



Originalni naučni rad <https://doi.org/10.24094/ptk.025.1.113>

*Ključne reči:*  
*obojene otpadne vode;*  
*Acid violet 109;*  
*Fentonov reagens;*  
*mikroreaktorski sistemi*

## **PRIMENA UNAPREĐENOG PROCESA OKSIDACIJE ZA UKLANJANJE BOJE ACID VIOLET 109 IZ VODENIH RASTVORA PRIMENOM ŠARŽNIH I MIKROREAKTORSKIH SISTEMA**

*Key words:*  
*colored waste water;*  
*Acid violet 109;*  
*Fenton's reagent;*  
*microreactor systems*

APPLICATION OF AN ADVANCED OXIDATION PROCESS  
FOR THE REMOVAL OF ACID VIOLET 109  
FROM AQUEOUS SOLUTIONS IN BATCH  
AND MICROREACTOR SYSTEMS

**Ana DAJIĆ\***  
\* [aveljasevic@tmf.bg.ac.rs](mailto:aveljasevic@tmf.bg.ac.rs)

Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd  
ORCID: 0000-0002-4427-1393

**Marina MIHAJLOVIĆ**

Univerzitet u Beogradu, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd  
ORCID: 0000-0003-3643-345X

*Unapređeni procesi oksidacije imaju vrlo široku primenu u tretmanu industrijskih otpadnih voda. Ovi procesi uspešno se primenjuju i u tekstilnoj industriji za degradaciju boja zaostalih u otpadnoj vodi. U ovom radu su prikazani rezultati primene Fentonovog reagensa u alternativnom kontinualnom sistemu mikroreaktora. Mikroreaktorski sistem pokazuje brojne prednosti u odnosu na tradicionalni šaržni sistem. Zahvaljujući konstrukcionim karakteristikama unapređeno je mešanje i intenzifikacija procesa. Efikasnost degradacije ispitivana je korišćenjem boje Acid Violet 109 u šaržnom i mikroreaktorskom sistemu, pri različitim molskim odnosima  $Fe^{2+}/H_2O_2$ .*

*Advanced oxidation processes are widely used in the treatment of industrial wastewater. These processes are successfully used in the textile industry for the degradation of dyes remaining in wastewater. This paper presents the results of the application of the Fenton reagent in a continuous microreactor system. The microreactor system has numerous advantages over the traditional batch system. Thanks to the design features, mixing and intensification of the process has been improved. The efficiency of the degradation was investigated with the dye Acid Violet 109 in a batch and a microreactor system at different molar ratios of  $Fe^{2+}/H_2O_2$ .*

### **1. Uvod**

Odigravanje hemijskih reakcija u mikrosistemima nudi brojne prednosti u odnosu na reakcije u makrosistemima. Unutrašnje strukture mikroreaktora pokazuju veći površinski odnos koji povećava difuziona rastojanja među reaktantima pa je omogućen bolji presnos mase i toplote kao i bolja kontrola reakcionih uslova [1]. Ove prednosti je moguće iskoristiti i za poboljšanje unapređenog procesa oksidacije (eng. *advanced oxidation processes, AOP*) koji je primenjen u ovom istraživanju.

#### **1.1. Fentonova reakcija**

Fentonov proces je pogodan za koršćenje zbog svoje jednostavnosti, isplativosti i dostupnosti gvožđa i vodonik peroksida koji se koriste u ovom procesu. Ograničenje procesa je potencijalno formiranje mulja koji zahteva dodatni tretman i povećava troškove procesa.

Brojna istraživanja bavila su se primenom Fentonovog procesa u razgradnje sintetičkih boja. Zaključak istraživanja Papić i saradnika [2] bio je da se kombinacijom homogenih Fentonovih procesa i UV zračenja može postići visoka efikasnost razgradnje boje. Ovi eksperimenti uključivali su ispitivanje obezbojavanje rastvora tri sintetske boje: C.I. Reactive Yellow 3, C.I. Reactive Blue 2, and C.I. Reactive Violet 2. Drugi autori došli su do zaključka da bi Fentonov proces mogao biti poboljšan korišćenjem dugih katalizatora. Verma i saradnici [3] su uspešno koristili sistem kobalt (II)/askorbinska kiselina/vodonik peroksid za degradaciju tri boje: dve diazo, Reactive Black 5 (RB5) i Congo Red (CR) i jedne antrahinonske Disperse Blue 3 (DB3).

### *1.2. Mikroreaktorski sistemi*

Mikroreaktorski sistemi su relativno nove tehnologije koje, u nekim slučajevima, daju bolje rezultate nego konvencionalne tehnologije. Ove sisteme karakteriše kontinualan rad, prečnik kanala reaktora u rasponu od nekoliko do nekoliko stotina  $\mu\text{m}$ . Mikroreaktori mogu biti izvedeni kao čipovi, kapilarni mikroreaktori, mrežasti, katalizatorske zamke ili padajući filmovi. Pored precizne kontrole temperature prednost ovih sistema ogleda se i u bezbednosti procesa, minimalnoj potrošnji reaktanata, kratkom vremenu reakcije, minimalni uticaj procesa na životnu sredinu. Mikroreaktorski sistemi su pogodni za visoko egzotermne ili endotermne reakcije kao i reakcije koje zahtevaju upotrebu opasnih hemikalija. Značajna prednost je i što je lako uvećanje procesa jednostavnim povezivanjem jedinica.

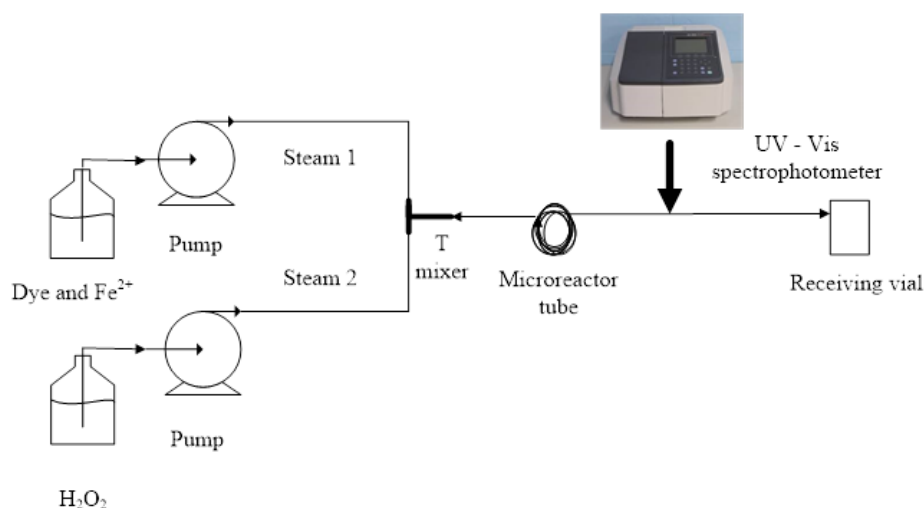
## **2. Eksperimentalni deo**

Ispitivanje mogućnosti obezbojavanja rastvora boje izvedeno je Fentonovim reagensom u mikroreaktorskim uslovima na sobnoj temperaturi. Rastvori boje napravljeni su korišćenjem destilovane vode i boje Acid Violet 109, DCC colorants (Ningbo, Kina). Sumporna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Zorka, Šabac) je korišćena za podešavanje pH vrednosti korišćenjem fotometra (Wastewater Treatment Photometer HI83314, Hanna, USA). Korišćen je vodonik peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3 %) proizvođača Galena Lab (Srbija) i gvožđe sulfat ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), analitičke čistoće proizvođača Centrohém (Srbija).

Rastvor boje, sa koncentracijom od  $100 \text{ mg/dm}^3$ , napravljen je rastvaranjem boje Acid violet 109 u destilovanoj vodi. Rastvori boje ove koncentracije smatraju se veoma zaprljanom otpadnom vodom. Nakon toga, rastvorima boje podešavana je pH vrednost 3 jer se prema literaturnim podacima i rezultatima prethodnih istraživanja [4] ova vrednost pokazala kao najpovoljnija. Podešavanje pH vrednosti izvedeno je razblaženim rastvorom  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Zorka Pharma-Hemija d.o.o. 95-97 %). pH vrednosti simulirane otpadne vode merene su pomoću Hanna Wastewater treatment photometer HI83314-02. U istraživanju ispitan uspeh obezbojavanja u šaržnim i mikroreaktorskim uslovima.

Reakcija u šaržnim uslovima izvedena je korišćenjem magnetne mešalice (Ika C-MAG HS 7). Mešanje reakcione smeše izvedeno je brzinom od 250 obr/min.

Reakcija u mikroreaktorskim sistemima izvedena je u reakcionom sklopu koji se sastojao od dve klipne pumpe (LC-20AD XR, Shimadzu), T miksera i politetrafluoroetilen reaktorima različitih prečnika i dužina. Na slici 1 data je skica aparature u kojoj izveden eksperiment. Pomoću prve pumpe (tok 1) reakcioni sistem se snabdeva rastvorom boje u kojoj je rastvorena so gvožđa dok se drugom pumpom reakcioni sistem snabdeva rastvorom vodonik-peroksida. Ova dva toka spajaju se pomoću T miksera nakon čega reakcija počinje u mikroreaktoru. Korišćeni su mikroreaktori izrađeni od politetrafluoroetilena visokih performansi. Na kraju reakcije uzorci su prihvatani i analizirani spektrofotometrijski.



Ilustracija 1. Šema mikroreaktorskog sistema [4]

Tokom procesa izvedenih u mikroreaktorskom sistemu verirani su brzina protoka reakcione smeše, molarni odnos reaktanata  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , dužina i prečnik mikroreaktora. Podaci o primenjenim reakcionim uslovima prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Reakcioni uslovi

	Vrednost	Jedinica
Pritisak	101,3	kPa
Temperatura	25	°C
pH	3	
Početna koncentracija boje	100	$\text{mgdm}^{-3}$
Prečnik mikroreaktora	0,3	mm
	0,5	
	0,8	
Dužina mikroreaktora	1	m
	5	
	15	
Molski odnos $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	5	
	10	
	20	
	40	
	100	

U cilju određivanja režima toka reakcione smeše kroz mikroreaktor određena je viskoznost smeše (korišćenjem viskozimetra LE0089, EU Instruments) i izračunat Rejnoldsov broj. Dobijene vrednosti Rejnoldsovog broja za sve smeše bile su između 8 i 20 što ukazuje da je tok bio laminarni bez obzira kojom brzinom se reakciona smeša kreće kroz reaktor. Za potrebe ovog istraživanja eksperimenti su izvedeni u reaktorima prečnika 0,3; 0,5 i 0,8 mm. Dužine reaktora bile su 1; 5 i 15 m.

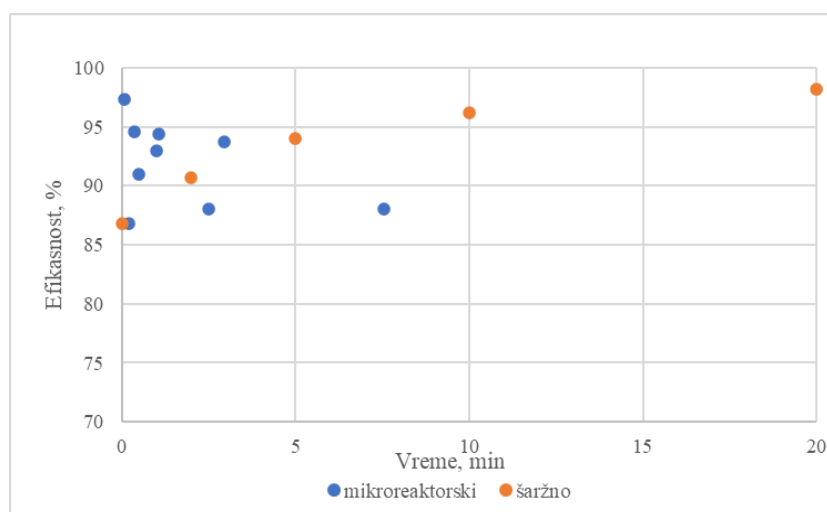
Vreme zadržavanja reakcione smeše u reaktoru odnosno vreme trajanja reakcije zavisi od brzine kojom se smeša kreće i od dimenzija reaktora, tabela 2. Proizvodi reakcije analizirani su spektrofotometrijski (Shimadzu UV–Vis 1700) na talasnoj dužini 590 nm.

Tabela 2. Vreme zadržavanja reakcione smeše u sistemu u zavisnosti od dimenzija reaktora

Protok, $\mu\text{l min}^{-1}$	Dužina mikroreaktora, m	Prečnik mikroreaktora, mm		
		0,3	0,5	0,8
		Vreme zadržavanja, s		
1	1	4	12	30
	5	21	59	151
	15	64	177	452
5	1	0,8	2,3	6,0
	5	4	12	30
	15	13	35	90

### 3. Rezultati i diskusija

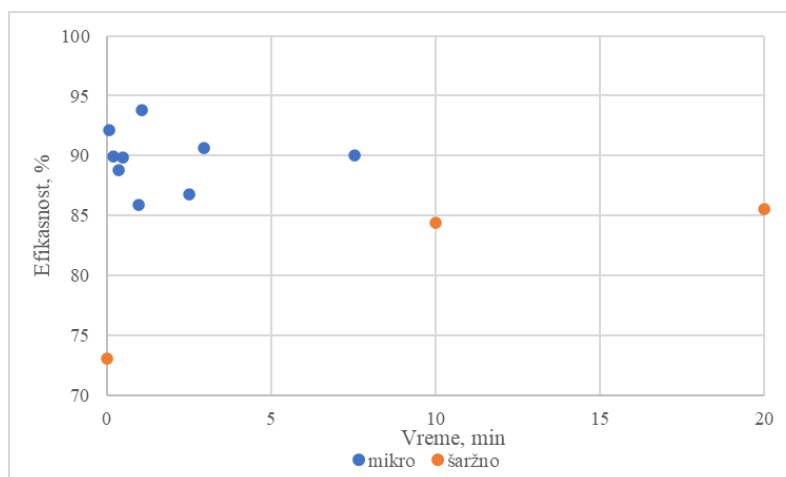
Slika 1 prikazuje rezultate ispitivanja uklanjanja boje AV109 iz vodenih rastvora u šaržnom i mikroreaktorskom sistemu. Molski odnosi reaktanata u reakciji čiji su rezultati prikazani na slici 1 bio je 0,5.



Slika 1. Uspeh obezbojavanja rastvora boje AV109 u mikroreaktorskom i šaržnom sistemu u zavisnosti od vremena pri molskom odnosu reaktanata  $c(\text{Fe}):c(\text{H}_2\text{O}_2)$  0,5

Slika 1 prikazuje da je reakcija uklanjanja boje iz vodenog rastvora daleko uspešnija u mikroreaktorskom sistemu kada je molski odnos reaktanata 0,5. U reakciji u mikroreaktoru prečnika 0,8 mm dugačkom 1 m, na kraju procesa koji je trajao samo 30 s u speh uklanjanja je 97% rastvorene boje. U šaržnom sistemu malo bolji uspeh, uklanjanje boje 98%, postiže se nakon 20 minuta trajanja reakcije. Kada se komentariše uspeh reakcije obezbojavanja vodenih rastvora boje trebalo bi imati na umu i druge karakteristike procesa a ne samo uspeh obezbojavanja. Efikasnost procesa u šaržnom sistemu je veća samo za 1% u odnosu na reakciju u mikroreaktorskom sistemu što je zanemarljivo mala razlika, pogotovo ako na umu imamo dužinu trajnja procesa i energiju koja se potroši na odigravanje reakcije u šaržnom sistemu.

Slika 2 prikazuje uspeh obezbojavanja u slučaju kada je molski odnos reaktanata  $c(\text{Fe}):c(\text{H}_2\text{O}_2)$  0,025.



Slika 2. Uspeh obezbojavanja rastvora boje AV109 u mikroreaktorskome i šaržnom sistemu u zavisnosti od vremena pri molskom odnosu reaktanata  $c(\text{Fe}):c(\text{H}_2\text{O}_2)$  0,25

Kada posmatramo rezultate nameće se zaključak da se reakcija uspešno odigrava i u šaržnom i u mikroreaktorskome sistemu. U ovom slučaju uspeh koji je u šaržnom sistemu postignut za 20 minuta, 86%, u mikroreaktorskome sistemu se postigne za manje od jednog minuta i to u slučaju kada se reakcija izvodi u mikroreaktoru prečnika 0,5 mm i dužine 5 m, odnosno kada je vreme trajanja reakcije razgradnje boje Acid violet 59 s.

#### 4. Zaključak

Cilj ovog istraživanja bio je ispitivanje mogućnosti razgradnje boje Acid violet Fentonovim reagensom u prisustvu dvovalentnog gvožđa kao katalizatora. Reakcije su izvedene u šaržnim i mikroreaktorskim uslovima primenom reakcionih smeša sa dva različita molska odnosa  $c(\text{Fe}^{2+}):c(\text{H}_2\text{O}_2)$  0,5 i 0,025.

Dobijeni rezultati su pokazali da se u ovakvim reakcionim uslovima reakcija odigrava sa više uspeha u mikroreaktorskim uslovima. Daleko uspešniji proces izveden je u mikroreaktorskim sistemima primenom bilo koje dužine i prečnika mikroreaktora korišćenjem bilo kog od dva ispitivana molska odnosa reaktanata. Reaktor srednje dužine, manja koncentracija vodonik peroksida i kraće trajanje reakcije bili su dovoljni za uspešno izvođenje reakcije obezbojavanja. Izvođenje reakcije u mikroreaktorskim sistemima je povoljnije i sa aspekta potrošnje hemikalija i energije i imaju i manji uticaj na životnu sredinu.

#### 5. Zahvalnica

Istraživanja u ovom radu izvršena su u okviru aktivnosti koje finansira Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod ugovorima evidencioni brojevi 451-03-136/2025-03/200287.

#### 6. References

- [1] Dong, G., Chen, B., Liu, B., Hounjet L.J., Cao, Y., Stoyanov, S. R., Yang, M., Zhang, B., Advanced oxidation processes in microreactors for water and wastewater treatment: Development, challenges, and opportunities, Water Research, Volume 211 (2022) 118047, ISSN 0043-1354, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118047>.

- 
- [2] **Papić, S.; Vujevic, D.; Koprivanac, N.; Sinko, D.**, Reactive dye degradation by AOPs; Development of a kinetic model for UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process, *J Hazard Mater*, 164 (2009), 2–3:1137–45., <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.09.008>.
- [3] **Verma A.; Bhunia P.; Dash R. R.**, Decolorization and COD reduction efficiency of magnesium over iron based salt for the treatment of textile wastewater containing di azo and anthraquinone dyes, *International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering*, 6 (2014) 365–372.
- [4] **Dajić, A., Mihajlović, M.** Novel treatment for dye decolorization using a microreactor system and Fenton's reagent. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 43 (2024) 2, 271–280. <https://doi.org/10.20450/mjce.2024.2903>.