

# UPOTREBA FENTONOVOG REAGENSA U ŠARŽNIM POSTUPCIMA OBEZBOJAVANJA OBOJENE OTPADNE VODE

## APPLICATION OF FENTON'S REAGENT IN THE COLOURED TEXTILE WASTEWATER TREATMENT

Ana DAJIĆ<sup>1\*</sup>, Milica KARANAC<sup>2</sup>, Marina MIHAJLOVIĆ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu,  
Univerzitet u Beogradu, Beograd, Srbija  
Envico, d.o.o, Beograd, Srbija

<https://doi.org/10.24094/ptk.021.34.1.27>

*Sintetske boje koje se koriste u tekstilnoj industriji karakteriše visoka stabilnost što znatno utiče na proces tretmana otpadnih voda. Ove otpadne vode značajne su i po količini u kojoj se generišu i po negativnim uticajima koje mogu imati na životnu sredinu. Jedna od predloženih metoda za njihov uspešan tretman su unapređeni oksidativni procesi. Za potrebe istraživanja, otpadna voda simulirana je tako da po kvalitetu odgovara veoma zaprljanoj vodi iz tekstilne industrije. Boja iz simulirane otpadne vode uklanjana je korišćenjem Fentonovog reagensa. Korišćene količine hemijskih agenasa u skladu su sa principima čistije proizvodnje i uklapaju se sa zahtevima za očuvanje životne sredine.*

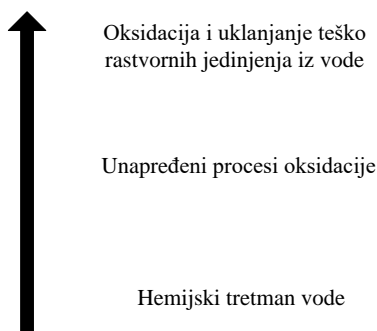
**Ključne reči:** prečišćavanje otpadnih voda; sintetske boje; Fentonov reagens

*Sintetic dyes used in textile industry are very stabile molecules, which greatly influence wastewater treatment. Wastewater treatment is one of the most important elements of pollution control but improved oxidative processes could be an easy and successful way to combat this problem. For the purposes of this research, wastewater was simulated so that the quality is like waste water from the textile industry. Dye from simulated textile industries wastewater was removed using a Fenton reagent. The quantities of chemical agents used are in accordance with the principles of cleaner production and compliance with the requirements for the preservation of the environment.*

**Key words:** wastewater purification; sintetic dye; Fenton reagent

### 1 Uvod

Prisustvo raznih zagađujućih materija u industrijskim otpadnim vodama dovodi do zagađenja zemljišta, površinskih i podzemnih voda [1,2]. Kako su ove zagađujuće materije prepoznate kao visoko toksične i kancerogene, čak i kada su prisutne u vrlo malim koncentracijama, njihovo uklanjanje je veoma važno.



Unapređeni oksidativni procesi predstavljaju kombinaciju fizičkih i hemijskih metoda čija je primena počela početkom 90-ih godina prošlog veka u procesima sterilizacije [3]. U tekstilnoj industriji u upotrebi je veliki broj različitih reaktivnih boja. Boje se prema svojoj strukturi mogu podeliti

\* Corresponding author, e-mail: aveljasevic@tmf.bg.ac.rs

na azo, karbonilne, ftalocijanske, antrahinonske, indogoidne, suporne, nitro boje itd. Azo boje, kao što je boja korišćena u ovom istraživanju, su najčešće korišćen tip boje u hemijskoj industriji. Prema svojoj strukturi i broju  $-N=N-$  grupa dele se na monoazo, diazo i triazo boje. Same boje koje se koriste u tekstilnoj industriji su štetne po živi svet. Dokazano je da izlaganje ovim bojama izaziva glavobolje, iritacije kože, krvarenja, mučnine, problem sa plućima...

Azo grupe u molekulima sintetskih boja mogu da budu vezane za različite reaktivne grupe pa ispuštanje otpadne vode ove vrste u vodoprijemnike ima negativne posledice. Za sintetske boje je karakteristično da su to veoma stabilna jedinjenja otporna na razne vrste tretmana te njihovo uklanjanje iz otpadnih voda predstavlja izazov. Obično se u procesu obrade otpadne vode pre ispuštanja u vodoprijemnike primenju fizicke, hemijske i/ili biološke metode obrade ali često tek kombinacija ovih metoda daje željene rezultate.

Jedna metoda koja u pojedinačnim slučajevima daje zavidne rezultate je alternativni tretman tzv. unapređeni oksidativni procesi (engl. advanced oxidation processes, AOP). Ovaj proces je veoma uspešan a kao posledicu nema neželjene nus proizvode. Jednostavnost, ekonomičnost i dostupnost gvožđa i vodonik-peroksida doprineli su tome da se Fentonov proces izdvoji od ostalih naprednih oksidativnih procesa. Koliko će Fentonov process biti uspešan u konkretnom slučaju zavisi od karakteristika same zagađujuće materije kao i uslova pod kojim se proces izvodi. Katalitičko-oksidativna smeša vodonik peroksida i jona gvožđa naziva se Fentonov reagens. U pristvu dvovalentnog gvožđa, razgradnjom vodonik peroksida nastaje hidroksilni radikal (jednačina 1) i što je glavna karakteristika Fentonovog procesa.



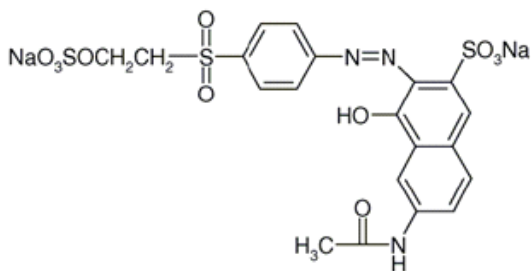
Klasična Fentonova reakcija, reakcija 1, predstavlja inicijalni korak stvaranja visoko reaktivnih  $\text{OH}\bullet$  radikala. Gvožđe u ovoj reakciji predstavlja katalizator dok se vodonik-peroksid tokom reakcije neprekidno troši i on predstavlja pogonsku silu reakcije. Uspeh oksidacionih Fenton procesa je rezultat aktivnosti različitih radikala koji se generišu tokom procesa. Ključni parametri od kojih zavisi uspeh reakcije su [4,5]:

- Koncentracija i odnos učesnika reakcije:  $[\text{Fe}^{2+}]$ ,  $[\text{Fe}^{3+}]$  i  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  i
- Uslovi pod kojima se izvodi reakcija: pH vrednost, temperatura, dužina trajanja reakcije, prisustvo  $\text{OH}$  radikala i prisustvo organskih i neorganskih zagađivača.

Hemijska reakcija između pomenutih reaktanata može da se odvija na nekoliko načina. Od količine  $\text{Fe}^{2+}$  jona i molekula  $\text{H}_2\text{O}_2$  zavisi po kom mehanizmu će se reakcija odvijati. Fentonov proces oksidacije je najefikasniji kada je pH vrednost smeše približno 3, odnosno u kiseloj sredini.

U istraživanju prikazanom u radu je korišćena boja Reactiv orange 16 koja pripada grupi anjonskih boja a najširu primenu našla je u tekstilnoj i papirnoj industriji. Hemijska struktura boje RO 16 prikazana je na slici 1 a mehanizam odvijanja reakcije odvija se:

1.  $\text{Fe}^{2+}$  sa vodonik-peroksidom prelazi u  $\text{Fe}^{3+}$  formirajući u tom procesu hidroksilni radikal i hidroksidni jon.  $\text{Fe}^{3+}$  se redukuje nazad u  $\text{Fe}^{2+}$  formirajući vodonikperoksilni radikal i proton.
2. Složeni mehanizam razgradnje organskih molekula počinje oksidacijom hidroksilnim radikalima, nastavlja se direktnom oksidacijom vodonik-peroksidom i oksidacijom drugih radikala i međusobnom reakcijom radikala.



Slika 1. Hemijska struktura boje RO16

Nakon tretmana otpadne vode opterećene ovim zagađujućim materijama, proizvodi degradacije su najčešće aromatični amini i fenolne supstance od kojih daljom oksidacijom nastaju alifatične i karboksilne kiseline.

## 2 Eksperiment

Ispitivanje mogućnosti obezbojavanja simulirane otpadne vode upotrebom Fentonovog reagensa izvedeno je u šaržnim uslovima. Za pripremu svih rastvora korišćena je destilovana voda. Predmetna ispitivanja izvedena su pri konstantnoj pH vrednosti smeše oko 3 a ispitan je uticaj količine gvožđa i količine vodonik-peroksida.

Rastvor boje RO 16 je napravljen rastvaranjem boje koja ima komercijalni naziv Bezaktiv Orange V-3R. Ova boja se može naći na tržištu i pod nazivom Remazol Brilliant Orange 3R. Njena svojstva su prikazana u Tabeli 1 [1]. Koncentracija rastvorene boje iznosila je 100 mg/dm<sup>3</sup>.

Tabela 1. Neka od svojstava sintetske boje RO 16

Molekulska formula	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub>
CAS broj	12225-83-1
Molarna masa, g/mol	617,54

Mešanje reakcione smeše izvedeno je na magnetnoj mešalici (Ika C-MAG HS 7), pri brzini mešanja od <250 obrt/min na sobnoj temperaturi. Podešavanje pH vrednosti vršeno je razblaženim 1 % rastvorom H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Zorka Pharma-Hemija d.o.o. 95-97 %) i podešavana je da bude približno 3. Vrednosti pH merene su multipH-metrom (WTW Multi340i/Set instrument, Weilheim, Germany). U eksperimentima korišćen je 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (NRK Inženjering, Beograd).

Sastav reakcionih smeša za eksperiment 1 – ispitivanje uticaja količine gvožđa na uspešnost obezbojavanja simulirane otpadne vode iz tekstilne industrije, vodenog rastvora boje RO16 i prikazan je u tabeli 2.

Tabela 2. Sastav reakcione smeše za eksperiment ispitivanje uticaja količine gvožđa na uspeh obezbojavanja

Oznaka	0.001-6	0.21-5	0.53-1	0.86-4	0.144-2
C(soli Fe <sup>2+</sup> ), mM	0,2	0,5	1,0	2,0	3,6

Reakcione smeše u eksperimentu 2 razlikovale su se prema koncentraciji vodonik-peroksida koje su bile 0,2; 0,5; 1,3; 2,23 i 4,5 mM respektivno.

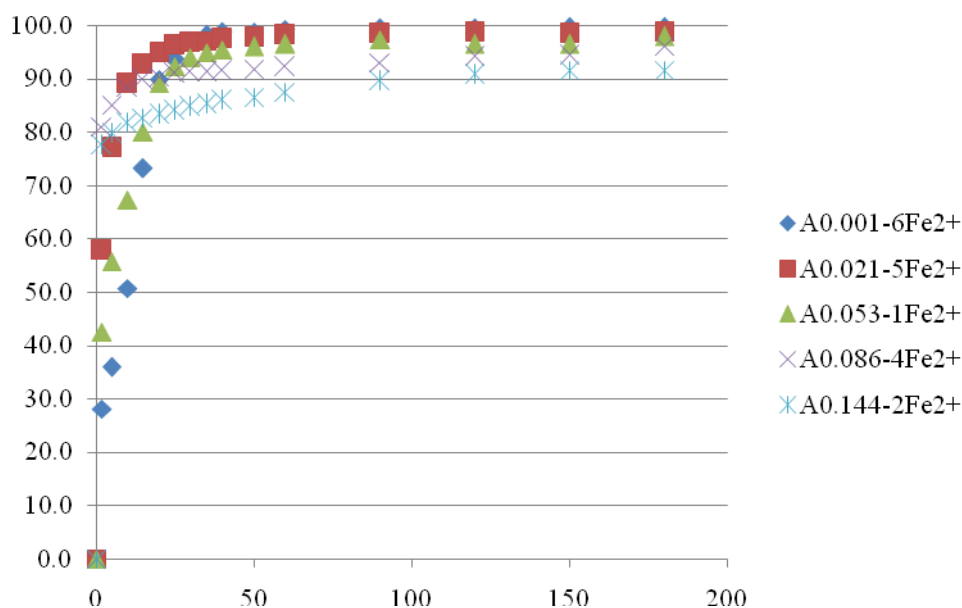
Promena uklanjanja boje praćena je merenjem absorbancije (A) na UV-Vis spektrofotometru, na  $\lambda_{\max}$  (RO16)=494 nm.

## 3 Rezultati i diskusija

Nakon završenih eksperimenata obezbojavanja, uzorci su analizirani na UV-Vis spektrofotometru.

### 3.1 Uticaj gvožđa na uspeh obezbojavanja

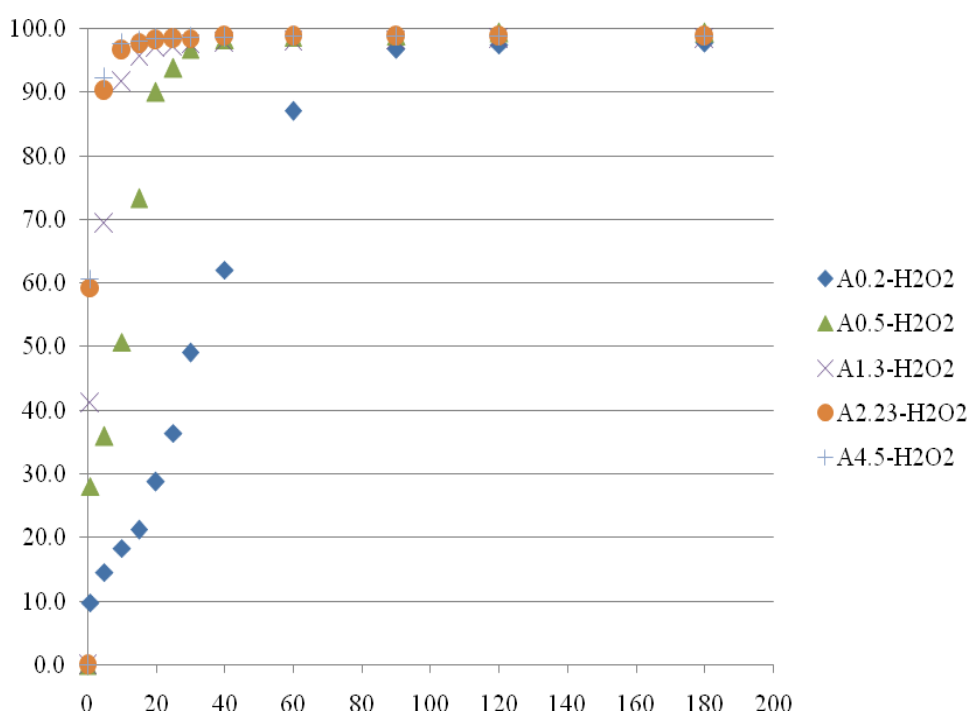
Slika 2 prikazuje eksperimentalne rezultate obezbojavanja sintetske boje RO 16 Fentonovim reagensom u šaržnom sistemu. Iako bilo koju od primenjenih kombinacija količina gvožđa u rastvoru možemo smatrati uspešnom, najveći uspeh obezbojavanja postignut je u reakcionoj smeši sa koncentracijom Fe<sup>2+</sup> od 0,5 mM.



Slika 2. Uticaj količine gvožđa u reakcionoj smeši na uspeh obezbojavanja u zavisnosti od vremena

### 3.2 Uticaj količine vodonik-peroksida u reakcionom sistemu

Vodonik-peroksid je važan učesnik u reakciji obezbojavanja vodenih rastvora Fentonovim reagensom.



Slika 3. Uticaj količine vodonik-peroksida u reakcionoj smeši na uspeh obezbojavanja u zavisnosti od vremena

Sa slike 3 možemo uočiti da je uklanjanje boje najuspešnije korišćenjem rastvora sa koncentracijom H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> od 2,23 mM. Kada posmatramo uticaj količine vodonik peroksida na reakciju obezbojavanja, primećujemo da u slučaju kada hemijska reakcija traje dugo, obezbojavanje je potpuno ali u slučaju kada reakcija traje kraće uspešno su se pokazale reakcione smeše sa umerenim količinama

vodonik peroksida. Ukoliko je koncentracija  $H_2O_2$  preniska, ne stvara se dovoljno hidroksilnih radikala i razgradnja boje nije dovoljno uspešna. Obrnuto, ako je koncentracija hidroksilnih radikala previsoka, višak  $H_2O_2$  na površini čestica gvožđa može stvoriti inertni film oksida gvožđa i zaustaviti njegovo dalje rastvaranje.

#### 4 Zaključak

Izvedena istraživanja prikazana u radu deo su istraživanja ispitivanja mogućnosti uklanjanja sintetskih boja u kontinualnim sistemima. Ova ispitivanja, pokazala su da se uklanjanje visokih koncentracija boje iz simuliranih otpadnih voda uspešno može postići rastvorima Fentonovog reagensa niskih koncentracija. Nedostatak Fenton tretmana je u tome što ova reakcija pokazuje uspeh u uskom opsegu pH vrednosti reakcione smeše. pH vrednost tretirane otpadne vode na kraju procesa je između 2 i 3 što je posebno nepovoljno sa aspekta ispuštanja otpadne vode u vodoprijemnike. Dalja istraživanja pored ispitivanja optimalnih uslova za izvođenje reakcije pozabaviće se i problematikom pH vrednosti tretirane otpadne vode pre ispuštanja u vodoprijemnike.

#### 5 Zahvalnica

This work was supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia (Contract No. 451-03-9/2021-14/200287).

#### 6 Reference

- [1] **Dajić, A., Mihajlović, M., Mandić-Rajčević, S., Mijin D., Jovanović M., Jovanović J.**, Improvement of the Textile Industry Wastewater Decolorization Process Using Capillary Microreactor Technology, *International Journal of Environmental Research* (2019), 13: pp. 213-222.
- [2] **Dajić, A., Stevanović, D., Karanac, M., Mihajlović, M., Jovanović, J., Mijin, D., Jovanović, M.**, 27.međunarodni kongres o procesnoj industriji Procesing '14, SMEITS, 2014, Beograd, Srbija, 2014.
- [3] **Shu, H., Chang, M.**, Pilot scale annular plug flow photoreactor by UV/ $H_2O_2$  for the decolourization of azo dye wastewater, *J. Hazard. Mater.B* 125 (2005) , pp. 244–251.
- [4] **Mijin D., Zlatić D., Ušćumlić G., Jovančić, P.**, Uticaj rastvarača na fotodegradaciju sintetske boje Reactive Orange 16 pomoću simulirane sunčeve svetlosti, *Hemijska Industrija*, 62 (5) (2008), pp. 275–281.
- [5] **Papić, S., Vujević, D., Koprivanac, N., Šinko, D.**, Decolourization and mineralization of commercial reactive dyes by using homogeneous and heterogeneous Fenton and UV/Fenton processes, *Journal of Hazardous Materials*, 164, Issues 2–3 (2009), pp. 1137-1145, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.008>.

