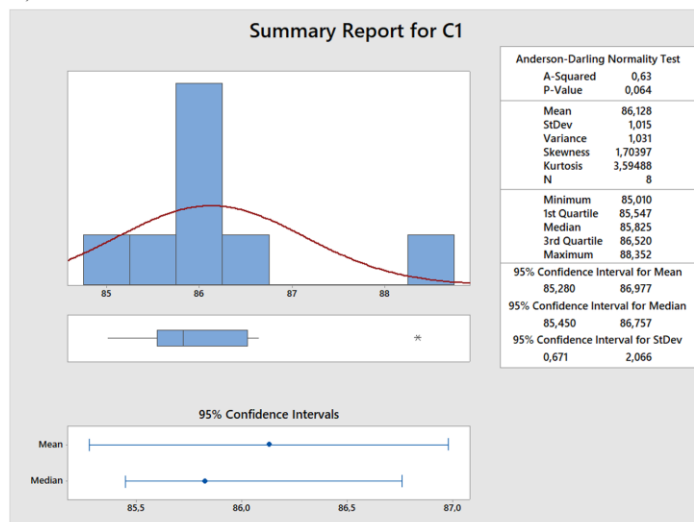
**Slika P14.** Dijagnostički dijagrami: a) Dijagram normalne raspodele; b) Dijagram zavisnosti stvarnih u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja žute boje; c) Dijagram odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na multu liniju u tretmanu žute boje primenom nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa



a)



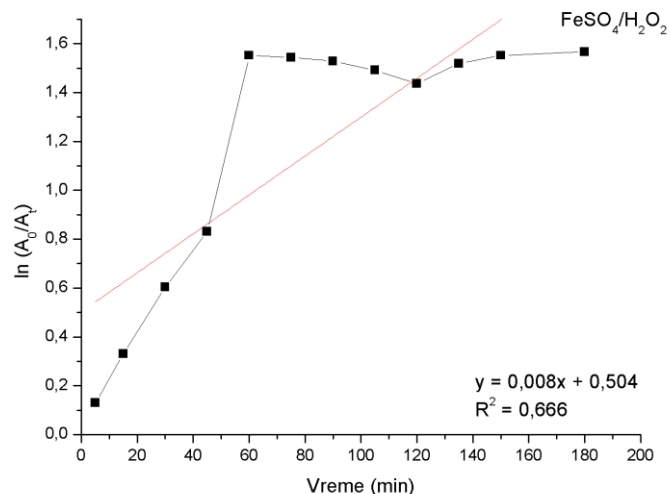
b)



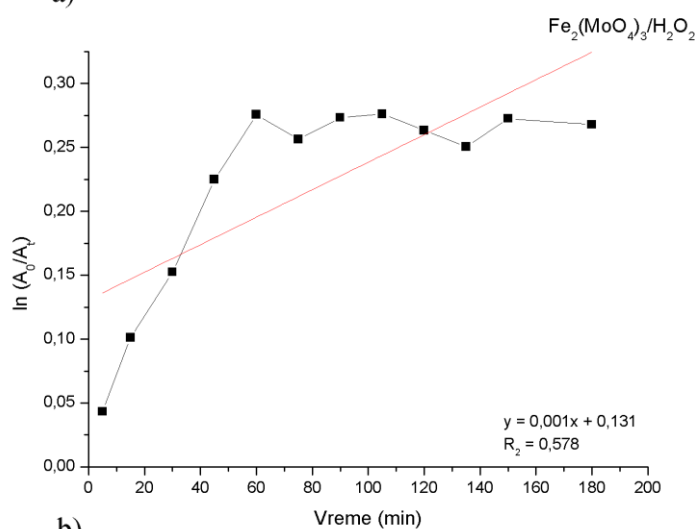
c)

**Slika P15.** Verifikacija optimizovanog Fenton procesa u tretmanu žute boje:

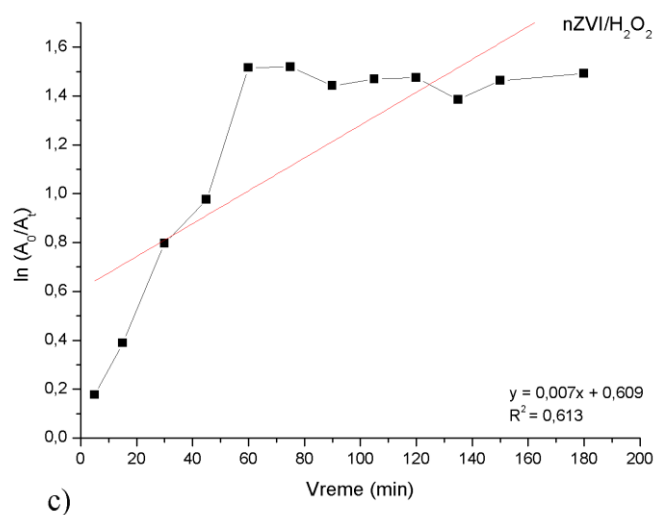
a)  $FeSO_4/H_2O_2$ ; b)  $Fe_2(MoO_4)_3/H_2O_2$ ; c)  $nZVI/H_2O_2$



a)



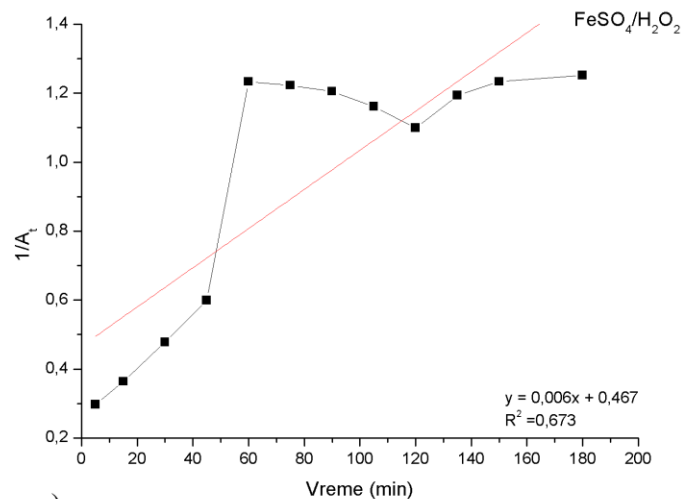
b)



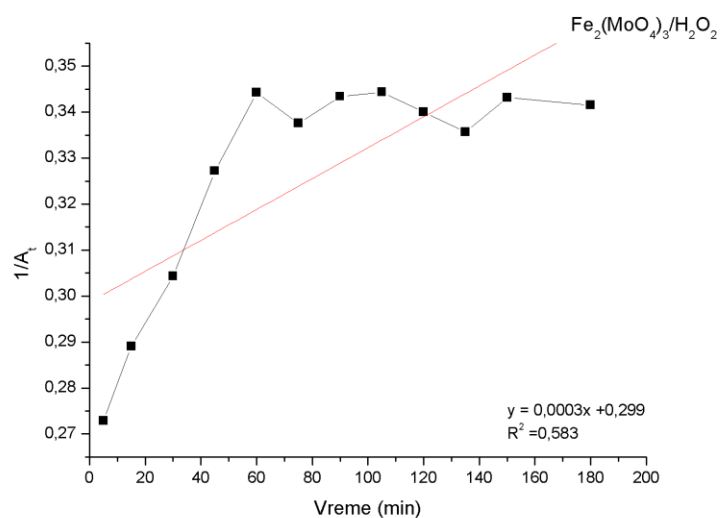
c)

**Slika P16.** Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog žutom bojom pri optimalnim uslovima (model prvog reda):

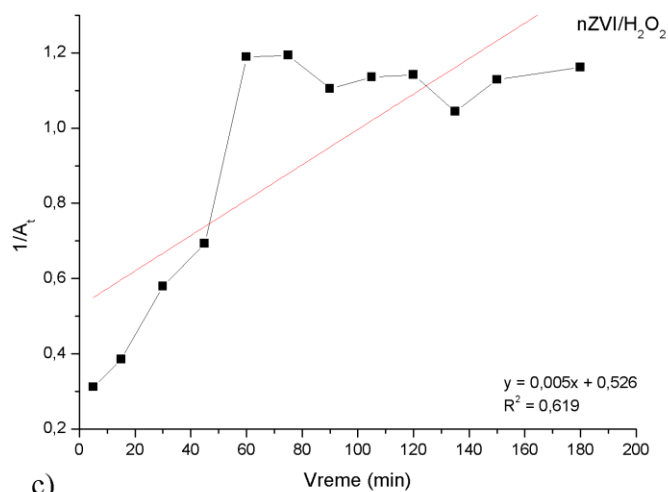
- a)  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{FeSO}_4] = 49,43 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,95 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;  
 b)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3] = 60 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;  
 c)  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{nZVI}] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$



a)



b)

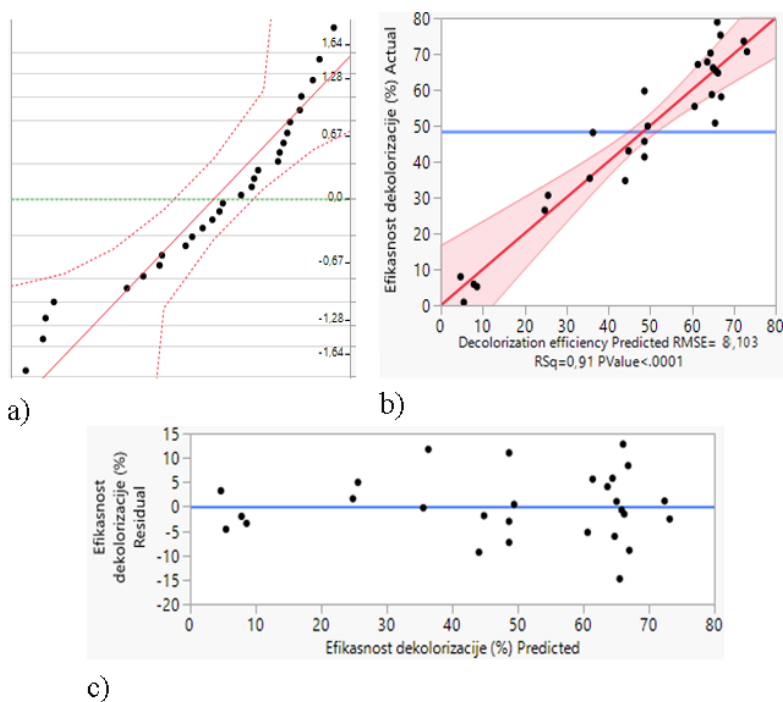


c)

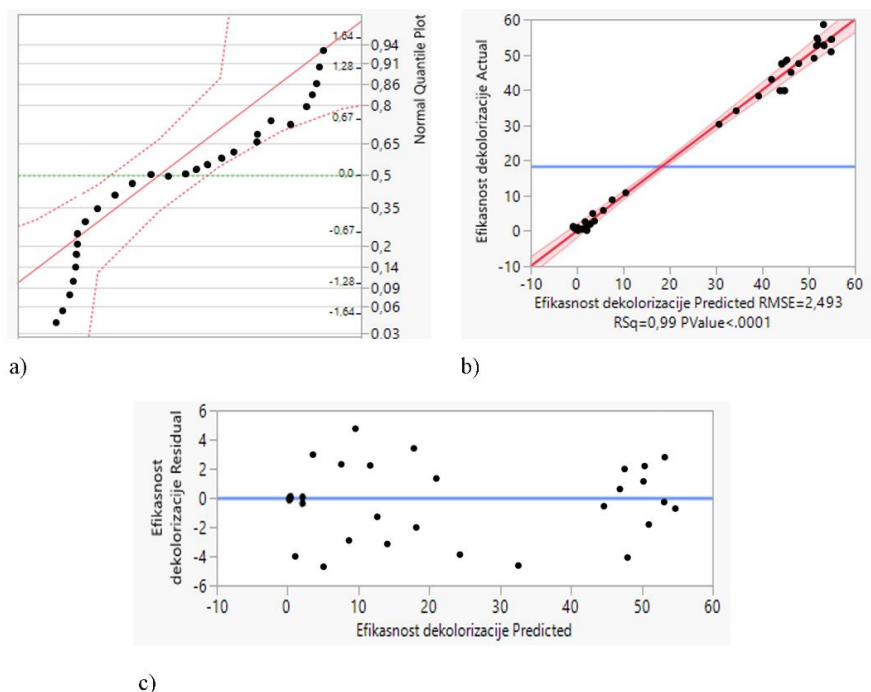
**Slika P17.** Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog žutom bojom pri optimalnim uslovima (model drugog reda):

- a)  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{FeSO}_4] = 49,43 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,95 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;  
 b)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3] = 60 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;  
 c)  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{nZVI}] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$

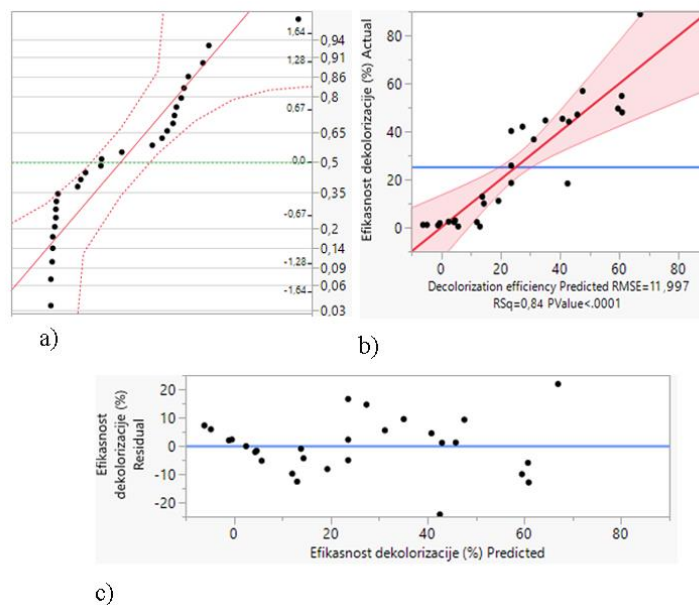




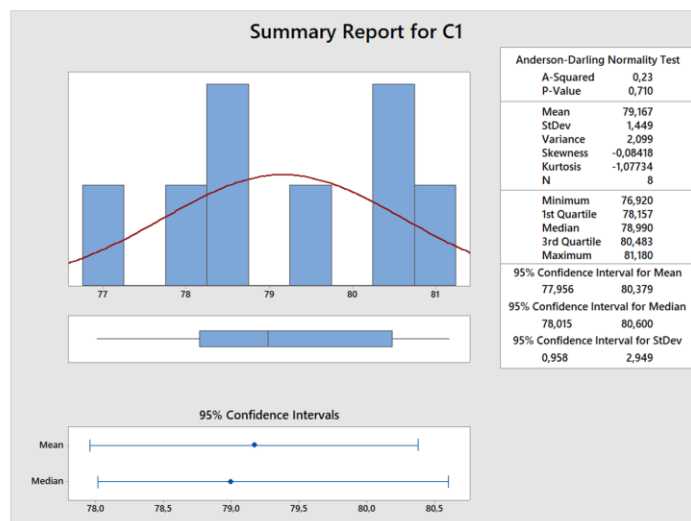
**Slika 18.** Dijagnostički dijagrami: a) Dijagram normalne raspodele; b) Dijagram zavisnosti stvarnih u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja crne boje; c) Dijagram odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na nultu liniju u tretmanu crne boje primenom  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa



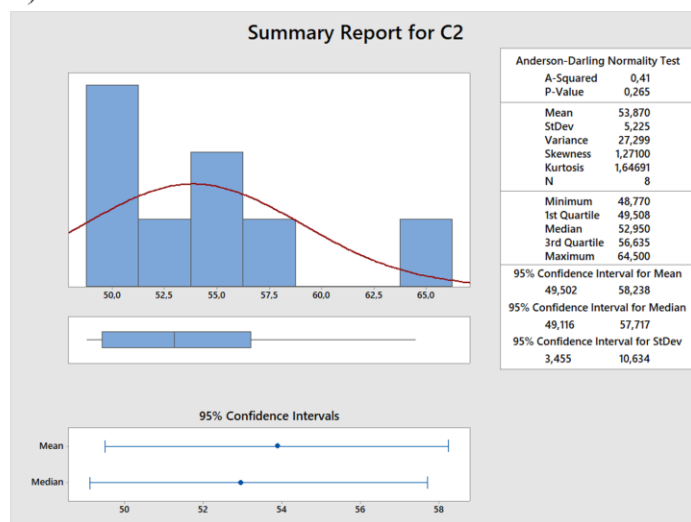
**Slika 19.** Dijagnostički dijagrami: a) Dijagram normalne raspodele; b) Dijagram zavisnosti stvarnih u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja crne boje; c) Dijagram odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na nultu liniju u tretmanu crne boje primenom  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa



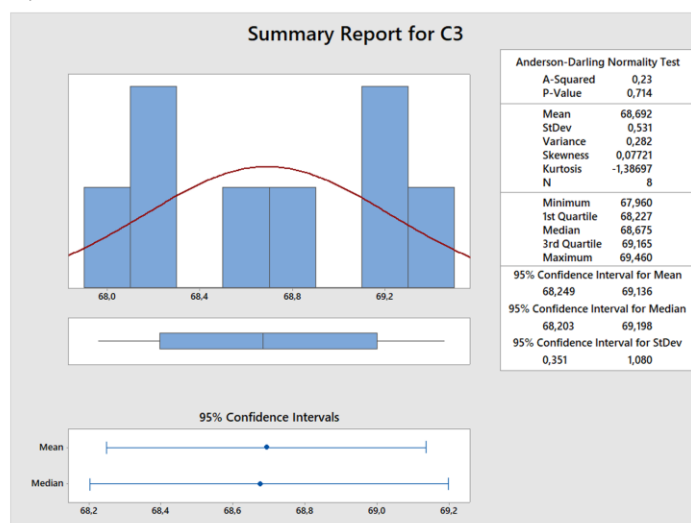
**Slika P20.** Dijagnostički dijagrami: a) Dijagram normalne raspodele; b) Dijagram zavisnosti stvarnih u odnosu na predviđene vrednosti efikasnosti obezbojavanja crne boje; c) Dijagram odstupanja standardizovanih reziduala u odnosu na nultu liniju u tretmanu crne boje primenom nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa



a)



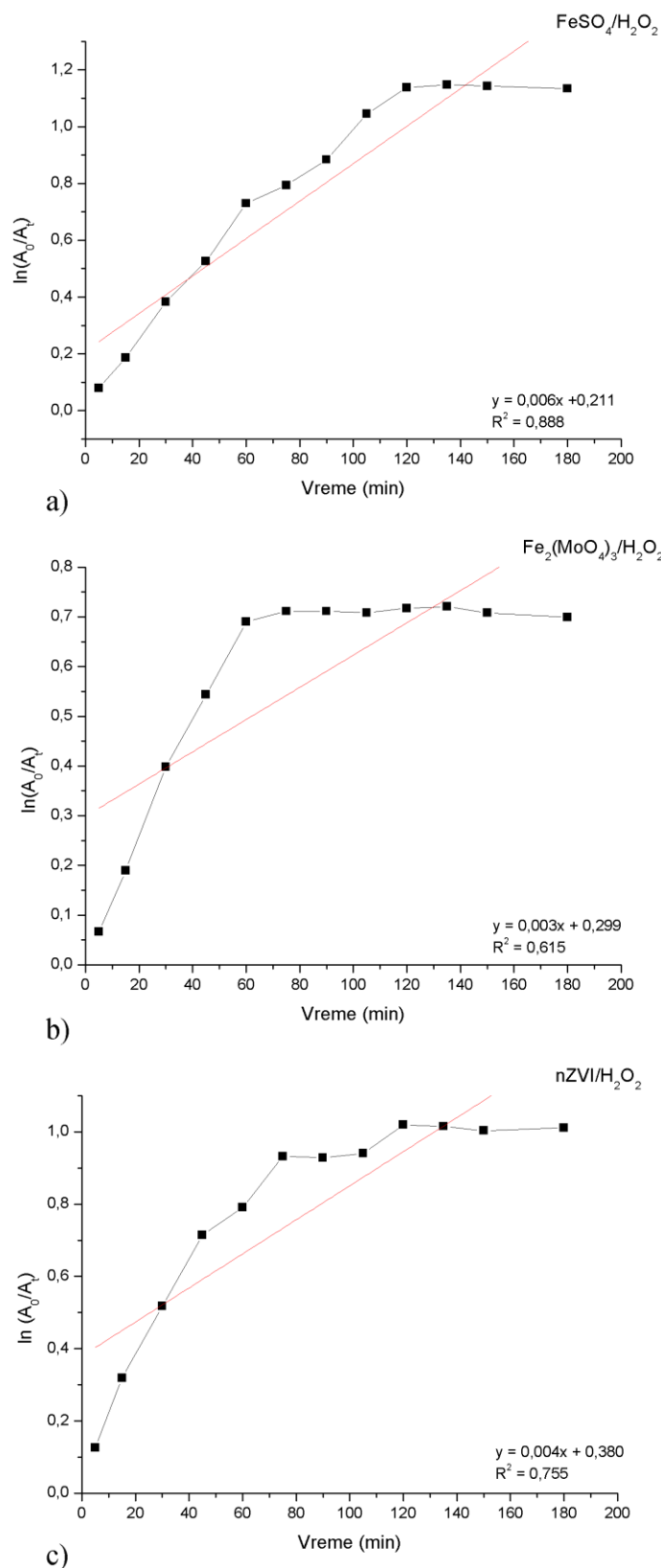
b)



c)

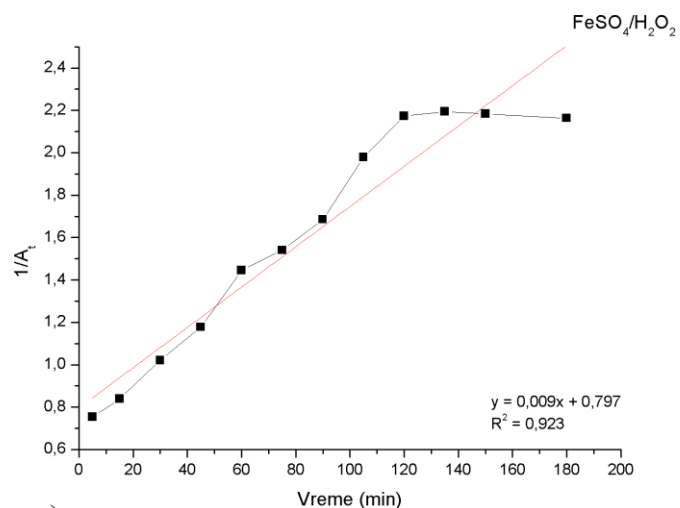
**Slika P21.** Verifikacija optimizovanog Fenton procesa u tretmanu crne boje:

a)  $FeSO_4/H_2O_2$ ; b)  $Fe_2(MoO_4)_3/H_2O_2$ ; c)  $nZVI/H_2O_2$

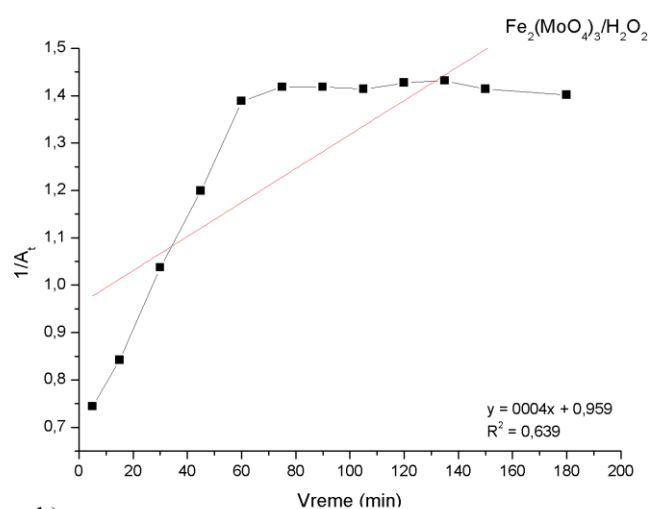


**Slika P22.** Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog crnom bojom pri optimalnim uslovima (model prvog reda):

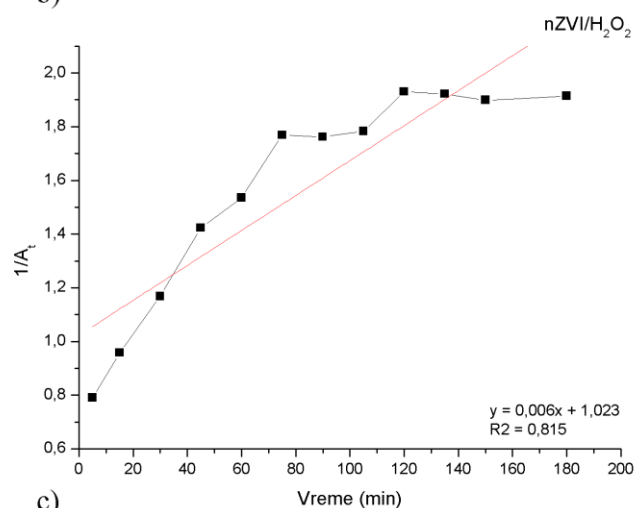
- a) FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa: [FeSO<sub>4</sub>] = 0,75 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 11 mM, pH = 2,47;  
 b) Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa: [Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>] = 0,75 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 mM, pH = 2;  
 c) nZVI/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton procesa: [nZVI] = 0,75 mg/L, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1 mM, pH = 2



a)



b)



c)

**Slika P23.** Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog crnom bojom pri optimalnim uslovima (model drugog reda):

a)  $\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{FeSO}_4] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 11 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2,47$ ;

b)  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$ ;

c)  $\text{nZVI}/\text{H}_2\text{O}_2$  Fenton procesa:  $[\text{nZVI}] = 0,75 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2$

## Biografija



MSc Vesna Gvoić, rođena je 4. decembra 1986. godine u Kikindi, Republici Srbiji. Gimnaziju „Jovan Jovanović Zmaj“ završila je 2005. godine u Novom Sadu. Studije na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu, na Departmanu za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, upisuje 2005. godine, a 2011. godine stiče zvanje diplomirani hemičar-biohemija. Iste godine upisuje master studije zaštite životne sredine. Master rad pod nazivom „Uticaj matriksa i doze ozona na promenu sadržaja prekursora odabranih dezinfekcionih nusprodukata u vodi“ odbranila je 2012. godine. Doktorske akademske studije na Prirodno-matematičkom fakultetu, studijski program hemija, upisuje 2013. godine.

Vesna Gvoić je zaposlena na Fakultetu tehničkih nauka, na Departmanu za grafičko inženjerstvo i dizajn od 2012. godine kao saradnik u nastavi, a 2014. godine birana je u zvanje asistenta. Od tada do danas izvodi vežbe na osnovnim i master akademskim studijama u okviru sledećih predmeta: Hemija u grafičkom inženjerstvu, Grafički materijali, Hemigrafija i Grafičko okruženje.

Od marta 2015. godine angažovana je kao istraživač u okviru projekta TR34014 „Karakterizacija kinetike i uticaja visoko hazardnih (emerging) polutanata otpadnih tokova grafičke industrije“, finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Boravila je na međunarodnoj razmeni kao doktorand u okviru CEEPUS projekta na Univerzitetu Nova Gorica - Slovenija, Univerzitetu Slavonski Brod - Hrvatska i Univerzitetu Bratislava - Slovačka.

Autor je i ko-autor 58 naučnih radova publikovanih u naučnim časopisima i prezentovanih na naučnim skupovima, od kojih je 6 sa SCI liste.

Novi Sad, Jul 2019. godine

Vesna Gvoić

---

**UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET**

**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj:  
RBR

Identifikacioni broj:  
IBR

Tip dokumentacije: Monografska dokumentacija  
TD

Tip zapisa: Tekstualni štampani materijal  
TZ

Vrsta rada: Doktorska disertacija  
VR

Autor: Vesna Gvoić  
AU

Mentor: dr Đurđa Kerkez, docent Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu  
dr Miljana Prica, vanredni profesor Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu  
MN

Naslov rada: Ispitivanje mogućnosti primene Fenton-procesa u tretmanu obojenih otpadnih voda grafičke industrije  
NR

Jezik publikacije: Srpski (latinica)  
JP

Jezik izvoda: Srpski/engleski  
JI

Zemlja publikovanja: Republika Srbija  
ZP

Uže geografsko područje: AP Vojvodina  
UGP

Godina: 2019.  
GO

Izdavač: Autorski reprint  
IZ

Mesto i adresa: Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad  
MA

Fizički opis rada: (7/189/398/55/84/-/1)  
(br. poglavlja/stranica/citata/tabela/slika/grafikona/priloga)  
FO

Naučna oblast: Hemijske nauke  
NO

Naučna disciplina: Primenjena hemija  
ND

Predmetna odrednica/ ključne reči: Fenton proces, grafička boja, nano nula valentno gvožđe, adsorpcija, ocenjivanje životnog ciklusa  
PO

UDK

Čuva se: Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine PMF-a u Novom Sadu  
ČU

Važna napomena: -  
VN

Izvod

Predmet izučavanja ove disertacije je ispitivanje mogućnosti primene homogenog, heterogenog i Fenton-sličnog procesa u tretmanu obojenih otpadnih voda grafičke industrije. Kao Fenton katalizatori korišćeni su sintetisani gvožđe(III)-molibdat i nano nula valentno gvožđe, kao i komercijalni gvožđe(II)-sulfat. Istraživanja su sprovedena u četiri faze. U prvoj fazi je izvršena sinteza i karakterizacija Fenton katalizatora, pri čemu su ustanovljene njihove osnovne morfološke karakteristike. Nano nula valentno gvožđe je sintetisano iz ekstrakta lišća hrasta, dok je gvožđe(III)-molibdat sintetisan putem tzv. vlažnog hemijskog postupka. U drugoj fazi je izvršena optimizacija Fenton procesa u tretmanu sintetičkih rastvora grafičkih boja primenom nove statističke metode, *definitive screening design*. U cilju postizanja maksimalnog stepena obezbojavanja i mineralizacije tretiranog uzorka ispitan je uticaj sledećih procesnih parametara: inicijalne koncentracije boje, koncentracije gvožđa, pH vrednosti i koncentracije vodonik-peroksida. Nakon ustanovljenih optimalnih uslova i izvršene verifikacije predloženog optimuma, sproveden je tretman realnog efluenta. Stepem mineralizacije tretiranog efluenta ustanovljen je na osnovu vrednosti sadržaja ukupnog organskog ugljenika i hemijske potrošnje kiseonika. U cilju razumevanja mehanizma degradacije grafičkih boja u Fenton procesu, kao i identifikacije prirode degradacionih produkata, izvršena je kvalitativna gasno-hromatografska/maseno spektrometrijska analiza. Kinetika obezbojavanja realnog efluenta najbolje je opisana primenom Behnajady - Modirshahla - Ghanbary modela, koji definiše inicijalnu brzinu i oksidacioni kapacitet posmatranog procesa. Rezultati su ukazali na moguću primenu Fenton procesa u tretmanu CMYK boja usled postizanja visokih efikasnosti obezbojavanja i mineralizacije tretiranih efluenata. Nedostatak primenjene metode se ogleda u činjenici da je većina uzoraka okarakterisana kao visoko toksična, a ujedno i izrazito kisela, budući da je ustanovljena optimalna pH vrednost Fenton tretmana 2 - 3. Stoga je u okviru treće faze istraživanja primenjen dodatni tretman realnog efluenta, adsorpcija na aktivnom uglju sintetisanom iz koštica divlje šljive. Adsorpcioni tretman je rezultovao smanjenjem toksičnosti kod svih tretiranih uzoraka, koji se karakterišu kao nisko do umereno toksični, te je sa tog aspekta moguće njihovo bezbedno ispuštanje u recipijent. Ujedno je ustanovljena i povećana mineralizacija uzoraka, kao posledica degradacije jedinjenja koja su inicijalno doprinela povećanoj toksičnosti. U četvrtoj fazi rada primenjena je metoda ocenjivanja životnog ciklusa sinteze Fenton katalizatora. Rezultati LCA su utvrdili da sinteza heterogenog Fenton katalizatora, gvožđe(III)-molibdata, ostvaruje najveće opterećenje životne sredine, dok bi se proces sinteze nano nula valentnog gvožđa mogao unaprediti modifikovanjem ekstrakcione faze uz korišćenje alternativnih materijala i obnovljivih izvora energije. Značaj predstavljenih rezultata se ogleda u činjenici da su uzorci obojenih otpadnih voda grafičke industrije prvi put podvrgnuti Fenton tretmanu koji je rezultovao visokim stepenom efikasnosti.

IZ

Datum prihvatanja teme od NN veća: 07.02.2019.  
DP

Datum odbrane:  
DO



Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime/prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik: dr Božo Dalmacija, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu

Član (mentor): dr Đurđa Kerkez, docent, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu

Član (mentor): dr Miljana Prica, vanredni profesor, Fakultet tehničkih nauka u Novom Sadu

Član: dr Milena Bečelić-Tomin, redovni profesor, Prirodno-matematički fakultet u Novom Sadu

Član: dr Marijana Ačanski, redovni profesor, Tehnološki fakultet u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD  
FACULTY OF SCIENCES**

**KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type: Monographic publication

DT

Type of record: Textual material, printed

TR

Content code: Thesis

CC

Author: Vesna Gvoić

AU

Mentor/comentor: PhD Đurđa Kerkez, Assistant Professor, Faculty of Sciences

PhD Miljana Prica, Associate Professor, Faculty of Technical Sciences

MN

Title: Investigation of Fenton-process application in the treatment of dye wastewater in printing industry

TI

Language of text: Serbian (Latin alphabet)

LT

Language of abstract: Serbian/English

LA

Country of publication: Republic of Serbia

CP

Locality of publication: AP Vojvodina

LP

Publication year: 2019.

PY

Publisher: Author's reprint

PU

Publication place: Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad

PP

Physical description: (7/189/398/55/84/-/1)

PD

(chapters/pages/literature/tables/pictures/graphs/additional lists)

Scientific field: Chemistry  
SF

Scientific discipline: Applied chemistry  
SD

Subject/ Key words: Fenton process, printing dye, nano zero valent iron, adsorption, life cycle assessment analysis  
SKW

UC

Holding data: Library of the Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Trg Dositeja  
Obradovića 3, Novi Sad  
HD

Note: -  
N

Abstract:

The subject of this thesis is exploring the possibility of homogeneous, heterogeneous and Fenton-like process application in the treatment of dye wastewater in printing industry. Synthesized iron(III)-molybdate and nano zero valent iron, as well as commercial iron(II)-sulfate were used as a Fenton catalyst. The research was carried out in four phases. In the first phase, the catalyst synthesis and their characterization were performed, whereby the morphological characteristics were established. Nano zero valent iron was synthesized from oak leaf extract and iron(III)-molybdate was synthesized by wet chemical process. In the second phase, the optimization of Fenton process was performed within the treatment of synthetic printing dye solution using a new statistical method, a *definitive screening design*. In order to achieve maximum decolorization and mineralization of the treated sample, the influence of following process parameters was conducted: initial dye concentration, iron concentration, pH value and hydrogen peroxide concentration. The treatment of printing effluent was performed after establishing optimal conditions and verifying the proposed optimum values. Mineralization degree of treated effluent was determined based on the results of total organic carbon and chemical oxygen demand. In order to understand the dye degradation mechanism in Fenton process, as well as to identify degradation products, a qualitative gas-chromatographic/mass spectrometric analysis was carried out. The kinetic studies of the printing effluent were best described by using the Behnjady-Modirshahla-Ghanbary model, which defines the initial speed and oxidation capacity of the process. The results indicated the possible application of the Fenton process in the treatment of CMYK dyes due to the high decolorization and mineralization efficiency of treated effluent. Disadvantage of the applied method is reflected in the fact that most of the samples are characterized as highly toxic and, at the same time, extremely acidic since the optimum pH value of Fenton treatment is 2 - 3. Therefore, in the third phase of the study, adsorption process on functionalized biochar prepared from wild plum kernels was applied on real printing effluent. Adsorption treatment resulted in toxicity reduction in all treated samples, characterized as low to moderately toxic. Therefore, from this aspect, treated effluent can be safely released into the recipient. At the same time, increased mineralization of the samples was established as a result of the compounds degradation that initially contributed to high toxicity. In the fourth phase, a life cycle assessment method of Fenton catalyst was applied. The results of the LCA indicated that the synthesis of the heterogeneous Fenton catalyst, iron(III) molybdate, achieved the highest environmental burden, while the synthesis of nano zero valent iron could be improved by modifying the extraction phase using alternative materials and renewable energy sources. The significance of the obtained results is high decolorization efficiency achieved by Fenton treatment of printing dye wastewater, which was used for the first time.

AB

Accepted by the Scientific Board: 07.02.2019.  
ASB

Defended on:

DE

Thesis defended board:

(Degree/Name/Surname/Title/Faculty)

DB

President: PhD Božo Dalmacija, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member (mentor): PhD Đurđa Kerkez, Assistant professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member (mentor): PhD Miljana Prica, Associate Professor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad

Member: PhD Milena Bečelić-Tomin, Full Professor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: PhD Marijana Ačanski, Full Professor, Faculty of Technology, Novi Sad