

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ТЕХНОЛОШКО – МЕТАЛУРШКИ ФАКУЛТЕТ

Марија Ј. Јечменица Дучић

**Примена композитних угљеничних
електрода за електрохемијско
уклањање органских боја из водених
раствора – експериментални и
теоријски приступ**

докторска дисертација

Београд, 2023

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Marija J. Ječmenica Dučić

**Application of composite carbon electrodes for
electrochemical removal of organic dyes
from aqueous solutions – experimental
and theoretical approach**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2023

Ова дисертација је произашла као део рада две научноистраживачке групе Лабораторије за физичку хемију (050), Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду – Института од националног значаја за Републику Србију: „Уклањање загађујућих супстанци из животне средине“, чији је руководилац др Тања Брдарић, и „Фундаментални и примењени аспекти електрокатализе у енергетским системима и зеленим технологијама“, чији је руководилац др Снежана Брковић. Део истраживања спроведен је и на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду.

Ментори су др Милица Гвозденовић, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет, и др Драгана Васић Анићијевић, виши научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“.

Чланови комисије:

1. др Бранимир Гргур, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет
2. др Јелена Бајат, редовни професор Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет
3. др Радојица Пешић, доцент Универзитета у Београду, Технолошко-металуршки факултет
4. др Данка Аћимовић, научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију
5. др Бојан Јокић, ванредни професор Универзитета уметности у Београду, Факултет примењених уметности

Датум одбране: , 2023. године

Захвалница

Савети и смернице др Драгане Васић Анићијевић, вишег научног сарадника Института за нуклеарне науке „Винча“, били су прекретница у одлуци о избору теме, а њено несебично залагање, усмеравање и свесрдна помоћ дали су кључни допринос целокупној реализацији ове дисертације. Првенствено бих се захвалила њој и осталим колегама из Института за нуклеарне науке „Винча“ Унивезитета у Београду – Института од националног значаја за Републику Србију, који су дали научни допринос истраживању представљеном овде:

- истраживачима приправницима Марији Симић, на помоћи у обради резултата електрохемијских мерења, и Лазару Ракочевићу, на поставци експеримента и тумачењу резултата XPS анализе;
- истраживачу сараднику Александру Крстићу, на свеобухватној помоћи око реализације GC/MS и UPLC анализе;
- научном сараднику др Николи Здолшеку, на реализацији FTIR мерења и помоћи око публикавања рада,
- научним сарадницима др Снежани Брковић и др Ивани Перовић, на пруженом знању и помоћи током поставке електрохемијских експеримената.

Посебну захвалност бих исказала колегиницама из истраживачке групе „Уклањање загађујућих супстанци из животне средине“, чија пријатељска подршка није изостала током свих фаза рада на овој дисертацији: др Данки Аћимовић и др Бранислави Савић, научним сарадницима Института за нуклеарне науке „Винча“, на свесрдној помоћи и саветима у вези синтезе и припреме материјала, и вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“, др Тањи Брдарих која је, поред дела истраживања у вези електрохемијске карактеризације материјала, највише допринела осмишљавању концепта дисертације и произашлим публикацијама.

Захваљујем се и редовним професорима Технолошко–металуршког факултета Универзитета у Београду, др Бранку Бугарском на личном ангажовању и помоћи, безрезервној подршци и интересовању за мој научни рад, као и др Милицу Гвозденовић на људском приступу у менторству, пуном подстицајне и охрабрујуће топлине. Посебну захвалност желим да изразим др Милошу Миловићу, вишем научном сараднику Института техничких наука САНУ, на добронамерности, разумевању и стручној помоћи у вези структурне карактеризације материјала.

На сталној спремности да помогну у свакодневној сарадњи, и свим лепим тренуцима, захваљујем се свим колегама из Лабораторије за физичку хемију (050), Института за нуклеарне науке „Винча“ Унивезитета у Београду – Института од националног значаја за Републику Србију.

Душку, мојим родитељима, пријатељима и породици

И овде, још нешто: „Само напиши, нешто, шта било...“ Како да толико свашта стане у једно нешто? А било је свашта... И лепог, и ружног. Овде нема референци.

Душко, без тебе на почетку, не би било исто на крају. И ниједан пут не би био исти. Хвала ти. у животу, на животу... „Мина, остави телефон!“ Смејеш ли се из грла, зовеш ли на несташну игру? Било је ситница... „Машо, имаш ли две исте чарапе?“ Јеси ли дивна у овом свету? Било је и крупних ствари... „Тамара, хоћеш ли моћи да одеш, да дођеш, да овденеш, да доведеш...“. И суза: „Да сте одмах позвале тетку и извиниле се!“, и смеха: „Бака Сека је направила палачинке!“ и „Путујемо за викенд!“...На крају, и није тако страшно то нешто. Понекад закаснимо, понекад пожуримо. И успут свашта променимо. И ми се променимо...Важно је да стижемо где смо пошли.

Хвала вам, свима.

Сажетак

Електрооксидација (ЕО) органских полутаната припада напредним електрохемијским оксидационим процесима (ЕАОPs), групи захвалних, еколошки прихватљивих технологија за третман отпадних вода. Електрооксидација се користи у случају када се конвенционалне технике покажу неефикасним, јер се загађивачи уклањају на јединствен начин, и могу се разградити чак до угљен диоксида и воде. Шира употреба ЕО ограничена је малом ефективношћу због високих захтева за енергијом, али су могућности за унапређење процеса разноврсне. Једна од главних стратегија за повећање примењивости ЕО у пракси је контролисани развој високо ефикасних електрода, иако он за резултат често има сложена и скупа решења. Софистицирани дизајн недвосмислено доприноси томе да електрохемијске перформансе електрода буду задовољавајуће, али материјал за њихову израду такође би требало да буде једноставан, јефтин и лак за припрему. Употреба економски прихватљивих и обновљивих материјала, као што су то угљенични материјали велике специфичне површине, отвара нове могућности развоја специфичних и веома ефикасних електрода, чија је синтеза лака и једноставна.

У овом раду, истражена је електрооксидација органских боја применом једноставно припремљених материјала са угљеничном основом нанетих на јефтине подлоге од нерђајућег челика (оксид метала (MO_2)/угљенична основа@SS). Циљ истраживања био је да се омогући систематски увид у ефикасност композитних активних/неактивних електрода и механизам деградације органских боја у сулфатном електролиту. Електроде су структурно и електрохемијски окарактерисане, а студија стабилности њиховог рада, као и поновљивости њихове припреме и примене, показале су да су погодне за употребу у електрохемијским процесима. Претпостављен је механизам индиректне електрооксидације полутаната, посредством хидроксил радикала ($\bullet\text{OH}$) који настају на површини аноде.

Ефикасна електрооксидација потврђена је током прелиминарних истраживања, поређењем дегарације Родамина Б, као модела полутаната, на MWCNT, $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$, и PbO_2/GNR електроди (као аноди). Претходна претпоставка о индиректном механизму деградације допуњена је прорачунима интеракција $\bullet\text{OH}$ радикала са одговарајућим моделима површина: графен(0001), $\text{SnO}_2(001)$, и $\text{PbO}_2(001)$, базираним на теорији функционала густине (DFT). Уочено је да је адсорбовани $\bullet\text{OH}$ радикал стабилнији на оксидима метала него на угљеничној компоненти материјала, што за резултат има ефикаснију деградацију Родамина Б на композитним електродама.

У даљим истраживањима, као модел полутанта коришћена је смеша три боје на бази фенола: бромокрезол зеленог (BCG), крезол црвеног (CR) и тимол плавог (TB). Компаративно истраживање електрохемијске деградације смеше, укупне почетне концентрације боја од 15 ppm, изведено је применом GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS електроде. Кинетика деградације одређена је као мера ефикасности процеса, а главни производи и степен минерализације су праћени ради утврђивања механизма деградације. Примећено је да се брзина деградације свакако повећава са додатком металних оксида, али да ефикасност највише зависи од хемијске структуре боје. Ови ефекти су најочигледнији у случају крезол црвеног, тако да је предложен механизам у коме је интеракција •ОН радикала са хетероатомима кисеоника у прстеновима фенола, почетни корак у деградацији ове боје до ароматичних једињења оксидованих у различитој мери. Механизам је потврђен DFT прорачунима реактивности молекула крезол црвеног према нападу радикала.

Овај рад пружа корисне информације о могућностима израде јефтених електрода од угљеничних композита, које се лако припремају nanoшењем на јефтину подлогу од нерђајућег челика. Приказани резултати могу пружити добру основу у циљу изналажења могућности добијања једноставних и јефтених електрода, које имају задовољавајућу ефикасност у уклањању органских полутаната. Очигледно је да се додатком оксида метала постиже повећање брзине деградације, као и да се електрогенерисаним •ОН радикалом ароматичне структуре не могу разградити до алифатичних производа. Серија сличних боја је електрохемијски третирана применом серије сличних електрода, што омогућава систематски увид у процес њихове деградације. Закључак је да је познавање механизма деградације и потенцијалног присуства токсичних споредних производа, кључно за будуће стратегије развоја система за уклањање једињења на бази фенола из водених раствора.

Кључне речи: угљеничне нанокомпозитне електроде, електрохемијска оксидација, фенолни органски полутанти, DFT прорачуни

Научна област: Технолошко инжењерство

Ужа научна област: Хемијско инжењерство

Abstract

Electrooxidation (EO) of organic pollutants belongs to electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs), a group of promising, environmental friendly technologies for wastewater treatment. Because contaminants are removed in unique way, and can be degraded even up to carbon dioxide and water, electrooxidation is used when conventional technologies are ineffective. Widespread use of EO is limited by low effectiveness resulting from high energy requirements, but possibilities for further process improvement are huge. Controlled design of highly efficient electrodes is currently one of the main strategies to improve the applicability of EO in practice, although it often results in the development of complex and expensive materials. Undoubtedly, sophisticated electrodes contribute to satisfactory electrochemical performance, but the electrode material should also be simple, affordable and easy to prepare. The use of economically acceptable and sustainable materials, such as high-surface area carbonaceous materials, opens new possibilities for the development of easily synthesized, but highly specific and highly efficient electrodes.

In this work, the electrooxidation of organic dyes was investigated using simply prepared, carbon-based materials deposited on low-cost stainless steel substrate (metal oxide (MO₂)/ carbonaceous base@SS). The goal of the research was to provide a systematic insight into the efficiency of composite active/non-active electrodes and the degradation mechanism of organic dyes in sulphate electrolyte. The electrodes were structurally and electrochemically characterized, and studies of their stability, repeatability and reproducibility showed that they are suitable for use in electrochemical processes. An indirect mechanism of EO, mediated by hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$) generated on the anode surface, is assumed.

Effective electrooxidation was confirmed during preliminary research by comparative analysis of MWCNT, SnO₂/MWCNT, and PbO₂/GNR electrodes as anodes for the degradation of Rhodamine B as a model organic pollutant. Previous assumption that the degradation mechanism is indirect was complemented with Density Functional Theory (DFT) calculations of $\bullet\text{OH}$ radical interaction with appropriate model surfaces: graphene(0001), SnO₂(001), and PbO₂(001). It was found that the adsorbed $\bullet\text{OH}$ radical is more stabilized on the metal oxide compared to the carbonaceous component of the materials, resulting in a more efficient degradation of Rhodamine B on the composite electrodes.

In further research, a mixture of three phenol-based dyes was used as a model organic pollutant: bromocresol green (BCG), cresol red (CR) and thymol blue (TB). A comparative study of the electrochemical degradation of the mixture with a total initial dyes concentration of 15 ppm was performed using GNP@SS, SnO₂/GNP@SS and TiO₂/GNP@SS electrodes. Degradation kinetics were determined to quantify efficiency, and the main products and the

mineralization extends were tracked to gain a fundamental understanding of the degradation mechanism. It has been observed that the improvement of the degradation rate is constant upon the addition metal oxides, but the efficiency is mainly depended on the chemical structure of the dyes. These effects are most obvious with cresol red dye, so the proposed mechanism involves the attack of •OH radical on the oxygen heteroatoms of phenolic rings, as the initial step in its degradation to aromatic compounds oxidized to different extents. The mechanism is corroborated with the DFT calculations of the reactivity of cresol red molecules towards radical attack.

This work provides useful information for the design of low-cost, easy-to-prepare carbon composite electrodes deposited on a low-cost stainless steel substrate. The results could be a good basis for further efforts in finding simple, affordable, but satisfactory efficient electrodes for the electrochemical removal of organic pollutants. It is evident that the addition of non-active metal oxides leads to an improvement in the degradation rate, but it is also evident that the electrogenerated •OH radical is unable to degrade aromatic structures to aliphatic products. A series of similar dyes is electrochemically treated on a series of similar electrodes, which allows a systematic insight into the degradation process. The conclusion is that knowledge about the degradation mechanism and the presence of potentially toxic residual products is crucial in further strategies for the development of systems for the removal of phenol-based compounds from aqueous solutions.

Keywords: carbon nanocomposite electrodes, electrochemical oxidation, phenolic organic pollutants, DFT calculations

Scientific field: Technological engineering

Field of scientific specialization: Chemical engineering

САДРЖАЈ

Захвалница	i
Сажетак	iii
Abstract	v
Списак слика	xi
Списак табела	xiv
Поглавље 1	
Увод	1
1.1 Предмет и циљ истраживања	2
1.2 Полазне хипотезе и разматрања	2
1.3 Релевантност и мотивација	3
Поглавље 2	
Електрохемијска оксидација посредством хидроксил радикала	4
2.1 Процеси са индиректном електрохемијском оксидацијом	4
2.2 Утицај природе материјала аноде на ефикасност процеса	5
2.2.1 Утицај реакције издвајања кисеоника (OER)	5
2.2.2 Активне електроде	6
2.2.3 Неактивне електроде	6
2.3 Утицај процесних параметара на ефикасност деградације	7

Поглавље 3

Припрема електрода и електрохемијска поставка процеса деградације	9
3.1 Избор материјала	9
3.2 Избор електролитичког медијума	10
3.3 Избор подлоге	10
3.4 Експериментални део	11
3.4.1 Припрема материјала	11
3.4.2 Припрема електрода	11
3.4.3 Електрохемијска карактеризација електрода	12
3.4.3.1 Одређивање почетног потенцијала реакције издвајања кисеоника	12
3.4.3.2 Студије стабилности, репродуцибилности и поновљивости	12
3.5 Резултати и дискусија	12
3.5.1 Припрема материјала и електрода	12
3.5.2 Одређивање почетног потенцијала реакције издвајања кисеоника	13
3.5.3 Студије стабилности, репродуцибилности и поновљивости	15
3.6 Закључци	18

Поглавље 4

Прелиминарна истраживања – деградација Родамина Б	19
4.1 Теоријски параметри система за DFT прорачуне	20
4.1.1 Fukui индекси реактивности	20
4.1.2 Енергија адсорпција реактивних врста	20
4.2 Експериментални део	21
4.2.1 Структурна карактеризација материјала	21
4.2.2 Деградација Родамина Б	21
4.2.3 Прорачуни засновани на теорији функционала густине (DFT)	22
4.3 Резултати и дискусија	23
4.3.1 XPS анализа	23

4.3.2	Деградација Родамина Б	27
4.3.3	DFT прорачуни	30
4.3.3.1	Прорачуни Fukui индекса реактивности молекула Родамина Б	30
4.3.3.2	Прорачуни енергије адсорпције реактивних врста	33
4.4	Закључци	35

Поглавље 5

Деградација смеше органских боја		37
5.1	Експериментални део	38
5.1.1	Структурна карактеризација материјала	38
5.1.1.1	FTIR анализа	38
5.1.1.2	XRD анализа	38
5.1.2	Електрохемијска карактеризација	39
5.1.3	Деградација смеше боја	39
5.1.3.1	UV/Vis спектрофотометрија	40
5.1.3.2	UPLC анализа	40
5.1.3.3	TOC анализа	40
5.1.4	Испитивање механизма деградиције	41
5.1.4.1	GC/MS анализа	41
5.1.4.2	DFT прорачуни	41
5.2	Резултати и дискусија	41
5.2.1	Структурна карактеризација материјала	41
5.2.1.1	FTIR анализа	42
5.2.1.2	XRD анализа	42
5.2.2	Електрохемијска карактеризација електрода	43
5.2.3	Деградација смеше боја	45
5.2.3.1	UV/Vis карактеризација	46
5.2.3.2	Кинетика деградиције	49

5.2.3.3	TOC анализа	52
5.2.4	Механизам и производи електрохемијске деградације	53
5.2.4.1	GC/MS анализа деградације смеше боја	53
5.2.4.2	Деградација крезол црвеног (CR)	55
5.2.4.2.1	UPLC анализа	55
5.2.4.2.2	GC/MS анализа	56
5.2.4.2.3	DFT прорачун реактивности	58
5.3	Закључци	60
Поглавље 6		
Закључак		
6.1	Сугестије за будућа истраживања	62
7	Литература	65
8	Прилог	
Улазни подаци за DFT прорачуне		
8.1	Геометријска оптимизација адсорбованог •ОН радикала ($M_A(\bullet\text{OH})$) на површини SnO_2 (за рачунање енергија адсорпције)	72
8.2	Геометријска оптимизација изолованог молекула боје крезол црвено (CR) (за прорачуне електронске структуре изолованог молекула)	76
9	Биографија аутора	80

Списак слика

Поглавље 3

- Слика 3.1:** Облик и димензије подлога од нерђајућег челика, облаганих испитиваним материјалима. 11
- Слика 3.2:** (а) Трансмисиона електронска (ТЕМ) микрографија синтетисаних SnO₂ честица (снимљено на микроскопу Talos F200X, FEI Company, напон убрзања 200 kV)⁷³; (б) Фотографија коришћене електрохемијске ћелије. 13
- Слика 3.3:** Линеарни волтамограми: (а) MWCNT@SS, GNP@SS, SnO₂/MWCNT@SS и PbO₂/GNR@SS електроде, снимљени у брзином 10 mV/s; (б) GNP@SS, SnO₂/GNP@SS, TiO₂/GNP@SS и чисте SS електроде, снимљени брзином 50 mV/s.⁸⁰ 14
- Слика 3.4:** Циклична стабилност SnO₂/GNP@SS електрода: (а) електрода 1; (б) електрода 2. 15
- Слика 3.5:** Поновљивост процеса на електроди 1: (а) поређење цикличних волтамограма два индивидуална експеримента и (б) поређење карактеристичних пикова густине струје. 16
- Слика 3.6:** Поновљивост процеса на електроди 2: (а) поређење цикличних волтамограма два индивидуална експеримента и (б) поређење карактеристичних пикова густине струје. 17
- Слика 3.7:** Репродуцибилност SnO₂/GNP@SS електроде: поређење карактеристичних пикова анодне густине струје две независно припремљене електроде (електроде 1 и електроде 2). 17

Поглавље 4

- Слика 4.1:** Структурна формула Родамина Б.⁸⁷ 19
- Слика 4.2:** Изглед раствора Родамина Б након 90 min електрохемијског третмана. 22
- Слика 4.3:** DFT модели истраживаних површина: (а) графен(0001); (б) SnO₂-рутил(001) и (в) PbO₂-рутил(001).⁷³ 23
- Слика 4.4:** XPS спектри чистог MWCNT: (а) прегледни спектар ниске резолуције, (б) O 1s спектар високе резолуције и (в) C 1s спектар високе резолуције. 24

Слика 4.5: XPS спектри SnO ₂ /MWCNT: (а) прегледни спектар ниске резолуције, (б) спектар Sn 3d високе резолуције, (в) спектар O 1s високе резолуције и (г) спектар C 1s високе резолуције.	25
Слика 4.6: XPS спектри PbO ₂ /GNR: (а) прегледни спектар ниске резолуције, (б) спектар Pb 4f високе резолуције, (в) спектар O 1s високе резолуције и (г) спектар C 1s високе резолуције.	26
Слика 4.7: Хронопотенциограми MWCNT@SS, SnO ₂ /MWCNT@SS и PbO ₂ /GNR@SS електроде снимљени током деградације Родамина Б при густини струје од 20 mA/cm ² .	27
Слика 4.8: (а) UV/Vis спектри електролита (0.1 M Na ₂ SO ₄) током 180 min електролизе на MWCNT@SS електроди. UV/Vis апсорпциони спектри Родамина Б током електрохемијске деградације на електродама (б) MWCNT@SS, (в) SnO ₂ /MWCNT@SS и (г) PbO ₂ /GNR@SS.	28
Слика 4.9: Деградација Родамина Б на испитиваним електродама: (а) Деградационе криве; A ₀ је апсорбанца Родамина Б у 0.1 M Na ₂ SO ₄ на 554 nm пре електролизе; (б) Линеаризовани облици кривих деградације.	29
Слика 4.10: Модел молекула Родамина Б са наглашеним етил атомима најсклонијим нуклеофилним и нападима радикала. ⁷³	33
Слика 4.11: Енергетски профили првог и другог ступња реакције издвајања кисеоника (OER) на моделованим површинама: графен(0001), SnO ₂ (001) и PbO ₂ (001), одређени при потенцијалу E = 0 V vs. RHE.	35
 Поглавље 5	
Слика 5.1: Структурне формуле компоненте испитиване смеше органских боја: (а) бромокрезол зелено (BCG), (б) крезол црвено (CR) и (в) тимол плаво (TB). ⁸⁷	37
Слика 5.2: Изглед раствора смеше боја BCG, CR и TB након 90 min електрохемијског третмана.	40
Слика 5.3: FTIR спектри испитиваних материјала (GNP, SnO ₂ /GNP и TiO ₂ /GNP).	42
Слика 5.4: XRD дифрактограм облога од GNP, SnO ₂ /GNP и TiO ₂ /GNP, снимљен након употребе електрода у процесу електрохемијске оксидације органских боја.	43
Слика 5.5: Циклични волтамограми GNP@SS, SnO ₂ /GNP@SS и TiO ₂ /GNP@SS електроде у 0.1 M Na ₂ SO ₄ са различитом концентрацијом модела полутанта: (а) електролит и раствори најмање и највеће укупне концентрације смеше боја и (б) пун опсег испитиваних концентрација.	44
Слика 5.6: Хронопотенциограми електрода GNP@SS, SnO ₂ /GNP@SS и TiO ₂ /GNP@SS, снимљени током деградације смеше органских боја при густини струје од 10 mA/cm ² .	46

Слика 5.7: UV/Vis спектри смеше боја (почетног раствора модела полутанта у процесу деградације) и њених компоненти.	46
Слика 5.8: UV/Vis апсорпциони спектри раствора модела полутанта (леви панели) и електролита (десни панели), добијених у току 150 min њиховог електрохемијског третмана применом: (а) GNP@SS; (б) SnO ₂ /GNP@SS и (в) TiO ₂ /GNP@SS електроде.	48
Слика 5.9: UV/Vis апсорпциони спектри раствора боје BCG, добијених у току 150 min електрохемијског третмана применом GNP@SS електроде.	49
Слика 5.10: UPLC анализа: (а) Индивидуални хроматограми смеше боја и њених компоненти (BCG, CR и TB); (б) Хроматограми почетног (смеше боја) и раствора добијених током електрохемијске деградације смеше боја на GNP@SS електроди.	50
Слика 5.11: Криве деградације смеше боја и модели закона псеудо-првог реда рекације: (а) смањење укупне концентрације модела полутанта током деградације на GNP@SS, SnO ₂ /GNP@SS и TiO ₂ /GNP@SS електроди; (б), (в) и (г) смањење концентрације појединачних компоненти смеше током деградације на GNP@SS, SnO ₂ /GNP@SS и TiO ₂ /GNP@SS електроди, респективно.	51
Слика 5.12: GC/MS анализа: хроматограми раствора добијених током и на крају деградације модела полутанта на GNP@SS електроди (након 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h и 6 h елетрохемијског третмана).	54
Слика 5.13: LC/UV хроматограми раствора боје крезол црвено (CR) на почетку, у току и на крају процеса деградације на GNP@SS електроди (након 1 h, 3 h и 6 h елетрохемијског третмана).	56
Слика 5.14: Релативни интензитет пикова производа деградације, идентификованих GC/MS анализом.	58
Слика 5.15: Предложени механизам деградације боје крезол црвено (CR). ⁸⁰	58
Слика 5.16: DFT модел молекула боје крезол црвено (CR) са наглашеним атомима кисеоника најсклонијим нападу хидроксил радикала. ⁸⁰	60

Списак табела

Поглавље 3

Табела 3.1: Резултати анализе подлога од нерђајућег челика.	12
--	----

Поглавље 4

Табела 4.1: Ефикасност и привидна константа брзине деградације Родамина Б на испитиваним електродама. ⁷³	29
--	----

Табела 4.2: Резултати DFT прорачуна Fukui индекса реактивности свих атома молекула Родамина Б. ⁷³	30
---	----

Табела 4.3: Енергије адсорпције хемијских врста од интереса за OER (адсорбованог кисеоника–M _A O и хидроксил радикала–M _A (•OH)) на моделованим површинама графена(0001), PbO ₂ (001) и SnO ₂ (001). ⁷³	34
---	----

Поглавље 5

Табела 5.1: Привидне константе брзине деградације смеше боја и њене компоненте CR на GNP@SS, SnO ₂ /GNP@SS и TiO ₂ /GNP@SS електроди. ⁸⁰	52
--	----

Табела 5.2: Степен минерализације (%) добијен TOC анализом деградације модела полутанта на GNP@SS, TiO ₂ /GNP@SS и SnO ₂ /GNP@SS електроди. ⁸⁰	53
--	----

Табела 5.3: Производи електрохемијске деградације боје крезол црвено (CR), идентификовани GC/MS анализом. ⁸⁰	56
--	----

Табела 5.4: Fukui индекси подложности нападу радикала и Löwdin-ов набоји свих атома молекула боје крезол црвено (CR).	59
--	----

1

Увод

Присуство органских полутаната у отпадним и загађеним водама већ дуго се сматра једним од главних проблема у заштити животне средине. С циљем да се предупреди криза и побољша квалитет воде, развијене су бројне методе за пречишћавање индустријских и комуналних отпадних вода: адсорпција¹, фотокатализа¹, мембранска филтрација² (реверзна осмоза, ултрафилтрација, нанофилтрација, итд.), разни биолошки³ и електрохемијски третмани⁴. Електрохемијске технике засноване су на електролизи воде, праћеном издвајањем водоника на површини катоде и кисеоника на површини аноде. Конвенционалне електрохемијске технологије, као што су електродепозиција, електрокоагулација и електрофлотација, успешно се примењују у сепарационим процесима при третманима депонијских процедурних вода⁵, као и отпадних вода из петрохемијске⁶, штампарске⁷ и индустрије боја⁸. Тренд у новијим истраживањима представљају напредни процеси електрохемијске оксидације (енгл. Electrochemical Advanced Oxidation Processes–EAOPs), у којима се органски полутанти у води могу потпуно деградирати до угљен диоксида и воде, односно потпуно минерализовати.

Током EAOPs органски полутанти деградирају се електрохемијски, посредством ROS (енгл. Reactive Oxygen Species) – реактивних кисеоничних врста, као што је хидроксил радикал ($\bullet\text{OH}$), који настају оксидацијом воде. Бројни примери EAOPs описани су у литератури⁹⁻¹¹, а првенствено анодна или електрохемијска оксидација (EO), која је пажњу истраживача привукла због једноставности њене примене у системима различитих величина и састава. Електрохемијска оксидација је базична EAOPs технологија – органски полутанти се директно, или индиректно, оксидују посредством $\bullet\text{OH}$ радикала који настаје на површини аноде. За третман отпадних вода EO је нарочито занимљива, јер не захтева употребу никаквих додатних, и могуће штетних хемикалија¹², већ се користе „чисти реагенси“ – електрони. Такође, EO је безбедна и ефикасна технологија за уклањање разних врста полутаната¹³. Остали EAOPs подразумевају примену различитих врста Fenton процеса¹⁴⁻¹⁶, као што су електро-Fenton, Fered-Fenton и фотоелектро-Fenton процеса, током којих $\bullet\text{OH}$ радикал настаје у маси третираног раствора.

Основни проблем шире примене EAOPs у третманима отпадних вода је велики утрошак енергије, и сходно томе мала ефикасност процеса¹⁷. Тренутне стратегије које имају за циљ побољшање односа трошкова и ефикасности процеса, тј. примењивости

EAOPs у пракси, подразумевају контролисани развој нових материјала за облагање електрода, који би били лако синтетисани, специфичне намене и високе ефикасности¹⁸.

1.1 Предмет и циљ истраживања

Истраживање представљено у овој дисертацији односи се на примену електрода од нерђајућег челика са облогом од угљеничних, као и композитних материјала угљеничне основе са оксидима метала (MO_x), за уклањање органских боја из водених раствора методом електрохемијске оксидације. Као угљенична основа за припрему композитних облога употребљени су: угљеничне наноцеви (енгл. multiwall carbon nanotube, MWCNT), графенске нанотраке (енгл. graphene nanoribbons, GNR) и графенске наноплателете (енгл. graphene nanoplatelets, GNP). Композитни материјали (MO_x /угљенична основа) припремани су са калај (IV) оксидом, титанијум (IV) оксидом и олово (IV) оксидом. Као електролитички медијум за оксидацију на припремљеним електродама употребљен је натријум сулфат (Na_2SO_4), а као модел полутанта две врсте боја: а) Родамин Б и б) смеша три боје на бази фенола, бромокрезол зеленог (BCG, Bromocresol Green), крезол црвеног (CR, Cresol Red) и тимол плавог (TB, Thymol Blue), као посебно интересантна у недостатку публикованих резултата за деградацију смеша боја ниских концентрација¹⁹.

Главни резултат истраживања је поређење перформанси електрода са облогама од композитних и чисто угљеничних материјала, у циљу компарације њихове примене у процесима електрохемијске деградације органских боја из водених раствора сулфата. Приказани резултати би могли бити значајни за будући стратешки дизајн композитних електрода. Наиме, побољшање ефикасности процеса као резултат развоја специфичне површине честица оксида метала и њихове пажљиве диспозиције, а не развоја напредних угљеничних материјала, значило би да се исплативост процеса може повећати употребом јефтиног и лако доступног угљеника задовољавајуће специфичне површине из одрживих извора²⁰. Са друге стране, истраживање је значајно и за избор оксида метала који се комбинују са угљеничним материјалима, што представља посебан изазов због избегавања ефекта пасивизације електроде²¹. Систематски увид у процес деградације органских боја упоредиве структуре на сличним (угљеничним) електродама, приказан у дисертацији, могао би бити основа за будући развој лабораторијских или индустријских система заснованих на истој методологији.

1.2 Полазне хипотезе и разматрања

Да би се неки материјал могао користити у ЕО процесима, он мора бити проводан, задовољавајуће специфичне површине како би се електрохемијски процеси на електродама могли несметано одвијати и електрохемијски стабилан у интервалу потенцијала од интереса за вођење процеса. Одговарајућа проводност и специфична површина припреманих материјала остварена је погодним избором проводних компоненти нано величина, што је потврђено њиховом структурном карактеризацијом. Подобност истраживаних електрода за примену у електрохемијским системима проверена је анализом студија стабилности и поновљивости. Неопходни експерименти за ове студије изведени су у оквиру електрохемијске карактеризације електрода. Један од резултата спроведених истраживања представља и одређивање вредности почетних потенцијала реакције издвајања (еволуције) кисеоника (енгл. Oxygen Evolution Reaction, OER) на испитиваним електродама, који указују на предност употребе електрода са облогама у односу на електроде од нерђајућег челика без облоге.

Електрохемијска оксидација боја на испитиваним електродама за резултат мора имати смањење концентрације полазних загађивача и смањење укупне количине органске материје у третираном узорку. У овом истраживању, ефикасност деградације боја на испитиваним електродама, током процеса електрохемијске оксидације у коме су електроде употребљене као аноде, праћена је одређивањем и поређењем: 1. кинетике процеса на испитиваним материјалима и 2. садржаја укупног органског угљеника полазних и третираних раствора (енгл. Total Organic Carbon, ТОС анализом). Компаративном анализом процеса вођеним на различитим електродама, потврђена је деградација модела полутаната и проверен допринос металних оксида ефикасности процеса.

Претпостављен је индиректни механизам електрохемијске оксидације у коме, као главна реактивна врста, посредује •ОН радикал. Разлике у електрохемијском понашању •ОН радикала на угљенику и на металним оксидима требало би да допринесу побољшању ефикасности електрохемијске оксидације на композитним, у односу на чисте угљеничне електроде. У оквиру истраживања обухваћених дисертацијом, механизам оксидације преко •ОН радикала и његов утицај на ефикасност процеса проверени су квалитативном анализом третираних раствора у току и на крају процеса деградације, као и прорачуном електронских и енергетских параметара методом теорије функционала густине (енгл. Density Functional Theory, DFT).

1.3 Релевантност и мотивација

У овим истраживањима примењена је једноставна метода припреме јефтених електрода на бази нано угљеничних материјала, који се могу заменити угљеником из обновљивих извора енергије. Експериментално је потврђена њихова репродукцибилност, стабилност током примене и поновљивост процеса електрохемијске деградације, и дат системски преглед третмана раствора серије органских боја сличне хемијске структуре применом серије електрода сличног хемијског састава. Сходно томе, очекује се да резултати истраживања проистекли из ове дисертације допринесу будућим стратегијама за развој композитних угљеничних електрода, намењених електрохемијским третманима вода које су загађене органским бојама. Нарочит значај ових истраживања је у бољем разумевању механизма деградације боја посредством •ОН радикала: утицају структуре молекула полутаната на његове интеракције са реактивним кисеоничним врстама које настају током процеса оксидације, и утицају нано честица оксида метала у угљеничним облогама електрода на компетитивну електрооксидацију •ОН радикала и других реактивних кисеоничних врста.

2

Електрохемијска оксидација посредством хидроксил радикала

Органски полутанати у отпадним водама могу се електрохемијски оксидовати директно или индиректно. Молекули загађивача, адсорбовани на површини аноде, у директним процесима се електрохемијски оксидују посредством електрона, као носиоца наелектрисања, док се у индиректним процесима њихова оксидација одвија посредно, у интеракцији са реактивним кисеоничним врстама које настају на аноди (индиректно). На основу досадашњих истраживања²², директна оксидација полутаната ретко се јавља, и слабо је ефикасан процес. Директну оксидацију теоретски је могуће водити на потенцијалима нижим од почетног потенцијала реакције издвајања кисеоника (OER), што зависи од електрокаталитичке активности материјала аноде. Са друге стране, током индиректне оксидације, адсорбовани органски полутанти и производи њихове деградације могу формирати слојеве полимера на површини аноде, који успоравају, или потпуно заустављају процес (ефекат пасивизације електроде)²³. Уопштено, степен пречишћавања отпадних вода EAOPs третманима зависи од више фактора: састава отпадне воде, физичко-хемијских особина електролитичког медијума (у случају експерименталних модела отпадних вода), конфигурације електрохемијског реактора (ћелије), особина катоде и аноде, као и оперативних параметара вођења процеса (густине струје у галваностатском или вредности напона у потенциостатском режиму рада, брзине мешања, температуре, рН, итд.).

2.1 Процеси са индиректном електрохемијском оксидацијом

Индиректна електрохемијска оксидација органских полутаната из отпадних вода заснована је на ставарању реактивних кисеоничних врста (ROS), које настају као међупроизводи током оксидације воде до кисеоника (једначине 1-3). На процес може утицати и настајање других, слабијих оксидационих средстава у маси раствора, као што су јони хлора, пербромата, персулфата, озона, водоник пероксида, перкарбоната, итд.



У овом електрохемијском систему главни оксидант, са највећом оксидационом моћи (осим флуора), је •ОН радикал. Он се ствара у великим количинама, без додавања других хемикалија, али због кратког времена полураспада (10^{-9} секунди) слабо дифундује до масе електролита, што за последицу има да се реакција оксидације одвија на површни аноде (једначина 4).



У зависности од природе материјала аноде, •ОН радикал након настанка може бити физички или хемијски адсорбован на њеној површини ($M_A(\bullet OH)$).

2.2 Утицај природе материјала аноде на ефикасност процеса

Више истраживања у последњих двадесет година показало је да материјал аноде утиче како на механизам електрохемијске оксидације, тако и на ефикасност деградације органских полутаната. Већина студија је показала да, на неким врстама електрода, •ОН радикал има примарни значај за ефикасну деградацију органских полутаната²⁴⁻³². Група Comninellis и сарадници²⁵, зачетници истраживања у овој области, поделила је електроде по степену ефикасности процеса деградације на две врсте: активне и неактивне. Код активних електрода, одсуство слободних •ОН радикала на површини аноде води делимичној деградацији органских полутаната и формирању неразградивих хемијских врста, као коначних производа. Насупрот томе, применом неактивних електрода постиже се минерализација, односно слободни •ОН радикали на површини аноде потпуно деградирају органске полутанате до угљен диоксида, воде и неорганских соли.

2.2.1 Утицај реакције издвајања кисеоника (OER)

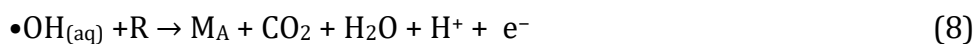
Бројним каснијим истраживањима^{33,34} установљено је да издвајање кисеоника (OER) указује на ефикасну оксидацију органских једињења и да може иницирати њихову минерализацију. Из тих разлога, OER се данас сматра једним од најважнијих електрохемијских процеса у технологији третмана отпадних вода³⁵. Настајање кисеоника током електрохемијског третмана повећава степен деградације органских полутаната (ефикасност процеса), иако је овај процес конкурентан њиховој електрооксидацији у трошењу •ОН радикала³⁶.

Comninellis²⁴ је први довео у везу OER, као меру електрокаталитичке активности аноде, и степен ефикасности процеса деградације. Он је објаснио разлике између два гранична типа електрода (активних и неактивних) на основу два могућа механизма деградације органских полутаната. Активне електроде, за које су карактеристичне снажне интеракције између •ОН радикала и површине електроде, имају малу оксидациону моћ и ниске вредности почетног потенцијала реакције издвајања кисеоника (OER). На њиховој површини долази до трансформације адсорбованог хидроксил радикала ($M_A(\bullet OH)$) у хемисорбовани активни кисеоник, и формирања супероксида (M_AO), као што је приказано једначином 5. У поређењу са •ОН радикалом, M_AO је слабије оксидационо средство па се, применом активних електрода за електрохемијски третман отпадних вода, органски полутанти (R) само делимично оксидују до међупроизвода потпуне деградације (RO), као што је приказано у једначини 6. Могући производи електрохемијске оксидације полутаната, применом ове врсте електрода у воденим растворима, су краћи ланци карбоксилних киселина, алдехиди и кетони.



Електроде од платине (Pt), иридијум (IV) оксида (IrO₂), рутенијум (IV) оксида (RuO₂), графитне и остале sp² угљеничне електроде, су примери активних анода са вредностима почетног потенцијала реакције издвајања кисеоника испод 1.8 V у односу на стандардну водоничну электроду (енгл. standard hydrogen electrode–SHE).

Неактивне електроде имају велику оксидациону моћ и високе вредности почетног потенцијала реакције издвајања кисеоника (OER). Интеракције између •OH радикала и површине су код ових електрода слабе: физички адсорбован •OH радикал (M_A(•OH)) се лако десорбује и прелази у солватисани облик (•OH_(aq)). Он брзо реагује са молекулима органских полутаната (R) на граници чврсте и течне фазе, као што је приказано једначинама 7 и 8.



Као неактивне, класификоване су калај (IV) оксид, олово (IV) оксид, титанијум (IV) оксид, као и дијамантске електроде допиране бором (BDD) које, упркос цени и ограниченој могућности примене, данас представљају златни стандард што се тиче ефикасности деградације органских полутаната³⁷⁻⁴⁰. Код неактивних електрода, почетни потенцијал реакције издвајања кисеоника (OER) има вредности 1.7–2.6 V vs. SHE, а њиховом применом могуће је потпуно минерализовати органске полутанте (R) до угљен диоксида, воде и неорганских соли (једначина 8).

2.2.2 Активне електроде

Графит и чисти метали су интензивно проучавани материјали за електрохемијски третман отпадних вода, јер су јефтине, лако доступни, имају велику проводљивост и не захтевају компликоване методе припреме електрода⁴¹. Металне електроде (Al, Pt, Ti, и нарочито Fe у форми нерђајућих челика) у пракси се користе за третман индустријских и комуналних вода већ дужи низ година. Основни недостатак примене металних електрода је стварање колоидних честица у раствору електролита, које се морају одвојити флокулацијом или другим, сличним сепарационим техникама⁴².

Иако активне по природи, графитне електроде⁴³ и даље су интересантне за електрохемијску оксидацију органских полутаната због ниских вредности почетног потенцијала OER (1.7–1.8 V), односно малих захтева процеса за енергијом. Развој напредних материјала, великих специфичних површина, отвара нове могућности за унапређење ефикасности процеса, тако да се у литератури могу наћи примери веома високог степена уклањања органских полутаната применом угљеничних електрода⁴⁴. На пример, третманом отпадне воде из индустрије боја применом графитних електрода, Kong и сарадници⁴⁵ успели су да уклоне чак 98 % боје метил-оранж.

2.2.3 Неактивне електроде

Током вишегодишњих истраживања, бројне студије показале су да се највећи степен уклањања органских полутаната из отпадних вода постиже применом BDD електрода⁴⁶⁻⁴⁹. Овај тип електрода показао је низ задовољавајућих својстава за примену

у процесима електрохемијске оксидације: механичку чврстоћу, отпорност на корозију, дуг радни век, стабилност, високе вредности почетног напона OER, мале оперативне јачине струје, инертну површину електроде, итд¹³. Међутим, шира употреба BDD електрода ограничена је високом ценом материјала и скупом и комплексном технологијом припреме.

2.3 Утицај процесних параметара на ефикасност деградације

Електрохемијска оксидација може се изводити у два типа електрохемијских ћелија: неподељеној ћелији са катодом и анодом, и подељеној ћелији у којој су катодни и анодни део физички раздвојени. Процеси се могу водити у галваностатском (применом константне густине струје) или потенциостатском режиму (применом константног напона). У већини EAOPs примењује се галваностатски режим рада, а ефикасност деградације органских полутаната, осим од природе материјала од кога су израђене електроде, зависи од оперативних услова процеса⁵⁰.

Густина струје је кључни оперативни параметар за процес електрохемијске оксидације, јер директно утиче на количину насталих оксидационих врста (оксиданата), па и електрогенерисаних •ОН радикала ($M_A(\bullet OH)$). Код EAOPs заснованим на Fenton-овој реакцији, густина струје утиче на брзину регенерације Fe^{3+} до Fe^{2+} , односно количину електрогенерисаног H_2O_2 , и као последицу тога, на количину •ОН радикала који настају у реакцији. Са порастом густине струје оксидационе врсте настају у већој количини, па расте и брзина деградације органских полутаната⁵¹⁻⁵⁴. Међутим, расте и брзина споредних, нежељених реакција (димеризације $M_A(\bullet OH)$ до H_2O_2 , анодне оксидације $M_A(\bullet OH)$ до O_2), што смањује ефикасност деградације. Такође, што је јача струја већа је и потрошња енергије, тако да, економски гледано, густина струје представља ограничавајући фактор примене процеса електрохемијске оксидације.

Утицај концентрације на процес електрохемијске деградације може бити различит, што углавном зависи од хемијске структуре (врсте) полутаната у третираном раствору. Уопштено, може се рећи да је за третман отпадних вода са већом концентрацијом органских полутаната потребно више времена да би се постигао одређени степен њихове деградације⁵⁵. Такође, што је почетна концентрација полутаната већа, већа је и брзина њихове деградације (више је уклоњених полутаната по јединици времена). Ово се може објаснити инхибицијом споредних реакција у растворима са већом концентрацијом органских полутаната, што за последицу има њихову бржу оксидацију посредством •ОН радикала⁵⁶.

У експерименталним системима са моделима органских полутаната, као медијум за процес електрохемијске оксидације модела, користе се раствори многих електролита (натријум сулфат, натријум хлорид, калцијум хлорид, натријум перхлорат, натријум нитрат, натријум карбонат). Присуство јона ових соли у третираном раствору може имати више ефеката: настајање снажних оксиданата, као што је хлор који настаје директном оксидацијом хлорида на аноди; настајање отровних споредних производа, као што су хлоро-деривати, који се такође споро деградирају посредством •ОН радикала; повећање потрошње H_2O_2 , као што се дешава у присуству сулфата; грађење комплекса са гвожђем¹¹. Код избора електролитичког медијума веома је важно водити рачуна о избегавању отровних (или канцерогених) материја као производа оксидације органских полутаната, нарочито код примене активних електрода у растворима хлорида, где делимичном деградацијом могу настати опасна органска једињења дериватизована хлором.

У истраживањима не постоји опште прихваћен став што се тиче утицаја рН третираног раствора на ефикасност електрохемијске деградације органских полутаната. Неке студије показују да степен минерализације не зависи од рН вредности⁵⁷, док је у неколико случајева ефикасност процеса повећана у киселој средини (рН=3)⁵⁸. Процесе би идеално било водити у природној средини (без подешавања рН вредности), јер то не захтева додатне трошкове ни примену непожељних хемикалија (база или киселина).

3

Припрема електрода и електрохемијска поставка процеса деградације

На процес електрохемијске оксидације (EO) највише утичу физичко-хемијска својства материјала од кога су направљене електроде, што их чини кључном компонентом електролитичког система у погледу ефикасности и трошкова процеса. Електроде за примену у EO процесима морају имати задовољавајуће електрохемијске карактеристике (велику специфичну површину електроде, високу вредност почетног напона OER и добру електропроводљивост), каталитичку активност, стабилну примену и дуг радни век. Као материјали за израду електрода намењених електрооксидацији органских полутаната при третманима отпадних вода, током година истраживања испитани су разни материјали: графит^{44,45} и чисти метали⁴², димензионо стабилне аноде (DSA)³², BDD електроде^{27,28,30,49} и суб-стохиометријске електроде од титанијумових оксида³¹.

3.1 Избор материјала

Димензионо стабилне аноде (DSA), или електроде од оксида метала, више од 30 година налазе примену у процесима прераде отпадних вода. Најновији трендови у истраживањима усмерени су ка употреби електрода од оксида прелазних метала (IrO_2 , RuO_2 , PbO_2 , TiO_2 , SnO_2)^{59,60}, чија је ефикасна примена заснована на високим вредностима почетног потенцијала OER. Основне електрохемијске карактеристике могу се модификовати допирањем металима или мешањем са угљеничним материјалима, а перформансе ових анода значајно побољшати употребом материјала нано-величине честица (великих специфичних површина)^{61,62}.

Калај (IV) оксид је полупроводни нано материјал n-типа. Предности његове употребе у производњи електрода за EO органских полутаната су висока вредност почетног потенцијала OER (1.9 to 2.2 V vs. SHE), хемијска стабилност, нетоксичност и незахтевна (јефтина) синтеза. Због мале електричне проводљивости, употреба електрода од чистог SnO_2 није могућа у електрохемијских процесима, па се користе разни допанти (најчешће Sb)⁶³.

Електроде од нано олово (IV) оксида имају низ предности за употребу при електрохемијској деградацији органских полутаната: проводне су, отпорне на корозију,

имају високе вредности почетног потенцијала OER (1.8 to 2.0 V vs. SHE), а синтеза наночестица је јефтина. Због свега наведеног, истраживања из области развоја композитних електрода од PbO₂ су у сталном порасту^{32,64}. Ограничена каталитичка активност и кратак радни век, а нарочито токсичност олова, основни су недостаци електрода од олово (IV) оксида.

Суб-стохиометријски титанијум (IV) оксид, познат као фаза Magneli, садржи више субоксида TiO₂ од којих су најпроводније компоненте Ti₄O₇ и Ti₅O₉. Електроде од TiO₂ имају веома високе вредности почетног потенцијала OER, проводљивост до 1500 S/cm, дуг радни век, и отпорне су на корозију, тако да је њихова примена за електрохемијску деградацију органских полутаната из отпадних вода предмет многих савремених истраживања^{31,65}.

Иако софистициран дизајн без сумње доприноси побољшању ефикасности процеса електрохемијске оксидације (EO), за ширу примену у третманима отпадних вода електроде би требало припремати од економски исплативијих и обновљивих материјала, једноставним и јефтним методама. Због тога је интересовање за употребу угљеничних материјала као основе за израду електрода, у сталном порасту у последњих неколико година^{66,67}. Угљеничне електроде показале су успешну примену у процесима електрооксидације органских полутаната како из сулфатних^{68,69}, тако и из хлоридних^{70,71} електролитичких медијума. Истраживања композитних угљеничних материјала, за припрему електрода намењених електрохемијској деградацији органских полутаната из водених раствора, део су рада и истраживачке групе у сарадњи са којом је и реализована ова дисертација^{64,72,73}.

3.2 Избор електролитичког медијума

Брзина електрохемијске оксидације органских полутаната може се значајно повећати присуством хлоридних јона у третираним воденим растворима^{50,66,74}. Међутим, хлоринација (индиректна оксидација јонима хлора) је повратан процес, па се применом раствора сулфата као електролитичких медијума, постиже поузданија деградација органских полутаната⁷⁵⁻⁷⁷. Основна предност употребе сулфатних, у односу на хлоридне електролите, је избегавање настајања нежељених деривата хлора, који могу чак и повећати токсичност третираних раствора на крају процеса. Из тих разлога, истраживање обухваћено дисертацијом је фокусирано на примену раствора сулфата, као електролитичког медијума, у процесу електрохемијске деградације органских боја.

3.3 Избор подлоге

Сва истраживања у овој дисертацији су изведена на електродама од јефиног, комерцијалног нерђајућег челика, које су облагане испитиваним материјалима. Електроде од нерђајућег челика, као и већина металних електрода, имају низ недостатака примене, као што је склоност корозији. Ипак, у третманима индустријских отпадних вода и даље су најзаступљеније, због економске исплативости процеса који се води на електродама великих површина. Из истог разлога, у овим истраживањима су коришћене подлоге од нерђајућег челика релативно великих површина у поређењу са електродама друге електрохемијске намене (2 cm²). Успешан развој угљеничних материјала за облагање челичних електрода би значео да се ове електроде не морају замењивати електродама од других материјала да би се побољшала ефикасност

пречишћавања, јер би се облогама поспешила њихова отпорност на корозију и продужио радни век.

3.4 Експериментални део

3.4.1 Припрема материјала

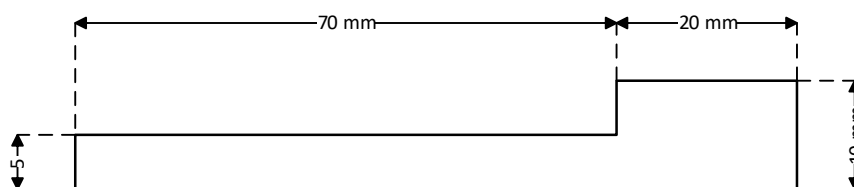
У овом истраживању, као угљенична основа за припрему материјала за облагање подлога од нерђајућег челика (SS), коришћене су три врсте комерцијалних, угљеничних нано материјала: MWCNT (величина честица $7\text{--}15\text{ nm} \times 3\text{--}6\text{ nm} \times 0.5\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$, Sigma-Aldrich, Немачка), GNR (величина честица $2\text{--}15\text{ }\mu\text{m} \times 40\text{--}250\text{ nm}$, Sigma-Aldrich, Немачка) и GNP (специфична површина $750\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, Sigma-Aldrich, Немачка).

Као друга компонента композитних материјала, испитани су следећи оксиди метала: синтетисани PbO_2 и SnO_2 , и комерцијални TiO_2 . Наночестице PbO_2 синтетисане су пратећи процедуру, до детаља описану у Savić и сарадници⁶⁴ За синтезу наночестица SnO_2 коришћен је метод синтезе, предложен од Kose и сарадници⁷⁸, а њихова нано величина је потврђена TEM анализом HRTEM FEI Talos F200X G2 (Thermo Fisher Scientific, САД). Коришћен је комерцијални TiO_2 anatase нанопрах (величина честица $< 25\text{ nm}$, Sigma Aldrich, Немачка).

Нанокompозитни материјали за облагање SS електрода (MO_x /угљенична основа) припремани су директним дисперговањем честица оксида метала (MO_x) и угљеничног праха, сонификацијом у диметилформаиду (DMF, Fisher Chemical, Енглеска), у трајању од 6 h. Масени однос компоненти био је MO_x : угљенична основа = 3.5 : 1 (w/w, %), а концентрација добијене хомогене суспензије 4.5 mg mL^{-1} . Суспензије комерцијалних угљеничних материјала (без оксида метала) припремане су у концентрацији 2 mg mL^{-1} .

3.4.2 Припрема електрода

Хомогена суспензија композитних материјала наносена је накапавањем на подлоге од нерђајућег челика (SS). Површина коришћених подлога износила је 2 cm^2 ($1 \times 2\text{ cm}$), а њихове димензије и облик приказани су на Слици 3.1. Подлоге су направљене од комерцијалног нерђајућег челика, чији је састав верификован методом рентгенске флуоресцентне спектрометрије (енгл. X-ray fluorescence spectrometry, XRF), изведене на уређају Niton XL3t XRF analyzer (Thermo Fisher Scientific, САД).



Слика 3.1: Облик и димензије подлога од нерђајућег челика, облаганих испитиваним материјалима.

Пре наносења суспензије, подлоге су опране ацетоном (Sigma-Aldrich, Немачка), па дејонизованом водом, а затим осушене на $60\text{ }^\circ\text{C}$. Из шест пута нанесено је укупно $300\text{ }\mu\text{L}$ суспензије (по $50\text{ }\mu\text{L}$), а између сваког наносења материјала, електроде су сушене испод лампе са инфрацрвеном светлосћу, 250 W IR lamp (Philips, Холандија). После наносења материјала, електроде су преко ноћи остављане у сушници на $60\text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.3 Електрохемијска карактеризација електрода

Сва електрохемијска испитивања припремљених електрода изведена су на уређају Gamry Instrument—Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA06230 (Gamry Instruments, САД). Експерименти су изведени у 60 mL раствора натријум сулфата (Betahem, Србија) у дејонизованој води, концентрације 0.1 mol/L (0.1 M Na₂SO₄), у природној средини насталој растварањем соли (pH ≈ 7), и на собној температури (25±1 °C). Раствор електролита је, пре сваког експеримента, засићен азотом (N₂) високе чистоће у трајању од 20 min. Мерења су релизована у конвенционалној троелектродној ћелији, у којој су као контра, референтна и радна електрода коришћене платинска мрежица (Pt), Ag/AgCl (засићена KCl) и једна од припремљених електрода, респективно. Размак између електрода у електрохемијској ћелији износио је ≈ 1 cm.

3.4.3.1 Одређивање почетног потенцијала реакције издвајања кисеоника

Почетни потенцијал реакције издвајања кисеоника (OER) на испитиваним електродама одређен је методом волтаметрије са линеарном променом потенцијала (енгл. Linear Sweep Voltammetry – LSV), при промени напона од 0.0 до 3.0 V (vs. Ag/AgCl).

У прелиминарним истраживањима (Поглавље 4. Прелиминарна истраживања – деградација Родамина Б) испитане су PbO₂/GNR@SS, SnO₂/MWCNT@SS и MWCNT@SS електроде, и брзина снимања линеарних волтамограма била је 10 mV/s. У главном делу истраживања (Поглављу 5. Деградација смеше органских боја) испитани су композити са GNP материјалом: GNP@SS, TiO₂/GNP@SS и SnO₂/GNP@SS. Брзина снимања линеарних волтамограма у овом случају износила је 50 mV/s.

3.4.3.2 Студије стабилности, репродуцибилности и поновљивости

Студије стабилности, репродуцибилности и поновљивости урађене су на примеру SnO₂/GNP@SS електроде. Анализе су изведене применом методе цикличне волтаметрије (енгл. Cyclic Voltammetry – CV), у опсегу промене потенцијала од -1.2 до 2 V, и при брзини снимања од 100 mV/s. За студије поновљивости, електроде су пре сваке употребе испране дејонизованом водом и остављене у сушници на 60 °C, најмање 3 h.

3.5 Резултати и дискусија

3.5.1 Припрема материјала и електрода

XRF анализа SS подлога, на које су наносени припремљени композитни нано материјали, приказана је у Табели 3.1. Материјал је препознат као нерђајући челик SS 304.

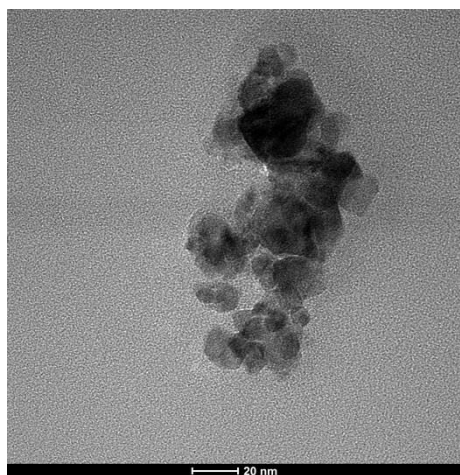
Табела 3.1: Резултати анализе подлога од нерђајућег челика.

Компонента	Удео, %	Грешка, ± %
Sn	0.013	0.005
Mo	0.101	0.004
Nb	0.007	0.001

Компонента	Удео, %	Грешка, ± %
Cu	0.290	0.033
Ni	8.036	0.128
Co	0.269	0.098
Fe	71.079	0.276
Mn	1.626	0.078
Cr	17.950	0.100
V	0.022	0.010
P	0.053	0.015
Si	0.525	0.064



Наночестице PbO_2 , коришћене за синтезу композита, детаљно су окарактерисане током ранијих истраживања⁶⁴, а резултати ТЕМ анализе синтетисаних SnO_2 наночестица приказани су на Слици 3.2 (а). На Слици 3.2 (б), приказан је изглед електрохемијске ћелије, коришћене у овим истраживањима.



(а)



(б)

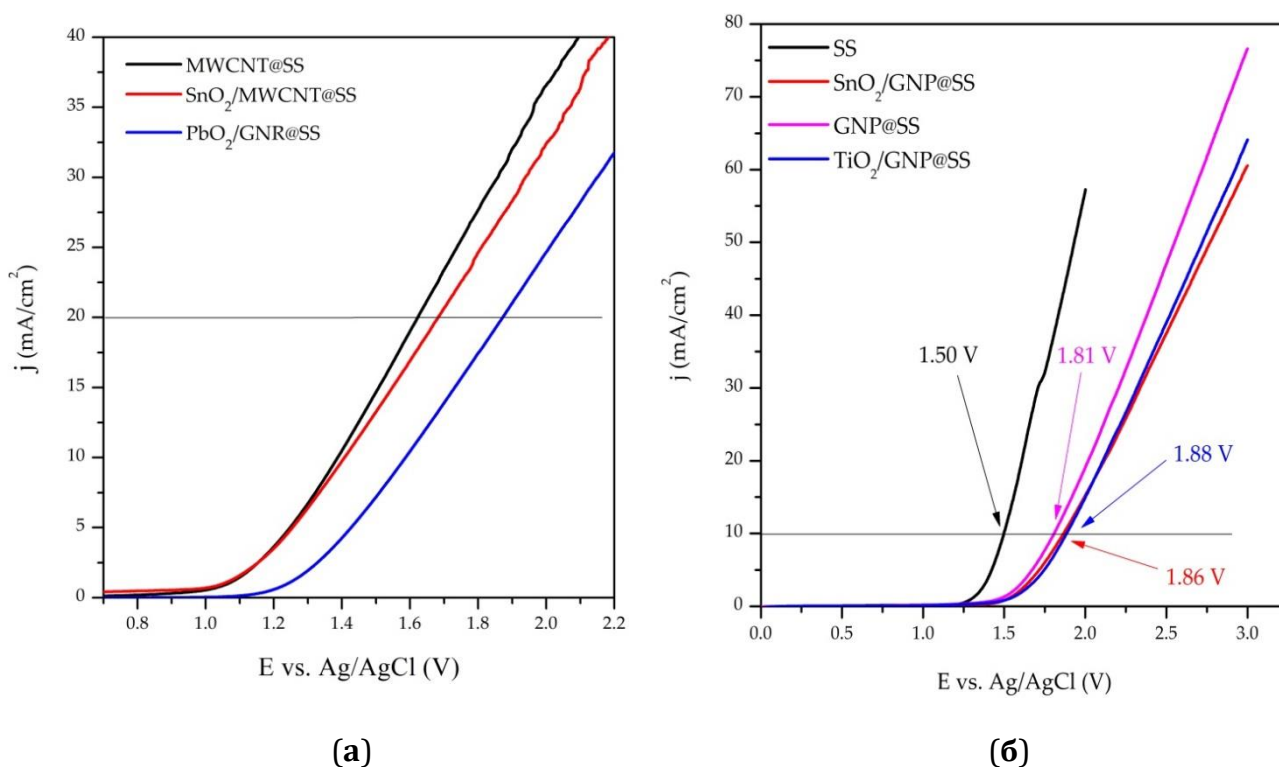
Слика 3.2: (а) Трансмисиона електронска (ТЕМ) микрографија синтетисаних SnO_2 честица (снимљено на микроскопу Talos F200X, FEI Company, напон убрзања 200 kV)⁷³; (б) Фотографија коришћене електрохемијске ћелије.

3.5.2 Одређивање почетног потенцијала реакције издвајања кисеоника

Линеарни волтамограми (LSV дијаграми) електрода MWCNT@SS , $\text{SnO}_2/\text{MWCNT@SS}$ и $\text{PbO}_2/\text{GNR@SS}$, снимљени током прелиминарних истраживања⁷³, приказани су на Слици 3.3 (а). За све истражене електроде карактеристичан је пораст густине струје, при вредностима потенцијала 1.1–1.2 V vs. Ag/AgCl, који је последица OER. Као што се може видети на Слици 3.3 (а), почетни потенцијали реакције издвајања кисеоника (OER) истраживаних електрода, померају се ка позитивнијим вредностима

следећи ред $\text{MWCNT@SS} \approx \text{SnO}_2/\text{MWCNT@SS} < \text{PbO}_2/\text{GNR@SS}$. Интересантно је да $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ и чиста MWCNT електрода показују слично понашање, иако електрода од чистог SnO_2 има почетни потенцијал издвајања кисеоника око 2.5 V. Ово значи да MWCNT захтева функционализацију пре мешања са оксидима метала, да би му се побољшале електрокаталитичке особине⁷². PbO_2/GNR показује више вредности OER (1.85 V), блиске горњој граничној вредности почетног потенцијала реакције издвајања кисеоника на чистој PbO_2 електроди (1.8–2.0 V)^{32,79}. Волтограми показују стабилан рад електрода до густине струје, примењене у експериментима за испитивање деградације у прелиминарним истраживањима (20 mA/cm²).

Комерцијални GNP показао је изненађујуће високе вредности почетног потенцијала OER (≈ 1.8 V), што је горња граница за угљеничне материјале⁴³, и то је један од разлога зашто је одабран као основа за припрему композитних материјала за облагање SS електрода за даља истраживања⁸⁰.



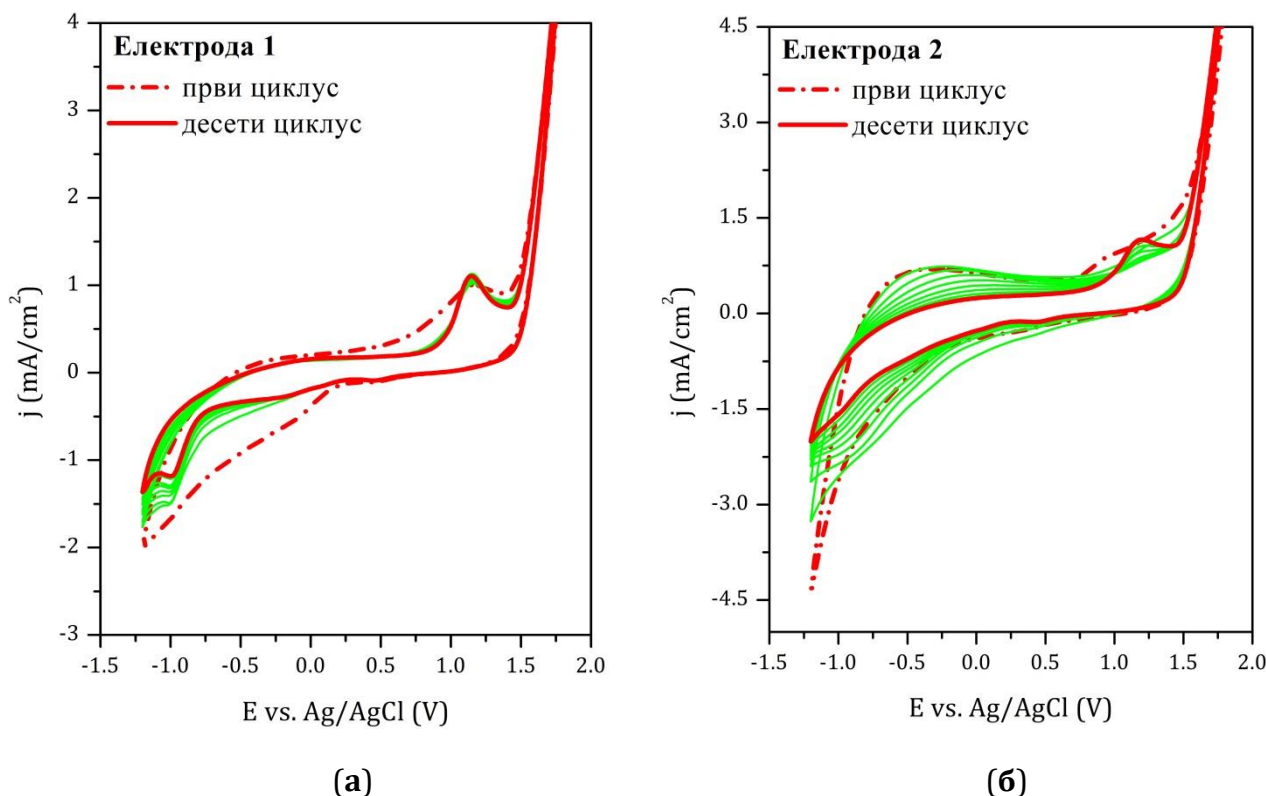
Слика 3.3: Линеарни волтамограми: (а) MWCNT@SS , GNP@SS , $\text{SnO}_2/\text{MWCNT@SS}$ и $\text{PbO}_2/\text{GNR@SS}$ електроде, снимљени у брзином 10 mV/s; (б) GNP@SS , $\text{SnO}_2/\text{GNP@SS}$, $\text{TiO}_2/\text{GNP@SS}$ и чисте SS електроде, снимљени брзином 50 mV/s.⁸⁰

LSV дијаграми GNP@SS , композитних $\text{SnO}_2/\text{GNP@SS}$ и $\text{TiO}_2/\text{GNP@SS}$, и чисте SS електроде упоређени су на слици Сlici 3.3 (б). Одређене вредности почетних потенцијала реакције издвајања кисеоника (OER) опадају у низу: $\text{SS} < \text{GNP@SS} < \text{SnO}_2/\text{GNP@SS} < \text{TiO}_2/\text{GNP@SS}$. У односу на електроду од чистог угљеничног материјала (GNP@SS), композитне електроде ($\text{SnO}_2/\text{GNP@SS}$ и $\text{TiO}_2/\text{GNP@SS}$) померају почетни потенцијал OER ка позитивнијим вредностима. То их чини погоднијим за електрооксидацију у сулфатном електролитичком медијуму, јер се процес може водити при већим вредностима оперативног напона. Очигледно мања вредност почетног потенцијала OER чисте SS електроде, значи да су хемијски активне врсте на површинама електрода обложених испитаним материјалима, више активне у процесу оксидације, док истовремено облога штити SS подлогу од корозије. У даљим

истраживањима, да би се осигурао стабилан рад електрода, за деградацију модела полутанта примењена је густина струје од 10 mA/cm^2 .

3.5.3 Студије стабилности, репродуцибилности и поновљивости

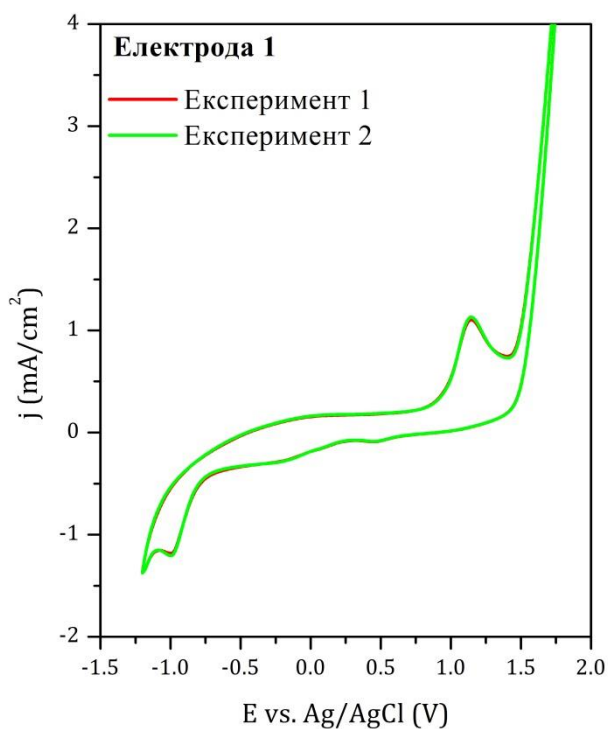
За студије стабилности, репродуцибилности и поновљивости, експерименти су изведени на две, независно припремљене $\text{SnO}_2/\text{GNP}@SS$ електроде: електроди 1 и електроди 2 (Слике 3.4-3.7). На снимљеним цикличним волтамограмима анализиран је облик и карактеристични анодни пик густине струје.



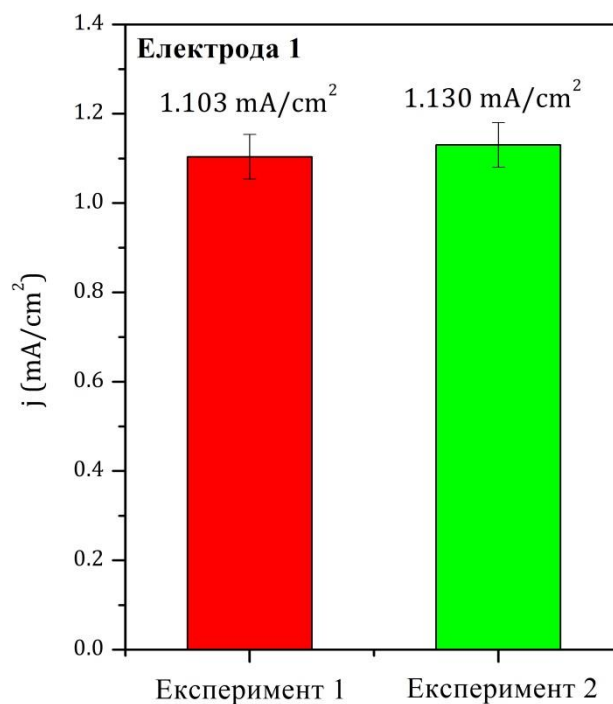
Слика 3.4: Циклична стабилност $\text{SnO}_2/\text{GNP}@SS$ електрода: **(а)** електрода 1; **(б)** електрода 2.

Резултати испитивања цикличне стабилности електрода приказани су на Слици 3.4 (а-б): промена пика густине струје од првог до десетог циклуса је мања од 10 % (9 % за электроду 1 и 1.7 % за электроду 2). Ови резултати потврђују стабилност примене ових електрода у процесима електрооксидације у сулфатним воденим растворима.

Поновљивост процеса електрооксидације испитана је извођењем два индивидуална експеримента, под истим условима, на истој електроди. За две репрезентативне електроде, электроду 1 и электроду 2, резултати су приказани на Сликама 3.5 и 3.6, респективно.



(a)



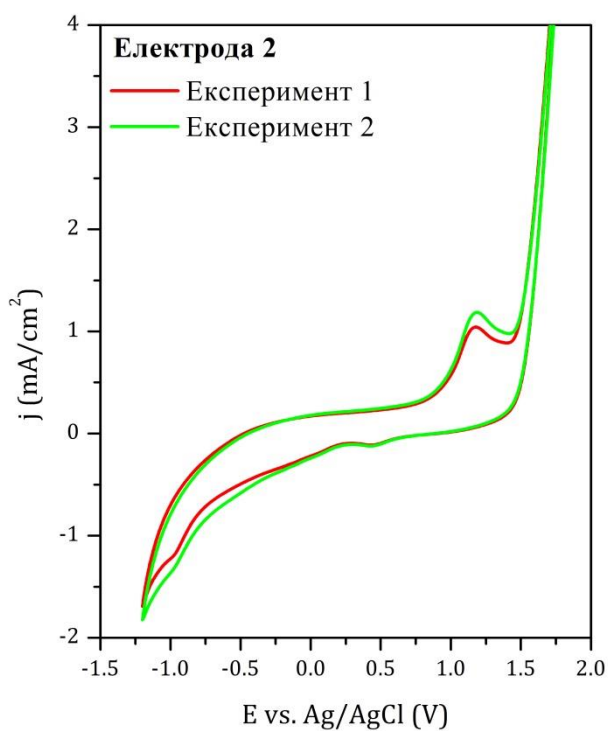
(б)

Слика 3.5: Поновљивост процеса на електроди 1: (а) поређење цикличних волтамограма два индивидуална експеримента и (б) поређење карактеристичних пикова густине струје.

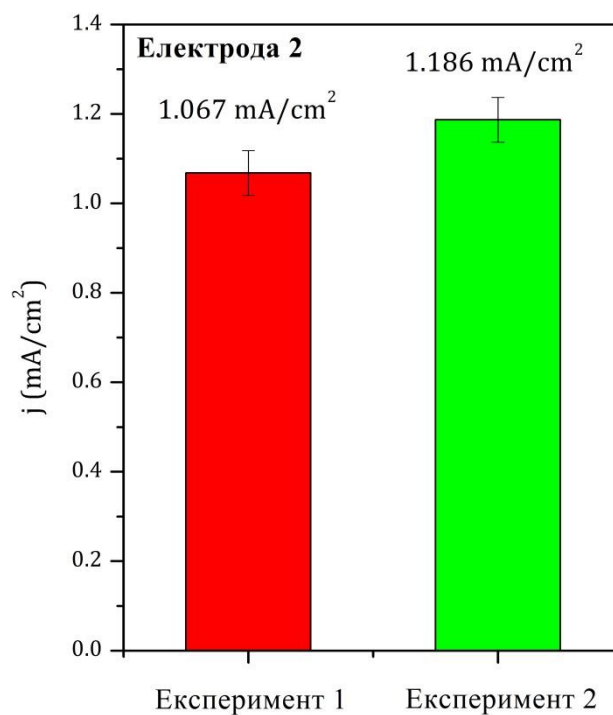
Као што се може видети на Сликама 3.5 и 3.6, нема већег одступања у облику цикличних волтамограма, и карактеристични пикови густине анодне струје варирају између 2–10 % (2.3 % за электроду 1 и 10 % за электроду 2). Ови резултати доказују да се оксидација одвија на исти начин сваком поновном употребом електрода, и да се у процесу деградације могу увек очекивати исти производи на крају третмана.

У оквиру студија репродуцибилности, упоређене су перформансе електроде 1 и електроде 2 (Слика 3.7). Карактеристични пик густине анодне струје варира између 1 и 8 % (1 % за пикове добијене за электроду 1 и электроду 2, поредећи средње вредности пикова добијених у експериментима 1 и 2). Ови резултати показују да се примењеним начином припреме материјала и електрода добијају електроде веома сличних електрохемијских перформанси.

Резултати ових студија део су истраживања деградације фенолних једињења⁸⁰, приказаног у Поглављу 5. Деградација смеше органских боја.

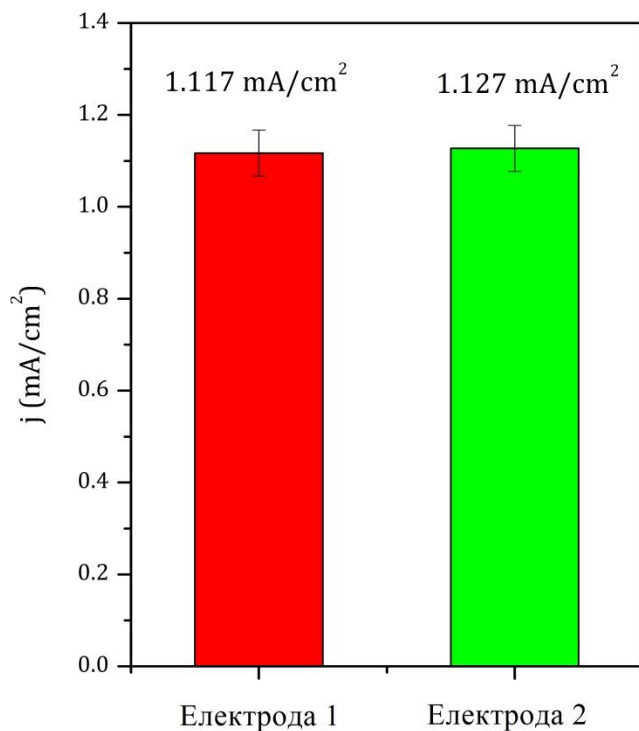


(а)



(б)

Слика 3.6: Поновљивост процеса на електроди 2: (а) поређење цикличних волтамограма два индивидуална експеримента и (б) поређење карактеристичних пикова густине струје.



Слика 3.7: Репродуцибилност SnO₂/GNP@SS електроде: поређење карактеристичних пикова анодне густине струје две независно припремљене електроде (електроде 1 и електроде 2).

3.6 Закључци

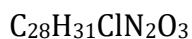
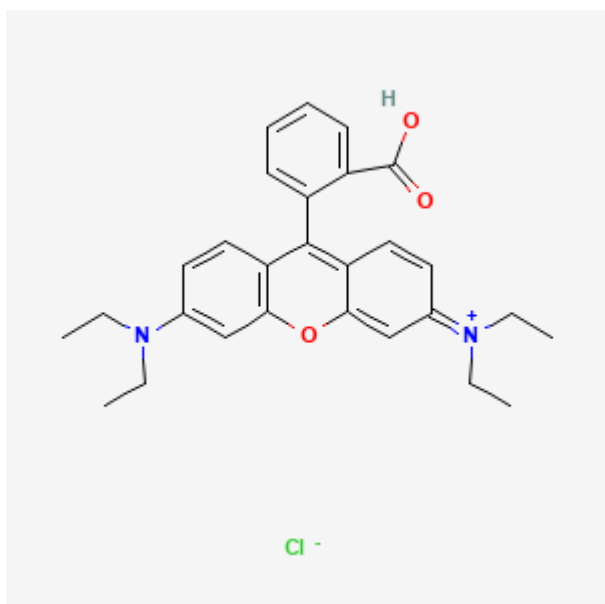
Сви испитани материјали показали су се подобним за примену у електрохемијским процесима. Подлога од нерђајућег челика показала је састав комерцијалног материјала, типичан за индустријску примену. LSV мерења показала су да облагање SS електроде угљеничним или композитним материјалима (MO_x /угљенична основа), очигледно помера почетни потенцијал OER ка позитивнијим вредностима, а студије стабилности, репродуцибилности и поновљивости показале су, да електроде могу бити припремане по описаној процедури и коришћене у процесу електрооксидације. Перформансе композитних електрода у раствору сулфата зависе од расположивих адсорпционих места у обе фазе, оксидној и угљеничној, а претпоставља се да је угљенична фаза та која ограничава пораст почетног потенцијала OER. Потврда индиректног механизма електрохемијске деградације путем интеракције са адсорбованим $\bullet\text{OH}$ радикалом, као и улога појединачних фаза композитних наноматеријала (MO_x /угљенична основа) на електрохемијску оксидацију, захтева додатна истраживања, допуњена теоријским прорачунима и моделовањем интеракција на њиховим површинама (Поглавље 4. Прелиминарна истраживања – деградација Родамина Б).

На основу резултата приказаних у овом поглављу, усвојена је електрохемијска поставка процеса деградације органских боја, као модела полутаната, у конвенционалној двоелектродној електролитичкој ћелији. У ћелији се, као контра електрода (катада), користи електрода од нерђајућег челика (чиста SS електрода, Табела 3.1), а као радна, једна од испитиваних електрода (анода). Размак између електрода износи ≈ 2 cm. Експерименти су изведени под истим условима, и на истој опреми, као и електрохемијска карактеризација електрода: на собној температури (25 ± 1 °C), у природној средини која настаје припремом 60 mL раствора одабраних модела полутаната у 0.1 M Na_2SO_4 (pH ≈ 7). У електролитичкој ћелији примењено је мешање магнетном мешалицом (зрно 1 cm), да би се дифузија молекула боја до површине електроде искључила као лимитирајући ступањ процеса, који је праћен методом хронопотенциометрије на уређају Gamry Instrument—Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA06230 (Gamry Instruments, САД).

4

Прелиминарна истраживања – деградација Родамина Б

У прелиминарним истраживањима, као модел полутанта, одабран је Родамин Б⁸¹, који се широко примењује за бојење у индустрији и аналитици, а чија је структурна формула приказана на Слици 4.1. Уклањање ове органске боје електрохемијском оксидацијом из водених раствора сулфата⁸² (као и хлорида), интензивно је испитивано на електродама израђеним од различитих материјала⁸³⁻⁸⁶. Како се показало да се електрохемијски третирани раствори Родамина Б углавном брзо обезбоје, сматран је добрим моделом за прелиминарно испитивање електрода. Родамин Б је чест модел полутанта у многим истраживањима различитих научних области, јер се због карактеристичног обојења може пратити незахтевном UV/Vis спектрофотометријом. Поред тога, величина молекула Родамина Б је погодна за моделовање методом теорије функционала густине (DFT). Резултати приказани у овом поглављу највећим делом су публиковани током прелиминарних истраживања⁷³.



Слика 4.1: Структурна формула Родамина Б.⁸⁷

За испитивање деградације Родамина Б из раствора сулфата, коришћене су MWCNT@SS, SnO₂/MWCNT@SS и PbO₂/GNR@SS електрода. Морфологија површине ових материјала (MWCNT, SnO₂/MWCNT и PbO₂/GNR) детаљно је испитана у претходним истраживањима^{64,72}. То је пружило основу за прорачуне базиране на теорији функционала густине (DFT), односно моделовање интеракције површине аноде са хемијским врстама значајним за настајање и нестајање •ОН радикала у процесу индиректне електрохемијске оксидације (адсорбованим кисеоником M_AO и адсорбованим •ОН радикалом M_A(•ОН)).

Главни предмет прелиминарних истраживања је разумевање интеракција реактивних кисеоничних врста (M_AO и M_A(•ОН)) са молекулом модела полутанта и компонентама испитиваних композитних облога (уљеником и оксидима метала). Циљ ових истраживања је повезивање ефикасности процеса деградације органских полутаната на електродама од нанокмозитних материјала (MO_x/угљенична основа@SS), и састава електрода, односно доприноса сваке компоненте у њиховом саставу на пораст почетног потенцијала OER (Слика 3.3).

4.1 Теоријски параметри система за DFT прорачуне

4.1.1 Fukui индекси реактивности

Истраживачи се уопштено слажу да се деградација Родамина Б у сулфатним растворима одвија посредством •ОН радикала, који се стварају на површини аноде⁸⁸⁻⁹⁰. У воденом раствору, •ОН радикал настаје електролизом воде (једначина 1) и адсорбује се на површини електроде (једначина 4). Адсорбовани хидроксил радикал M_A(•ОН) реагује са молекулима Родамина Б у близини електроде (једначине 7 и 8) или се троши у реакцији стварања површинских оксида M_AO (адсорбованог кисеоника, једначина 5), поспешујући реакцију издвајања кисеоника (OER).

Fukui индекси реактивности⁹¹ дефинишу природу интеракција између хемијских врста. Fukui индекс нуклеофилности (f_A^-) представља склоност атома да отпусти електрон у интеракцији са електрофилним радикалом (једначина 9).

$$f_A^- = q(N) - q(N-1) \quad (9)$$

Fukui индекс положности нападу радикала (f_A^0) се односи на реактивност атома током напада радикала (једначина 10).

$$f_A^0 = 1/2 \cdot (q(N+1) - q(N-1)) \quad (10)$$

У овом истраживању, DFT прорачуни Fukui индекси реактивности изведени су са циљем да се одреде атомске групе Родамина Б, најподложније нападу •ОН радикала. У једначинама 9 и 10, $q(N)$ представља електронски набој (одређен по алгоритму Bader-a)⁹² N-тог атома молекула Родамина Б.

4.1.2 Енергија адсорпције реактивних врста

Енергије адсорпције M_AO и M_A(•ОН) (адсорбованог кисеоника и •ОН радикала) на површинама композитних електрода, одређене су према једначини 11:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{slab+ads}} - E_{\text{tot,slab}} - E_{\text{tot,isol}} \quad (11)$$

где су: ΔE_{ads} – енергија адсорпције, $E_{\text{tot,isol}}$ – укупна енергија изолованих молекула, $E_{\text{tot,slab}}$ – укупна енергија моделоване површине (угљенична, SnO_2 или PbO_2), $E_{\text{slab+ads}}$ – укупна енергија површине са адсорбатом. Овако дефинисано, што је мања вредност енергије адсорпције ΔE_{ads} , то су интеракције између посматраних врста од интереса, M_AO и $\text{M}_A(\bullet\text{OH})$, и компоненте композита веће (боља је њихова адсорпција на посматраним површинама).

Слободна Gibbs-ова енергија (садржај енергије M_AO и $\text{M}_A(\bullet\text{OH})$) на потенцијалу $E = 0 \text{ V vs. RHE}$) може се израчунати из разлике укупних DFT енергија производа и реактанта, према једначинама 12 и 13:

$$\Delta G_i = \Delta E_i + \Delta \text{ZPE}_i - T\Delta S_i \quad (12)$$

$$\Delta E_i = \sum E_{\text{tot, products}} - \sum E_{\text{tot, reactants}} \quad (13)$$

У једначинама 12 и 13, ΔE_i је укупна промена унутрашње енергије, прорачуната за реакцију i ($i = 1$ за настајање и $i = 2$ за нестајање $\text{M}_A(\bullet\text{OH})$ и настајање M_AO). За прорачуне у оквиру ових истраживања, корекције за ZPE (енгл. zero point energy, односно енергија вибрације нулте тачке) и ентропију ($T\Delta S$ члан), преузете су из литературе⁹³. На равнотежном потенцијалу RHE ($E = 0 \text{ V}$), слободна енергија [$\text{H}^+ + \text{e}^-$] замењена је слободном енергијом $\frac{1}{2} \text{H}_2$.

4.2 Експериментални део

4.2.1 Структурна карактеризација материјала

Узорци припремљених композитних материјала (Поглавље 3.4.1 Припрема материјала), PbO_2/GNR , $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}$ и MWCNT , осушени су преко ноћи на $60 \text{ }^\circ\text{C}$, а затим је урађена њихова структурна анализа. Примењена је метода рендгенске фотоелектронске спектрометрије X-зрацима (енгл. X-ray photoelectron spectroscopy – XPS), а мерења су урађена на уређају SPECS Systems, са извором X-зрака XP50M за Focus 500, и анализером PNOIBOS 100 /150. Коришћен је извор $\text{AlK}\alpha$ зрачења (1486.74 eV) на 12.5 kV и 32 mA . Прегледни спектри снимљени су у опсегу енергије везивања $1000\text{--}0 \text{ eV}$ са константном енергијом прелаза од 40 eV , кораком 0.5 eV , и временом задржавања од 0.2 s . Детаљни спектри пикова $\text{Pb } 4f$, $\text{Sn } 3d$, $\text{O } 1s$ и $\text{C } 1s$, снимљени су при константној енергији прелаза од 20 eV , са кораком 0.1 eV и временом задржавања од 2 s . Притисак у комори током мерења, износио је $1 \cdot 10^{-8} \text{ mbar}$. Позиције свих пикова референциране су у односу на пик $\text{C } 1s$, на 284.8 eV . Спектри су генерисани помоћу софтвера за анализу података SpecsLab, обезбеђеног од произвођача опреме, и анализани употребом комерцијалног софтверског пакета CasaXPS.

4.2.2 Деградиција Родамина Б

Припремљене електроде, $\text{MWCNT}@SS$, $\text{SnO}_2/\text{MWCNT}@SS$ и $\text{PbO}_2/\text{GNR}@SS$ (Поглавље 3.4.2 Припрема електрода), употребљене су за деградицију Родамина Б у раствору сулфата. Раствор је припреман тако што је одмерена одговарајућа маса чврстог праха, Родамина Б чистоће ≥ 97.0 (Sigma Aldrich, власник Merck KgaA, САД), растворена у претходно припремљеном $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (Поглавље 3.4.3 Електрохемијска карактеризација електрода). Почетна концентрација Родамина Б у сваком

експерименту била је $1.14 \cdot 10^{-4}$ mol/L (50 ppm). Процес је вођен 180 min у галваностатском режиму рада, применом константне густине струје од 20 mA/cm^2 , и праћен методом хронопотенциометрије на уређају Gamry Instrument—Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA06230 (Gamry Instruments, САД).



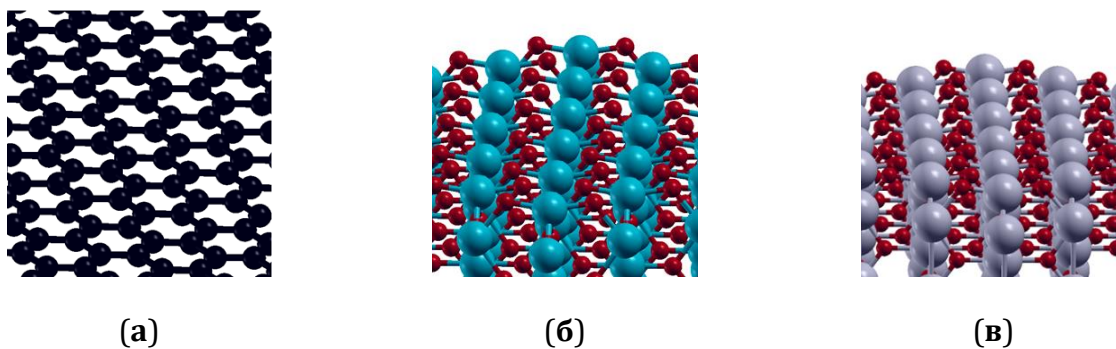
Слика 4.2: Изглед раствора Родамина Б након 90 min електрохемијског третмана.

Третирани раствори Родамина Б квантитативно су анализирани методом UV/Vis спектрофотометрије. Наиме, током хронопотенциометријских мерења на испитиваним електродама, односно процеса електрохемијске деградације Родамина Б (обезбојавања раствора), у одређеним временским интервалима узорковано је по 12 аликвота третираних раствора, запремине 0.25 ml, намењених UV/Vis анализи. Да би се обезбедила примењивост Lambert-Beer-овог закона, сви аликвоти су, пре мерења на уређају UV/Vis spectrophotometer Lambda 35 (Perkin Elmer, САД), разблажени 10 пута у дејонизованој води. Апсорпциони спектри снимани су у опсегу таласних дужина од 300–700 nm, а обезбојење третираних раствора квантификовано је опадањем максималне вредности апсорбанце са временом (вертикалним померањем карактеристичног пика Родамина Б на 554.5 nm).

4.2.3 Прорачуни засновани на теорији функционала густине (DFT)

За прорачуне и моделовање базиране на теорији функционала густине (DFT) коришћен је *pwscf* програм софтверског пакета Quantum ESPRESSO⁹⁴. Прорачуни су изведени у складу са GGA-PBE апроксимацијом⁹⁵, а да би се описали невалентни електрони коришћени су ултрамеки псевдопотенцијали. Вредности горњих граница енергије равних таласа и густине наелектрисања подешене су на 40 eV и 400 eV, респективно.

За приказ угљеничне основе испитаних електрода коришћена је графенска 3×3 (32-атомска) суперћелија, док су PbO_2 и SnO_2 описани помоћу 2×2 (48-атомске ћелије). Адсорпција OER интермедијера, адсорбованог кисеоника и адсорбованог хидроксил радикала (M_AO и $\text{M}_A(\bullet\text{OH})$), испитивана је на (0001) површини графена, и (001) површинама SnO_2 и PbO_2 (Слика 4.3).



Слика 4.3: DFT модели истраживаних површина: **(а)** графен(0001); **(б)** SnO₂-рутил(001) и **(в)** PbO₂-рутил(001).⁷³

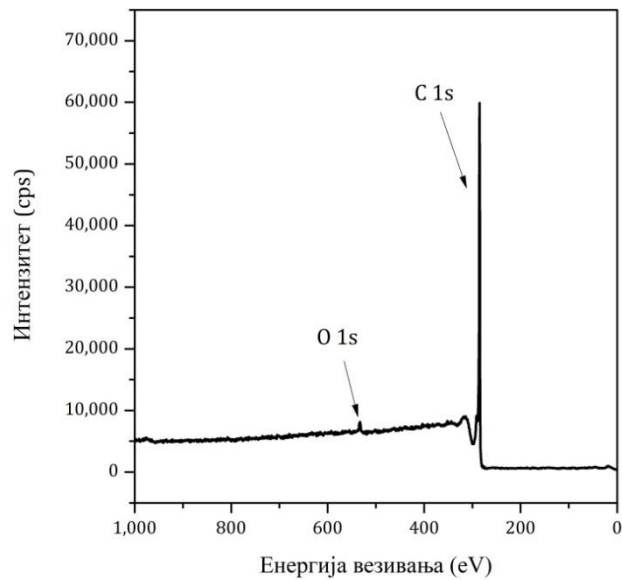
Оптимизовани параметри решетке су: $a_{\text{графен}} = 2.47 \text{ \AA}$, $a_{\text{PbO}_2\text{-рутил}} = b_{\text{PbO}_2\text{-рутил}} = 4.99 \text{ \AA}$, $c_{\text{PbO}_2\text{-рутил}} = 3.63 \text{ \AA}$, и $a_{\text{SnO}_2\text{-рутил}} = b_{\text{SnO}_2\text{-рутил}} = 4.68 \text{ \AA}$, $c_{\text{SnO}_2\text{-рутил}} = 3.22 \text{ \AA}$. Растојање између плоча износи 25 \AA , чиме се осигурава да слој вакуума изнад адсорбованог Родамина Б буде довољно дебео да спречи интеракције између периодичних слика. Површина графена била је у потпуности оптимизована пре и током адсорпције ОЕР интермедијера, док су у случају PbO₂ и SnO₂ (плоча од 4 слоја) два доња слоја фиксирана, а два горња слоја релаксирана. Прорачуни адсорпције вршени су све док вредност резидуалних сила није пала на $<0.005 \text{ Ry/Bohr}$. Структурна оптимизација је изведена применом Monkhorst-Pack шеме к-тачака: $4 \times 4 \times 4$ к-тачака за оптимизацију угљеничних материјала и $2 \times 2 \times 1$ к-тачака у прорачунима плоча PbO₂ и SnO₂. За побољшање конвергенције примењено је Гаусово размазивање, а полуемпиријска корекција интеракције дисперзије уврштена је у прорачуне кроз Grimme-ов модел (PBE + D3)⁹⁶, имплементиран у Quantum ESPRESSO.

Иоловане хемијске врсте од интереса, MAO, MA(•OH) и H₂O, оптимизоване су одвојено, применом спин-поларизованих прорачуна у $20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA} \times 20 \text{ \AA}$ суперћелији и корекције Martyna-Tuckermann за изоловане молекуле⁹⁷. Адсорпција је испитивана на високо координисаним адсорпционим местима, а молекули адсорбата су у потпуности (дуж сва три правца) релаксирани током адсорпције. За прорачун атомских нелектрисања коришћен је Bader-ов код⁹². Програмски пакет XcrysDen⁹⁸ коришћен је за графичку презентацију резултата. Улазни подаци за прорачуне енергија адсорпције дати су у Прилогу овог рада за пример геометријске оптимизације адсорбованог •OH радикала (MA(•OH)) на SnO₂ површини (Поглавље 8.1), док су улазни подаци за прорачуне електронске структуре приказани на примеру изолованог молекула боје крезол црвено (Поглавље 8.2).

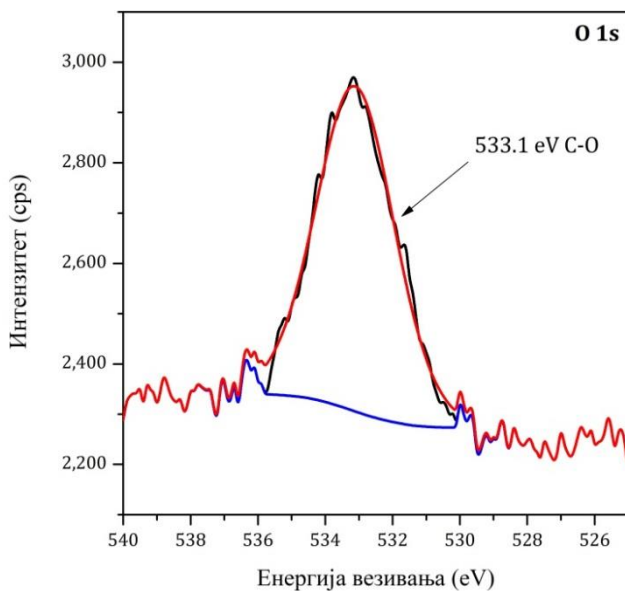
4.3 Резултати и дискусија

4.3.1 XPS анализа

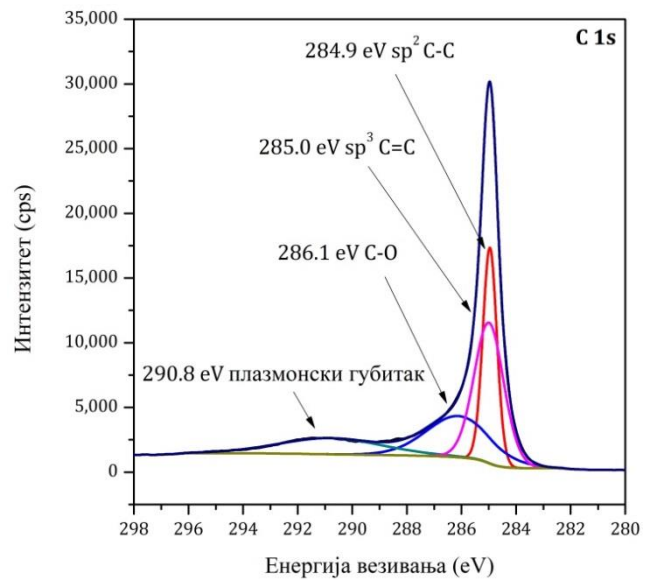
Да би се потврдило постојање карактеристичних веза у саставу синтетисаних материјала за припрему угљеничних облога, урађена је њихова XPS анализа. Резултати мерења (XPS спектри) приказани су на Сликама 4.4-4.6 за чист MWCNT, SnO₂/MWCNT и PbO₂/GNR, респективно.



(а)



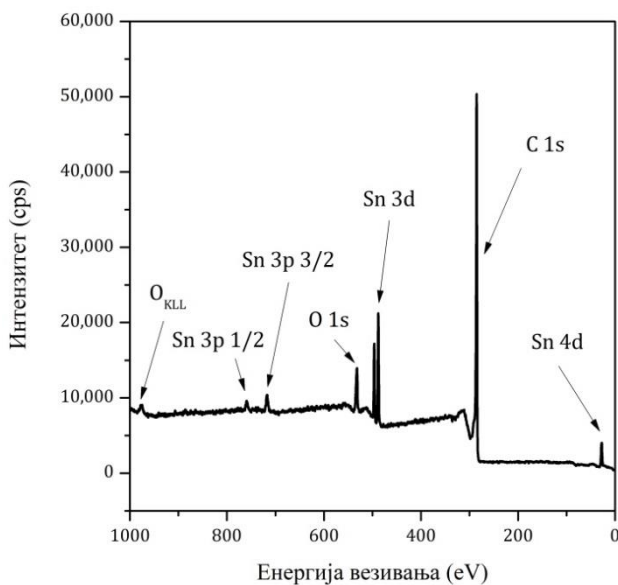
(б)



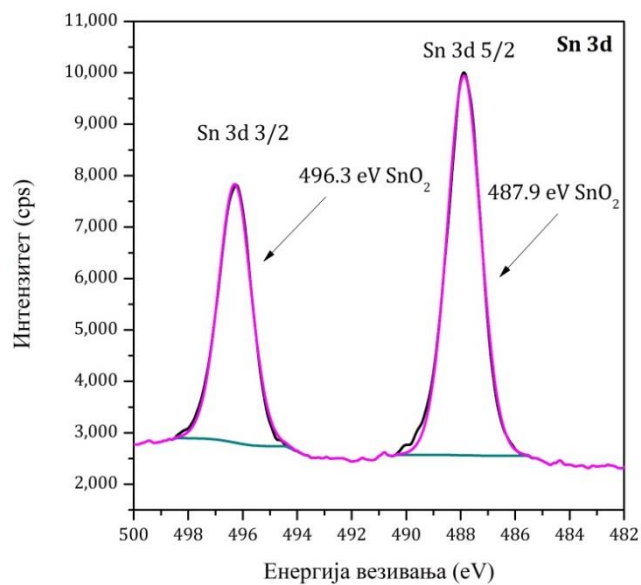
(в)

Слика 4.4: XPS спектри чистог MWCNT: (а) прегледни спектар ниске резолуције, (б) O 1s спектар високе резолуције и (в) C 1s спектар високе резолуције.

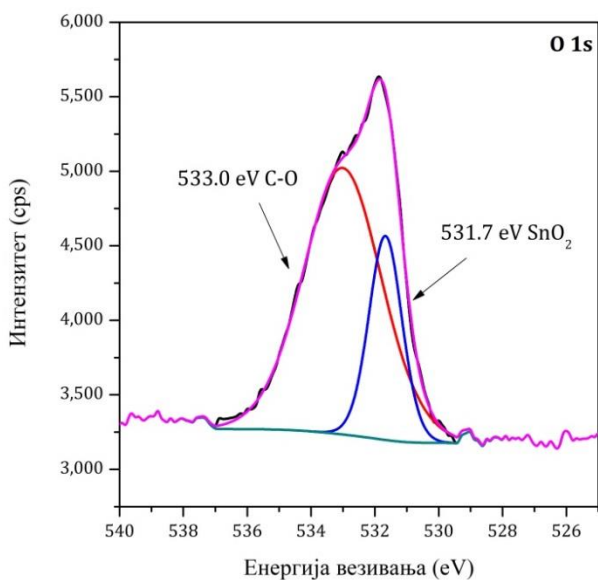
У структури облоге од чистог MWCNT уочене су везе C-C и C-O, уобичајене за угљеничне материјале, и одређен састав од 1.3 % атома кисеоника и 98.7 % атома угљеника.



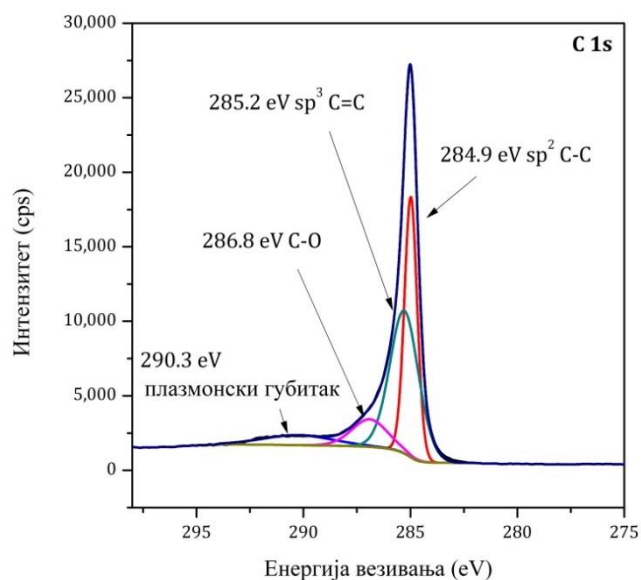
(а)



(б)



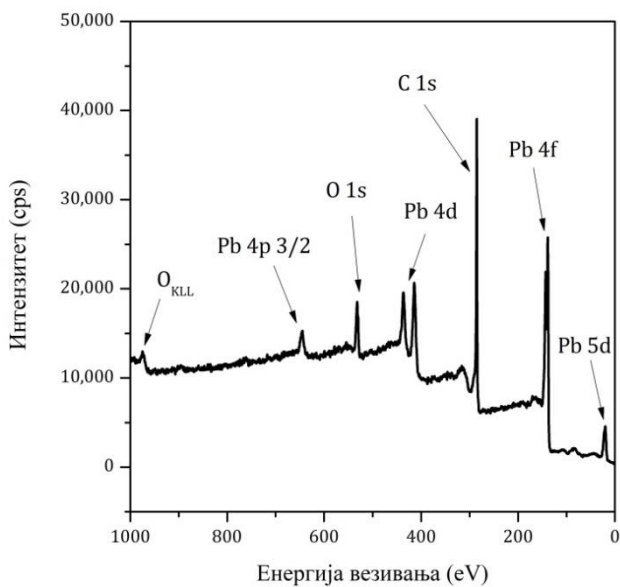
(в)



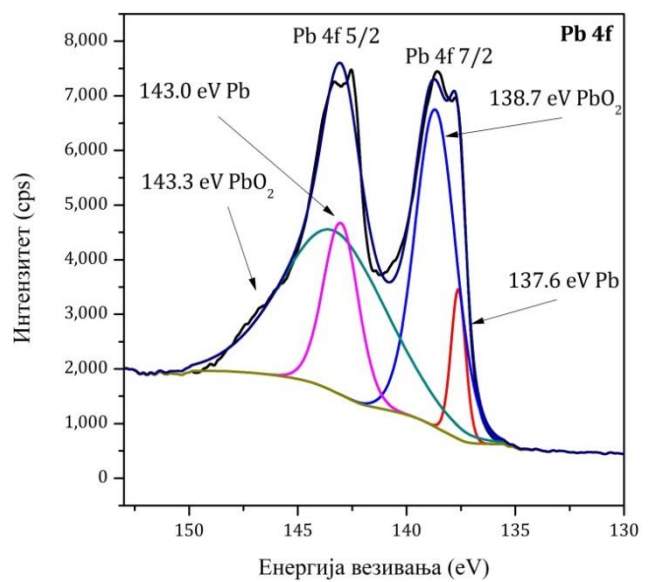
(г)

Слика 4.5: XPS спектри SnO₂/MWCNT: (а) прегледни спектар ниске резолуције, (б) спектар Sn 3d високе резолуције, (в) спектар O 1s високе резолуције и (г) спектар C 1s високе резолуције.

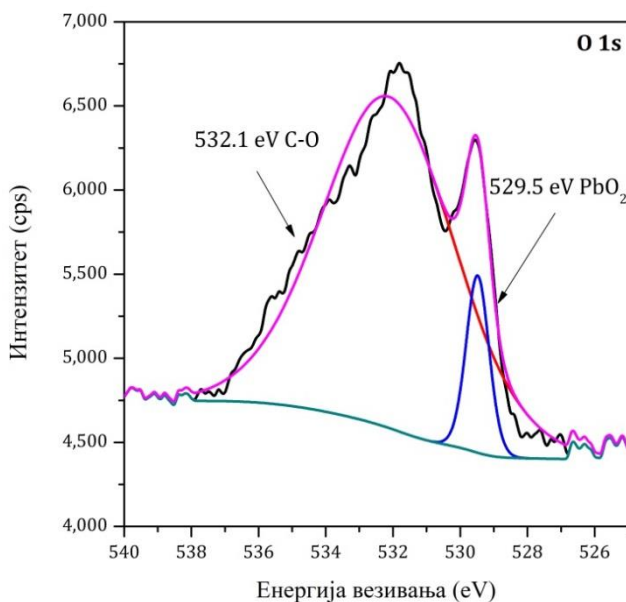
У саставу облоге од SnO₂/MWCNT постоје две карактеристичне фазе које се јасно могу уочити анализом спектра O1s, приказаном на Слици 4.5 (в), и које се приписују компонентама композита, SnO₂ и MWCNT. Атомски проценат кисеоника је нешто већи у поређењу са облогом од чистог MWCNT (5.1 %), а присуство Sn3d веза у у структури композитне облоге (1.1 атомских %), објашњава се карактеристичном SnO₂ фазом.



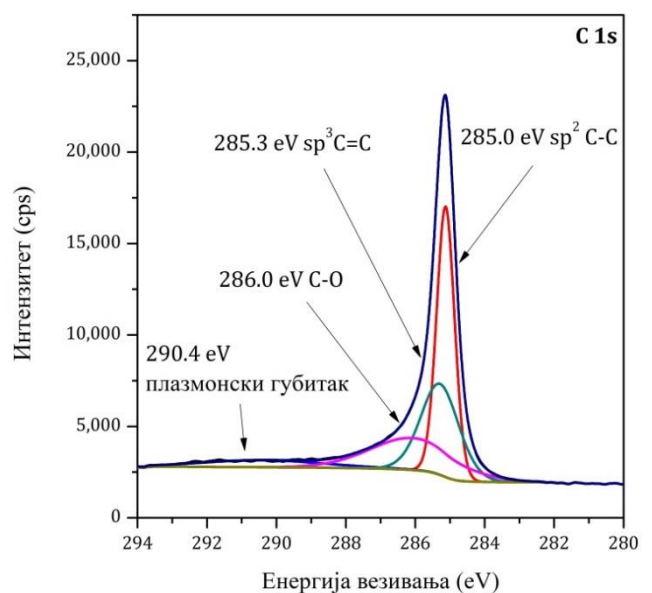
(a)



(б)



(в)



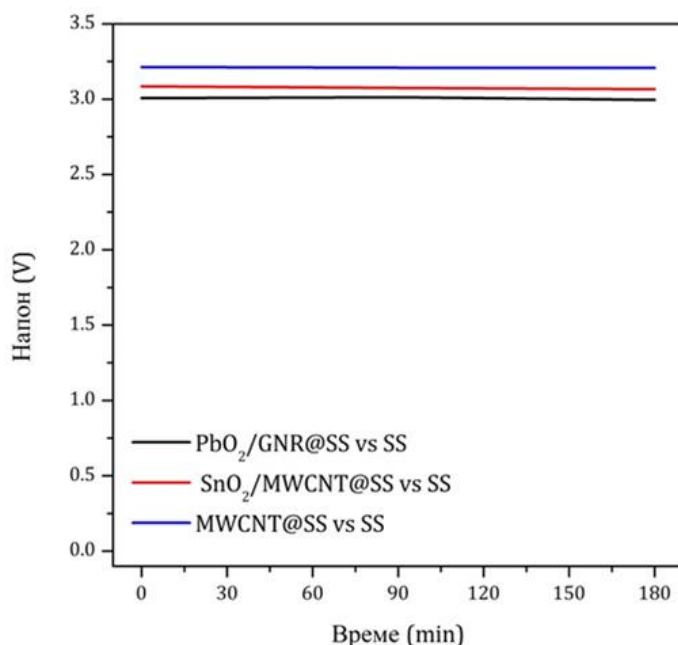
(r)

Слика 4.6: XPS спектри PbO₂/GNR: (а) прегледни спектар ниске резолуције, (б) спектар Pb 4f високе резолуције, (в) спектар O 1s високе резолуције и (r) спектар C 1s високе резолуције.

Анализом XPS спектра PbO₂/GNR приказаним на Слици 4.6, у саставу композитне облоге такође је потврђено постојање две посебне фазе, које садрже PbO₂ и угљенични материјал. Структура угљеничних веза слична је као и код облога од SnO₂/MWCNT и чистог MWCNT, али је у саставу уочен већи удео оксида метала него код SnO₂/MWCNT – садржај Pb износи 5.99 атомских процената (%). У структури, веза O1s учествује са 11.1 атомских %, па је и удео кисеоника у саставу PbO₂/GNR композита такође значајно већи у односу на угљеничну електроду без оксида метала.

4.3.2 Деградиција Родамина Б

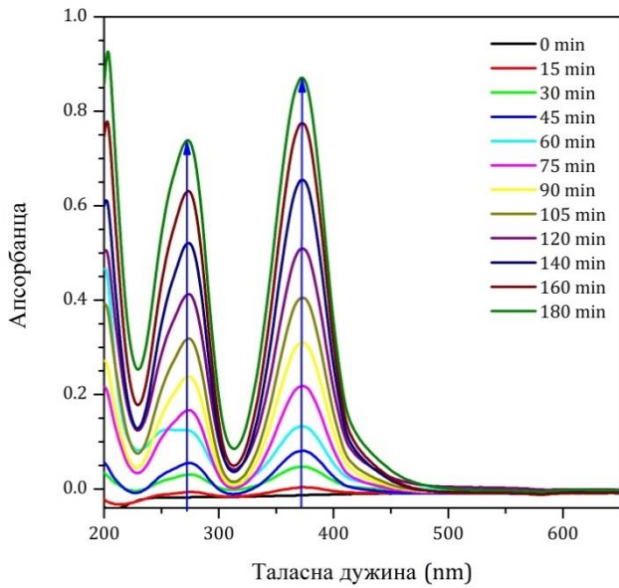
Хронопотенциограми, снимљени током електрохемијске деградиције Родамина Б и приказани на Слици 4.7, доказују стабилност MWCNT@SS, SnO₂/MWCNT@SS и PbO₂/GNR@SS електроде током њихове примене. Губитак напона, од почетка до краја електрохемијског третмана при густини струје 20 mA/cm², мањи је од 1.5 % за све испитане електроде.



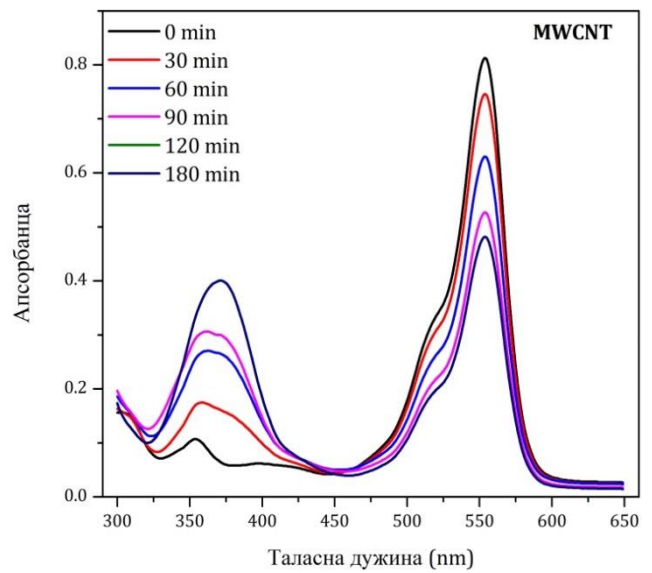
Слика 4.7: Хронопотенциограми MWCNT@SS, SnO₂/MWCNT@SS и PbO₂/GNR@SS електроде снимљени током деградиције Родамина Б при густини струје од 20 mA/cm².

Пре електрохемијске оксидације Родамина Б на испитиваним електродама, електролит без присуства полутанта третиран је на MWCNT@SS електроди, са циљем провере примењивости UV/Vis анализе, услед могућности стварања других обојених производа/интермеђијера. Снимљени UV/Vis спектри приказани су на Слици 4.8 (а). Током електролизе 0.1 M Na₂SO₄ третиран раствор са временом постаје жут. Правац еволуције спектра (порасти вредности апсорбанце) означен је стрелицама на Слици 4.8 (а). Растући максимуми на приближно 275 nm и 388 nm вероватно су последица формирања Fe (III) сулфата, као једног од производа оксидације метала из подлоге од нерђајућег челика (SS) која је коришћена као контра електрода.

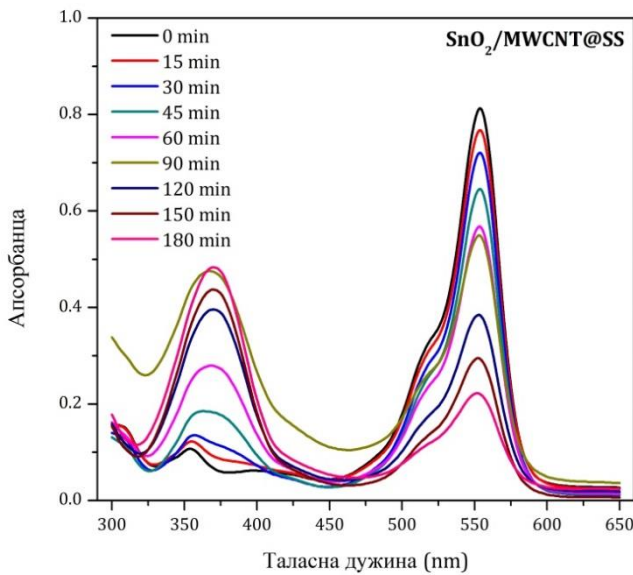
Ово обојење свакако не заклања пик Родамина Б који је од интереса (на 554 nm), као што се може видети на Слици 4.8 (б-г), где су приказани апсорпциони спектри Родамина Б током електрохемијског третмана на испитиваним електродама. На Слици 4.8 (б-г) приметан је опадајући тренд карактеристичне апсорпционе траке Родамина Б у опсегу таласних дужина 500–600 nm, са максимумом на 554 nm. Трака чија апсорбанца расте са временом, између 350 и 400 nm, потиче од настајања Fe (III) сулфата.



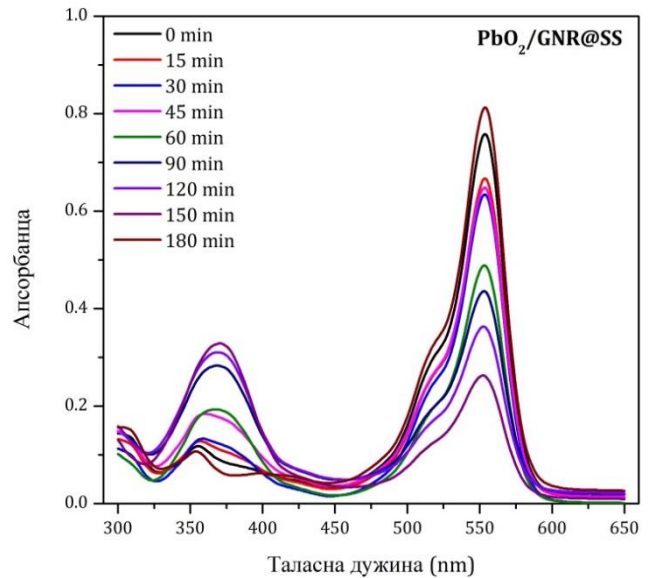
(а)



(б)



(в)



(г)

Слика 4.8: (а) UV/Vis спектри електролита ($0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) током 180 min електролизе на MWCNT@SS електроди. UV/Vis апсорпциони спектри Родамина Б током електрохемијске деградације на електродама (б) MWCNT@SS , (в) $\text{SnO}_2/\text{MWCNT@SS}$ и (г) $\text{PbO}_2/\text{GNR@SS}$.

Кинетика деградације Родамина Б описана је једначином закона брзине псеудо-првог реда⁹⁹:

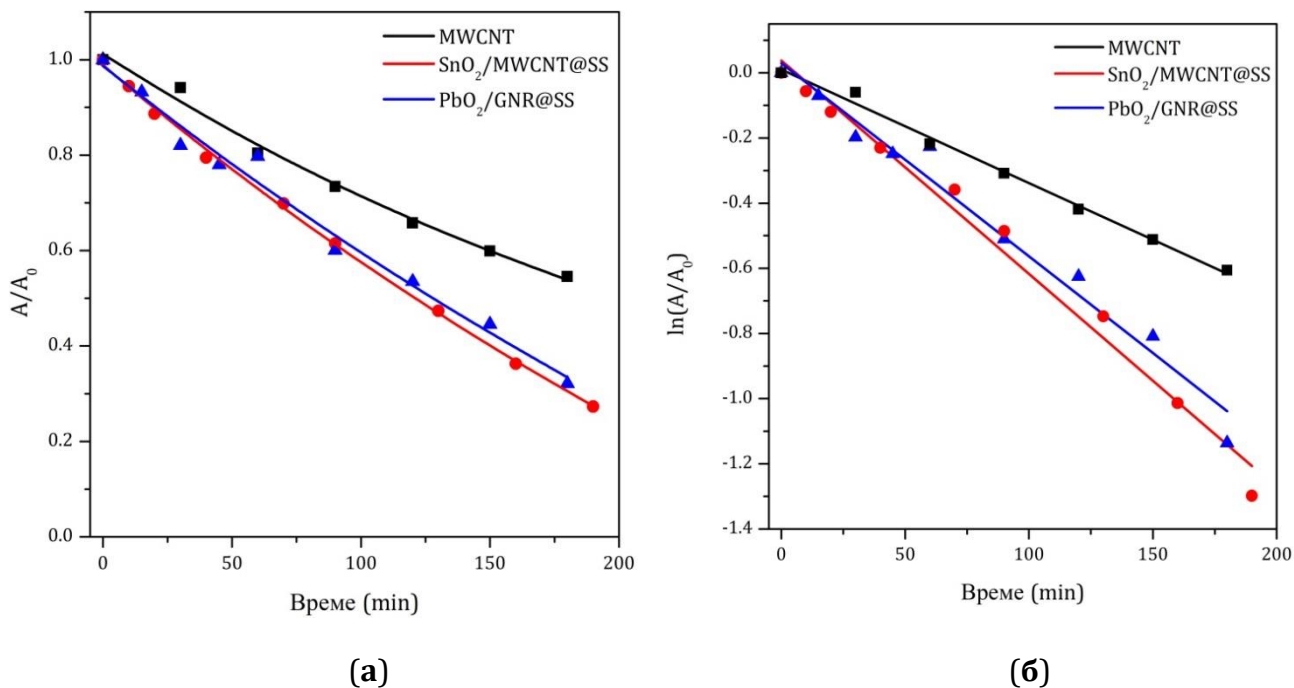
$$A = A_0 \cdot \exp(-k_{\text{app}} t) \quad (14)$$

где A представља апсорбанцу Родамина Б на таласној дужини 554 nm у тренутку t (t [min]); A_0 почетну апсорбанцу Родамина Б ($t = 0 \text{ min}$), а k_{app} привидну константу брзине (константу брзине псеудо-првог реда).

Да би се квантификовала брзина електрооксидације (деградације Родамина Б), k_{app} је одређивано из линеаризованих кривих деградације, приказаних на Слици 4.9 (а), према једначини (15):

$$\ln(A/A_0) = -k_{app} \cdot t \quad (15)$$

Линеризовани облици кривих обезбојења (деградације Родамина Б) приказани су на Слици 4.9 (б).



Слика 4.9: Деградација Родамина Б на испитиваним електродама: **(а)** Деградационе криве; A_0 је апсорбанца Родамина Б у 0.1 М Na₂SO₄ на 554 nm пре електролизе; **(б)** Линеаризовани облици кривих деградације.

Током 180 min електролизе више од 70 % Родамина Б је деградирано помоћу најефикасније, SnO₂/MWCNT електроде, док је за исто време на MWCNT, угљеничној електроди без металних оксида, деградирано само 40 % од исте почетне количине боје. Израчунате константе брзине псеудо-првог реда и ефикасност деградације приказани су у Табели 4.1.

Табела 4.1: Ефикасност и привидна константа брзине деградације Родамина Б на испитиваним електродама.⁷³

Електрода	Ефикасност (%)	$k_{app} \cdot 10^3$ (1/min)
MWCNT@SS	41	2.88
SnO ₂ /MWCNT@SS	73	6.53
PbO ₂ /GNR@SS	68	5.93

Добијени резултати потврђују да мешање угљеничних материјала са оксидима метала уопштено побољшава ефикасност електрохемијске оксидације органских загађивача. Највећа разлика у брзини деградације је између MWCNT@SS и

SnO₂/MWCNT@SS електроде (процес се више од два пута убрзава комбиновањем SnO₂ са MWCNT).

4.3.3 DFT прорачуни

4.3.3.1 Прорачуни Fukui индекса реактивности молекула Родамина Б

Природа интеракција Родамина Б и електрогенерисаног хидроксил радикала •ОН, проучавана је и DFT прорачунима електронске структуре и Fukui индекса реактивности, f_A^- и f_A^0 (једначине 9 и 10). Fukui индекси, f_A^- и f_A^0 , израчунати су за сваки атом изолованог молекула Родамина Б (Табела 4.2). У Табели 4.2 истакнути су атоми Родамина Б са највећом прорачунатом реактивношћу.

Табела 4.2: Резултати DFT прорачуна Fukui индекса реактивности свих атома молекула Родамина Б.⁷³

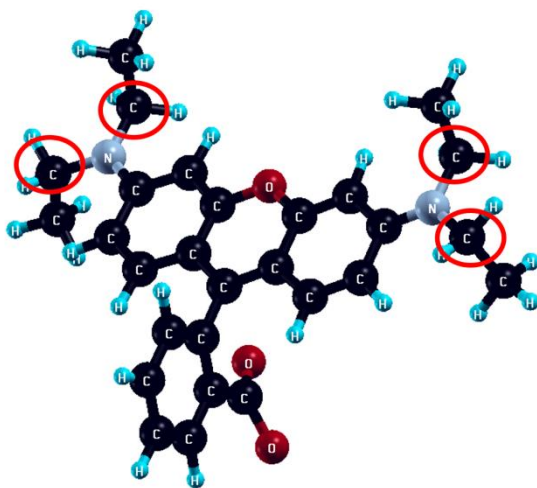
Атом	Нуклеофилност			Напад радикала		
	q(N)	q(N-1)	f_A^-	q(N+1)	q(N-1)	f_A^0
O	7,857322	7,74038	0,116942	7,906223	7,74038	0,165843
O	7,670466	7,421019	0,249447	7,747194	7,421019	0,326175
O	7,637462	7,626688	0,010774	7,645222	7,626688	0,018534
N	7,446052	7,294789	0,151263	7,499211	7,294789	0,204422
N	6,975949	7,485839	-0,50989	6,930749	7,485839	-0,55509
C	1,132712	1,237361	-0,10465	1,126596	1,237361	-0,11077
C	4,094932	4,064295	0,030637	4,103981	4,064295	0,039686
C	4,071462	4,054048	0,017414	4,087168	4,054048	0,03312
C	3,998633	3,999706	-0,00107	4,011458	3,999706	0,011752
C	4,085829	4,087221	-0,00139	4,090176	4,087221	0,002955
C	4,007695	4,0054	0,002295	4,011354	4,0054	0,005954
C	4,046196	4,044938	0,001258	4,079576	4,044938	0,034638
C	4,071093	4,069466	0,001627	4,073752	4,069466	0,004286
C	4,018033	4,043469	-0,02544	4,023992	4,043469	-0,01948
C	4,059778	4,01796	0,041818	4,056647	4,01796	0,038687

Атом	Нуклеофилност			Напад радикала		
	q(N)	q(N-1)	f _A ⁻	q(N+1)	q(N-1)	f _A ⁰
C	3,260852	3,320457	-0,05961	3,215158	3,320457	-0,1053
C	3,217452	3,298414	-0,08096	3,179920	3,298414	-0,11849
C	3,677878	3,427324	0,250554	3,643711	3,427324	0,216387
C	3,691415	3,438835	0,25258	3,732133	3,438835	0,293298
C	4,054983	4,039877	0,015106	4,074325	4,039877	0,034448
C	4,079402	4,065299	0,014103	4,090166	4,065299	0,024867
C	3,955236	3,953486	0,00175	3,979989	3,953486	0,026503
C	4,000374	3,999982	0,000392	4,039235	3,999982	0,039253
C	4,01917	3,992409	0,026761	4,041488	3,992409	0,049079
C	2,479919	2,487303	-0,00738	2,470000	2,487303	-0,0173
C	4,020836	4,014758	0,006078	3,999273	4,014758	-0,01548
C	3,030975	3,021861	0,009114	3,092706	3,021861	0,070845
C	2,631027	2,604319	0,026708	2,691442	2,604319	0,087123
C	3,326335	3,304751	0,021584	3,325081	3,304751	0,02033
C	4,787271	4,770424	0,016847	4,780000	4,770424	0,009576
C	3,970301	3,964803	0,005498	3,990442	3,964803	0,025639
C	4,019869	4,015367	0,004502	4,017893	4,015367	0,002526
C	3,958548	3,956734	0,001814	3,995756	3,956734	0,039022
H	0,92037	0,89109	0,02928	0,952720	0,89109	0,06163
H	0,963422	0,928827	0,034595	0,994867	0,928827	0,06604
H	0,874841	0,862776	0,012065	0,893311	0,862776	0,030535
H	0,950257	0,926371	0,023886	0,970004	0,926371	0,043633
H	0,972138	0,968097	0,004041	0,970997	0,968097	0,0029

Атом	Нуклеофилност			Напад радикала		
	q(N)	q(N-1)	f _A ⁻	q(N+1)	q(N-1)	f _A ⁰
H	0,958419	0,942727	0,015692	0,969153	0,942727	0,026426
H	1,006117	0,983609	0,022508	1,022024	0,983609	0,038415
H	0,973461	0,973067	0,000394	0,971908	0,973067	-0,00116
H	0,995152	0,980892	0,01426	1,005080	0,980892	0,024188
H	0,97336	0,959972	0,013388	0,997111	0,959972	0,037139
H	0,982663	0,972234	0,010429	0,997771	0,972234	0,025537
H	0,924575	0,924899	-0,00032	0,924829	0,924899	-7E-05
H	0,932392	0,914566	0,017826	0,956409	0,914566	0,041843
H	0,984957	0,974993	0,009964	0,997832	0,974993	0,022839
H	0,954584	0,953993	0,000591	0,956705	0,953993	0,002712
H	0,983982	0,925903	0,058079	0,995835	0,925903	0,069932
H	0,976985	0,952641	0,024344	0,995835	0,952641	0,043194
H	0,96807	0,953441	0,014629	0,975736	0,953441	0,022295
H	0,973857	0,950756	0,023101	0,988661	0,950756	0,037905
H	0,991473	0,976716	0,014757	1,001558	0,976716	0,024842
H	0,947746	0,940559	0,007187	0,961080	0,940559	0,020521
H	0,971623	0,95299	0,018633	0,997012	0,95299	0,044022
H	0,952402	0,946078	0,006324	0,964061	0,946078	0,017983
H	0,929275	0,91518	0,014095	0,952839	0,91518	0,037659
H	0,950161	0,919396	0,030765	0,980346	0,919396	0,06095
H	0,93309	0,904368	0,028722	0,970795	0,904368	0,066427
H	0,933681	0,92346	0,010221	0,953662	0,92346	0,030202
H	0,918723	0,911726	0,006997	0,948127	0,911726	0,036401

Атом	Нуклеофилност			Напад радикала		
	q(N)	q(N-1)	f _A ⁻	q(N+1)	q(N-1)	f _A ⁰
H	0,938901	0,917584	0,021317	0,959243	0,917584	0,041659
H	0,907826	0,882045	0,025781	0,943425	0,882045	0,06138

Резултати прорачуна f_A⁻ и f_A⁰ показују да су атоми угљеника, који се налазе у етил групама везаним за азот (Слика 4.10), најподложнији електрофилном и нападу радикала па се може очекивати да деградација Родамина Б почне раскидањем тих веза. Раскидање веза нарушава коњуговани систем π-електрона, што за резултат има обезбојење раствора. Сличан механизам деградације експериментално је потврђен за процес фотокатализе¹⁰⁰.



Слика 4.10: Модел молекула Родамина Б са наглашеним етил атомима најсклонијим нуклеофилним и нападима радикала.⁷³

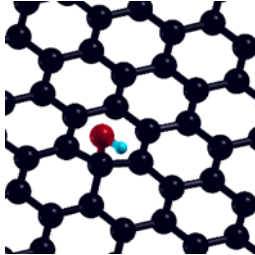
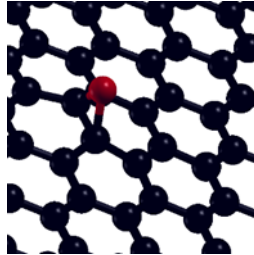
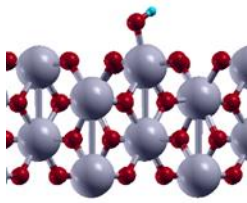
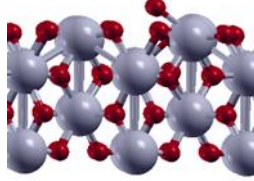
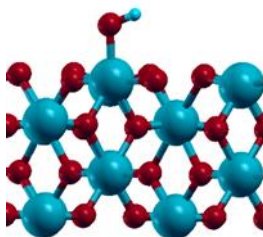
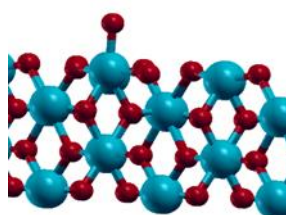
На Слици 4.10, угљеникови атоми у етил групама, који имају највећу нуклеофилност (f_A⁻ = 0.24–0.25) и који су најподложнији нападима радикала (f_A⁰ = 0.21–0.29), заокружени су црвеном бојом.

4.3.3.2 Прорачуни енергије адсорпције реактивних врста

DFT прорачуни адсорпције хемијских врста од интереса (адсорбованог кисеоника M_AO и адсорбованог хидроксил радикала M_A(•OH)), изведени су ради бољег разумевања интеракције •OH радикала са компонентама композитног материјала електроде. Одређене вредности енергије адсорпције M_AO и M_A(•OH) на моделованим површинама, приказане су у Табели 4.3.

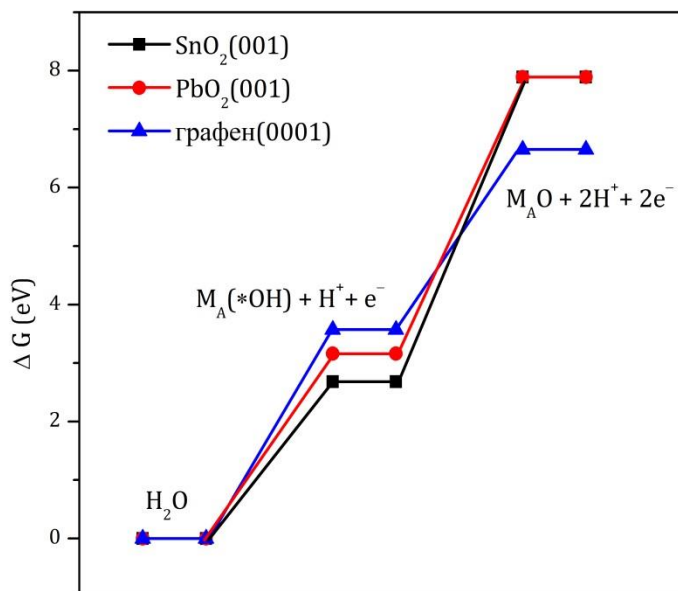
На основу резултата из Табеле 4.3, може се приметити веома различит афинитет према адсорпцији атомског кисеоника и хидроксил радикала •OH (настајању M_AO и M_A(•OH)) који показују оксиди метала и графен. У поређењу са PbO₂ и SnO₂, графен има мањи афинитет према хидроксил радикалу, али снажно веже атомски кисеоник. Од свих симулираних површина, SnO₂ има највећи афинитет према хидроксил радикалу, али зато показује значајно мањи афинитет према атомском кисеонику (као и PbO₂).

Табела 4.3: Енергије адсорпције хемијских врста од интереса за OER (адсорбованог кисеоника– M_AO и хидроксил радикала– $M_A(\bullet OH)$) на моделованим површинама графена(0001), $PbO_2(001)$ и $SnO_2(001)$.⁷³

	$M_A(\bullet OH)$	M_AO
Графен(0001)		
	-0.94 eV	-2.07 eV
$PbO_2(001)$		
	-1.35 eV	-0.80 eV
$SnO_2(001)$		
	-1.83 eV	-0.83 eV

На основу резултата DFT прорачуна адсорпције (Табела 4.3), одређени су енергетски профили реакција настајања и нестајања $M_A(\bullet OH)$ (једначине 4 и 5). За три истраживане површине, PbO_2 , SnO_2 и графен, резултати су приказани на Слици 4.11. У прорачунима профила, као енергетска нула одабран је почетни реактант – изоловани молекул воде.

Настајање адсорбованог хидроксил радикала $M_A(\bullet OH)$ захтева најмање енергије на SnO_2 (а затим на PbO_2), али и његова даља оксидација до атомског кисеоника на овој површини захтева највише енергије. Насупрот томе, настајање $M_A(\bullet OH)$ на графену је енергетски најзахтевније, али његов велики афинитет ка атомском кисеонику чини и да, на овој површини, настајање M_AO буде енергетски најповољније. Уопштено, адсорбовани хидроксил радикал $M_A(\bullet OH)$ је стабилнији на SnO_2 и PbO_2 површинама него на графену, одакле се лако отпушта и нестаје, градећи атомски кисеоник који се даље троши у OER.



Слика 4.11: Енергетски профили првог и другог ступња реакције издвајања кисеоника (OER) на моделованим површинама: графен(0001), SnO₂(001) и PbO₂(001), одређени при потенцијалу E = 0 V vs. RHE.

4.4 Закључци

Резултати испитивања кинетике деградације Родамина Б у сулфатном медијуму су у сагласности са истраживањима из литературе^{86,101,102}. Уочено побољшање ефикасности деградације применом композитних у односу на угљеничне електроде, објашњено је DFT моделовањем интеракција хемијских врста од интереса у посматраном процесу: хидроксил радикал је значајно стабилнији на компоненти од оксида метала него на угљеничној компоненти електрода. Као резултат, на угљеничној компоненти се реакција издвајања кисеоника (OER) одвија истом брзином, док компонента од оксида метала служи као резервоар хидроксил радикала и вероватно је заслужна за повећање брзине деградације Родамина Б на композитним електродама.

Ови закључци су у складу и са XPS анализом испитаних материјала и резултатима LSV мерења приказаним на Слици 3.3 (а). У случају SnO₂/MWCNT композита, где је удео неактивног оксида мали (1.1 % Sn), OER се у потпуности одвија на угљеничној компоненти. Неактивна фаза присутна у већој количини (5.1 % Pb) код PbO₂/GNR композита значајно доприноси измереној вредности почетног потенцијала OER.

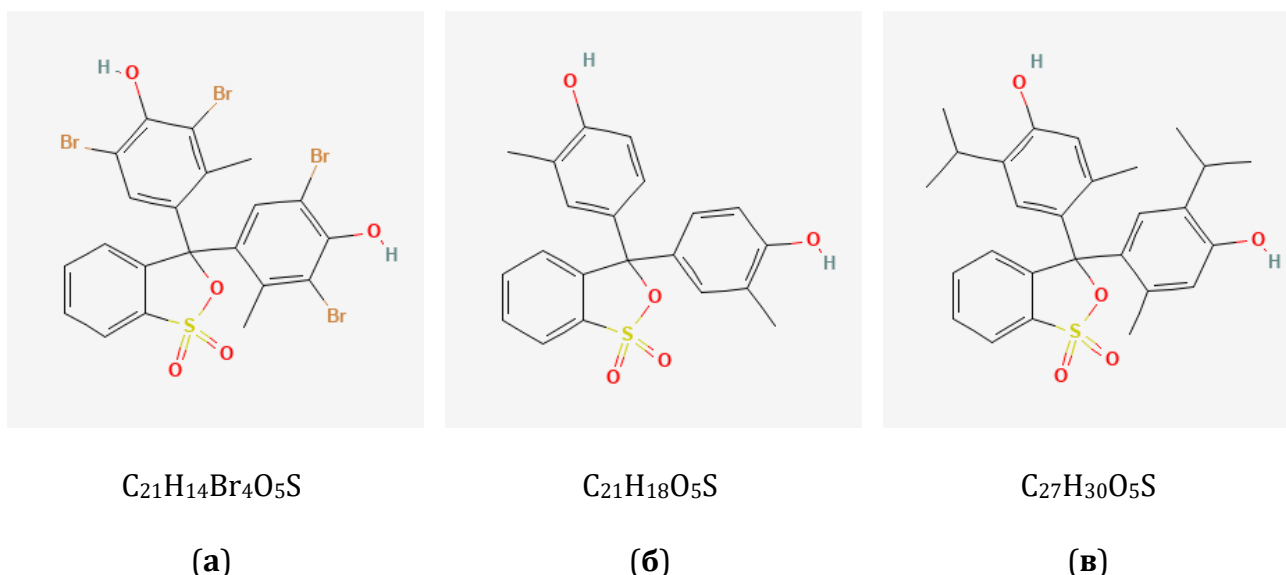
Намеће се закључак да израда електрода од композитних материјала, који садрже оксиде метала^{84,99}, може значајно допринети ефикасности електрооксидације посредством •OH радикала. За уклањање органских полутаната из отпадних вода, једноставни угљенични материјали, помешани са честицама металних оксида великих специфичних површина, представљају нарочито добар избор. Стратегија развоја подразумева наменску синтезу нано честица металних оксида велике специфичне површине. Велика специфична површина угљеничне компоненте композита, првенствено доприноси бржем настајању супер- површинских оксида (M_AO) и повећању брзине OER, и зато се не очекује да развој ових материјала значајно побољша ефикасност електрохемијске деградације органских полутаната.

У прелиминарним истраживањима испитана је деградација модела полутанта на два угљенична материјала: MWCNT и GNR. Економски исплативији MWCNT, без додатне функционализације, има ниске вредности почетног потенцијала OER, чак и у композиту SnO₂/MWCNT (Слика 3.3 (a)), али се брзина деградације значајно повећава и са малом количином допанта од 1.1 % (Табела 4.1). Композит са око 15 пута скупљим GNR, помешан са PbO₂, показује очекивано добре перформансе: малу брзину OER (Слика 3.3 (a)) и задовољавајуће повећање брзине деградације (Табела 4.1). У даљим истраживањима (Поглавље 5. Деградација смеше органских боја) настављено је са употребом неночестица SnO₂ као допанта, због његовог очигледног ефекта на брзину процеса деградације. Од истраживања деградације органских боја на композитним електродама са PbO₂ се одустало, због могућих негативних последица њихове примене на животну средину и здравље људи. Како је један од циљева ове дисертације производња јефтених електрода, као угљенична основа за припрему композита, у даљем раду коришћен је трећи, економски средње исплатив нано материјал – GNP, чија је просечна цена¹⁰³ око 5 пута већа од цене MWCNT¹⁰⁴ и 3 пута мања од цене GNR¹⁰⁵. Од даљег испитивања MWCNT се одустало јер његова ефикасна примена захтева функционализацију уз употребу киселина^{72,106,107}, а од GNR због високе цене материјала.

5

Деградација смеше органских боја

У овом делу дисертације, истражена је примена електрода од угљеничног материјала GNP и његових композита са SnO₂ и TiO₂, у процесу електрохемијске деградације органских боја из воденог раствора сулфата. Као модел полутанта коришћена је смеша три индикаторске, органске боје: бромокрезол зеленог¹⁰⁸ (BCG, Bromocresol Green), крезол црвеног¹⁰⁹ (CR, Cresol Red) и тимол плавог¹¹⁰ (ТВ, Thymol Blue). Све боје у смеси имају сличну, фенолну структуру, приказану на Слици 5.1. Боје на бази фенола одабране су, јер је познато да су фенолна једињења веома опасни и канцерогени полутанти, тако да истраживање њиховог механизма електрооксидације представља посебан научни допринос. Највећи део резултата приказаних овде, публикован је током истраживања оксидације фенолних структура у воденим растворима⁸⁰.



Слика 5.1: Структурне формуле компоненте испитиване смеше органских боја: **(а)** бромокрезол зелено (BCG), **(б)** крезол црвено (CR) и **(в)** тимол плаво (ТВ).⁸⁷

Као модел полутанта на бази фенола који се успешно може пратити UV/Vis спектрофотометријом, или као стварно отровни и канцерогени загађивачи, органске боје су предмет многих научних истраживања. Већина студија, доступних у литератури

из области пречишћавања отпадних вода, проучава третмане раствора са већом концентрацијом боје (>100 ppm)^{111,112}, јер отпадне воде из индустрије боја имају концентрацију 500-600 ppm. Због ограничене прецизности и осетљивости UV/Vis спектрофотометрије, као главне мерне технике, истраживање електрохемијске деградације из водених раствора са малом концентрацијом боје представља изазов само по себи. Из истог разлога електрооксидација смеша органских боја слабо је проучавана^{19,113}. Стога, електрохемијска оксидација смеша органских боја ниске концентрације, првенствено је од интереса за примену на лабораторијском нивоу (нпр. за поуздано уклањање индикаторских боја и обележивача (трејсера) на лицу места), као и за финалне третмане отпадних вода из индустрије боје. У овом делу дисертације истраживана је електрохемијска деградација смеше BCG, CR и TB, укупне концентрације боја 15 ppm, применом GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS електрода.

Познавање механизма и коначних производа деградације нарочито је значајно, јер поред ефикасне електрооксидације органских полутаната, токсичност раствора на крају третмана одређује примењивост процеса. У идеалном, 100 % ефикасном случају, електрохемијска оксидација посредством •ОН радикала доводи до потпуне минерализације органских полутаната до угљен диоксида, воде и неорганских соли³⁴, али у реалним системима степен минерализације ретко прелази 30–40 %^{114,115}. У овом делу дисертације, посебна пажња посвећена је истраживању механизма електрохемијске деградације боја фенолне структуре. Поред неопходних експерименталних (квалитативних и квантитативних) анализа, механизам деградације органских боја у сулфатном електролитичком медијуму, проучаван је (и потврђен) и теоријским DFT моделовањем.

5.1 Експериментални део

5.1.1 Структурна карактеризација материјала

Узорци припремљених композитних материјала (Поглавље 3.4.1 Припрема материјала): GNP, SnO₂/GNP и TiO₂/GNP, анализирани су пре nanoшења на подлогу од нерђајућег челика и после употребе електроде у процесу деградације. Пре nanoшења, одвојен је по део узорка сваког материјала, а после деградације електроде су испране дејонизованом водом и материјал скинут са њих. Узорци су осушени преко ноћи на 60 °C, а затим је урађена њихова структурна анализа.

5.1.1.1 FTIR анализа

Пре употребе испитиваних електрода у процесу деградације модела полутанта, припремљени материјали анализирани су методом инфрацрвене спектрометрије Фуријеом трансформацијом (енгл. Fourier-transform infrared spectroscopy–FTIR). Анализе су урађене на Nicolet iS5 FTIR спектрофотометру (Thermo Fisher Scientific, САД). Спектри су снимљени у опсегу 4000–400 1/cm, применом KBr технике пелетирања.

5.1.1.2 XRD анализа

Након употребе електрода за деградацију модела полутанта, испитивани материјали су анализирани методом рендгенске дифрактометрије (енгл. X-ray diffraction analysis–XRD). Мерења су извршена на PW 1050 X-ray powder дифрактометру (Philips, Холандија) са Cu K α зрачењем и Bragg-Brentano фокусирајућом геометријом.

Интензитет дифракције је сниман у распону 2θ , од 10° до 70° , са кораком 0.02° и временом од 3 s по кораку.

Величине кристалита TiO_2 и SnO_2 израчунате су из Scherrer-ове једначине¹¹⁶:

$$\tau = K \frac{\lambda}{\beta} \cos \theta \quad (16)$$

у којој је τ – средња величина кристалита, K – бездимензиона константа зависна од облика кристалита (приближно 0.9), $\lambda=0.154 \text{ \AA}$ је таласна дужина CuK -алфа зрачења, β – полуширина дифрактованих зрака и θ – Bragg-ов угао.

5.1.2 Електрохемијска карактеризација

Електрохемијска оксидација модела полутаната испитивана је на електродама (GNP@SS , $\text{SnO}_2/\text{GNP@SS}$ и $\text{TiO}_2/\text{GNP@SS}$) методом цикличне волтаметрије (енгл. Cyclic Voltammetry–CV). Електрохемијска поставка описана је у Поглављу 3. (Припрема електрода и електрохемијска поставка процеса деградације). Мерења су извршена у опсегу промене потенцијала од -1.2 до 2 V , а брзина снимања износила је 100 mV/s . Изведена су тако што је, у сваком следећем експерименту, укупна концентрација смеше у $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ повећавана, пипетирањем одговарајуће запремине јако концентрованих раствора ($> 15 \text{ 000 ppm}$) појединачних боја у метанолу (Sigma-Aldrich, Немачка). Опсег промене укупне концентрације боја износио је $0\text{--}500 \text{ ppm}$, док је масени однос компоненти смеше у раствору електролита био исти ($\text{BCG} : \text{CR} : \text{TB} = 1 : 1 : 1$).

5.1.3 Деградација смеше боја

Припремљене електроде, GNP@SS , $\text{SnO}_2/\text{GNP@SS}$ и $\text{TiO}_2/\text{GNP@SS}$ (Поглавље 3.4.2 Припрема електрода), употребљене су за деградацију модела полутаната у раствору натријум сулфата. Коришћене су боје у облику чврстог праха: BCG (Riedel - de Haen AG, Немачка), CR (Centrohem d.o.o., Србија) и TB Feinchemie K.-H. Kallies KG, Немачка). Смеша боја је припремана тако, што су концентровани раствори појединачних боја (100 ppm боје у $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$) помешани, у одговарајућој запремини претходно припремљеног $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$. Укупна концентрација сулфатног раствора (смеше боја), пре електролитичког третмана, износила је 15 ppm боја у $0.1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, са масеним односом компоненти $\text{BCG} : \text{CR} : \text{TB} = 1 : 1 : 1$ (по 5 ppm сваке боје).

Процес дегардације модела полутаната вођен је у галваностатском режиму рада, применом константне густине струје од 10 mA/cm^2 , у трајању од 6 h , и праћен методом хронопотенциометрије на уређају Gamry Instrument—Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA06230 (Gamry Instruments, САД).

Током хронопотенциометријских мерења, односно електрохемијске деградације компонената смеше, у одређеним временским интервалима узорковано је по 6 аликвота третираних раствора, запремине 0.5 ml , намењених UV/Vis, UPLC, ТОС и GC/MS анализи.



Слика 5.2: Изглед раствора смеше боја BCG, CR и ТВ након 90 min електрохемијског третмана.

5.1.3.1 UV/Vis спектрофотометрија

Апсорпциони спектри снимани су у опсегу таласних дужина 200–700 nm, на Lambda 35 (Perkin Elmer, САД) спектрофотометру, а деградација модела полутанта квантификована је опадањем максималне вредности апсорбанце са временом (вертикалним померањем карактеристичног пика на 615 nm).

5.1.3.2 UPLC анализа

Због непоузданости примене UV/Vis спектрофотометрије (мале укупне почетне концентрације модела полутанта и преклапања спектра полазних супстанци и међу- и коначних производа), за квантификацију BCG, CR, и ТВ у смеси током и на крају процеса деградације, коришћена је анализа техником течне хроматографије ултрависоких перформанси (енгл. Ultra performance liquid chromatography–UPLC). Мерења су извршена на уређају Waters ACQUITY, са UV детектором и инкорпорираним Empower софтвером (Waters Corporation, САД). Коришћена је колона ACQUITY UPLC ВЕН C18, димензија 1.7 μm , 100 mm x 2.1 mm (Waters Corporation, САД). Мерења су изведена у изократским условима, где мобилна фаза садржи 0.1 % трифлуоросирћетне киселине (TFA) у води и ацетонитрилу (вода : ацетонитрил = 90 : 10). Проток елуента износио је 0.2 mL/min, а инјектирана запремина 6 μL . Квантификација свих боја рађена је на таласној дужини 410 nm.

5.1.3.3 ТОС анализа

Минерализација модела полутанта посматрана је као смањење садржаја укупног органског кисеоника (ТОС) после 6 h електрохемијског третмана на испитиваним електродама. Мерења су извршена на уређају ТОС-LCPH analyzer (Shimadzu Co., Јапан), а степен минерализације израчунат према једначини:

$$\text{Степен минерализације (\%)} = \left(1 - \frac{\text{ТОС}_{\text{третирана смеша}}}{\text{ТОС}_{\text{почетни смеша}}} \right) \cdot 100 \quad (17)$$

5.1.4 Испитивање механизма деградације

5.1.4.1 GC/MS анализа

Квалитативна анализа аликвота узетих током електрохемијске деградације модела полутанта, изведена је применом технике гасне хроматографије/масене спектроскопије (енгл. Gas Chromatography/Mass Spectrometry–GC/MS). Анализе су извршене на гасном хроматографу Agilent Technologies 7890В са масеним детектором 5977 MSD (Agilent Technologies, САД). За обраду података коришћен је софтвер за анализу MassHunter Qualitative, обезбеђен од стране произвођача опреме. Производи деградације су идентификовани поређењем добијених спектра са оним доступним из NIST базе података.

У гасном хроматографу коришћена је капиларна колона HP-5 MS Inert – (5 % phenyl)-methylpolysiloxane, 30 m × 0.25 mm, дебљина филма 0.25 μm (Agilent Technologies, САД). Узорци за анализу су припремани дериватизацијом са анхидридом сирћетне киселине (Sigma-Aldrich, Немачка), и екстракцијом у дихлорметану (Sigma-Aldrich, Немачка). Температура инјектирања износила је 250 °C, а температура у комори се мењала по следећем режиму: загревање од 60 °C до 150 °C брзином од 30 °C/min, загревање од 150 °C до 240 °C брзином од 20 °C/min, изотерман рад 2 минута, загревање од 240 °C до 320 °C брзином 50 °C/min, и изотерман рад 5 минута. Као носећи гас коришћен је хелијум (Messer, Србија), протока 1.0 mL/min. Инјектирана запремина узорка износила је 1 μL. Јонизација у масеном детектору одвијала се при енергији 70 eV, у опсегу 50–550 аму. Кашњење растварача износило је 3 min.

5.1.4.2 DFT прорачуни

Софтвер коришћен за DFT прорачуне описан је у Поглављу 4.2.3 Прорачуни засновани на теорији функционала густине (DFT). Вредност горње границе енергије равних таласа подешена је на 50 eV. Изоловани молекул боје CR геометријски је оптимизован у 30 x 30 x 30 Å ћелији, применом корекције Martyna-Tuckermann за изоловане молекуле⁹⁷. На основу једначине 10, Fukui индекси подложности нападу радикала (f_A^0) израчунати су за сваки атом молекула боје CR. У једначини 10, за $q(N+1)$ и $q(N-1)$ узети су Löwdin-ови¹¹⁷ набоји молекула CR, са једним додатим и једним одузетим електроном, респективно.

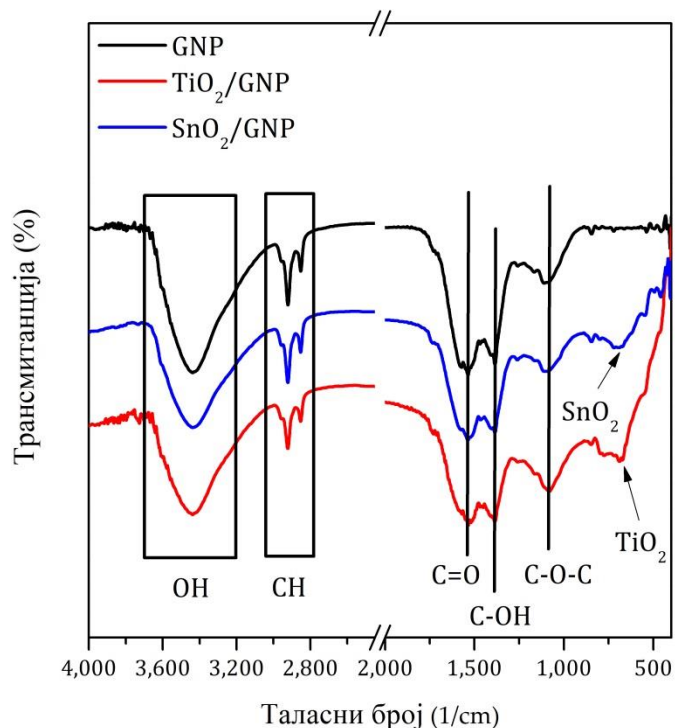
5.2 Резултати и дискусија

5.2.1 Структурна карактеризација материјала

Структурна карактеризација материјала (GNP, SnO₂/GNP и TiO₂/GNP) за облагање подлога од нерђајућег челика, урађена је пре и после употребе припремљених електрода (GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS) у процесу деградације боја. Пре употребе, анализе су спроведене да би се потврдио састав и постојање карактеристичних хемијских веза у припремљеним материјалима, а после да би се потврдила постојаност карактеристичних кристалних структура, односно непромењен састав материјала, након примене истраживаних електрода у електрохемијском процесу.

5.2.1.1 FTIR анализа

Пре наношења на подлоге од SS челика, испитивани материјали анализани су методом FTIR спектроскопије. Резултујући спектри приказани су на Слици 5.3.



Слика 5.3: FTIR спектри испитиваних материјала (GNP, SnO₂/GNP и TiO₂/GNP).

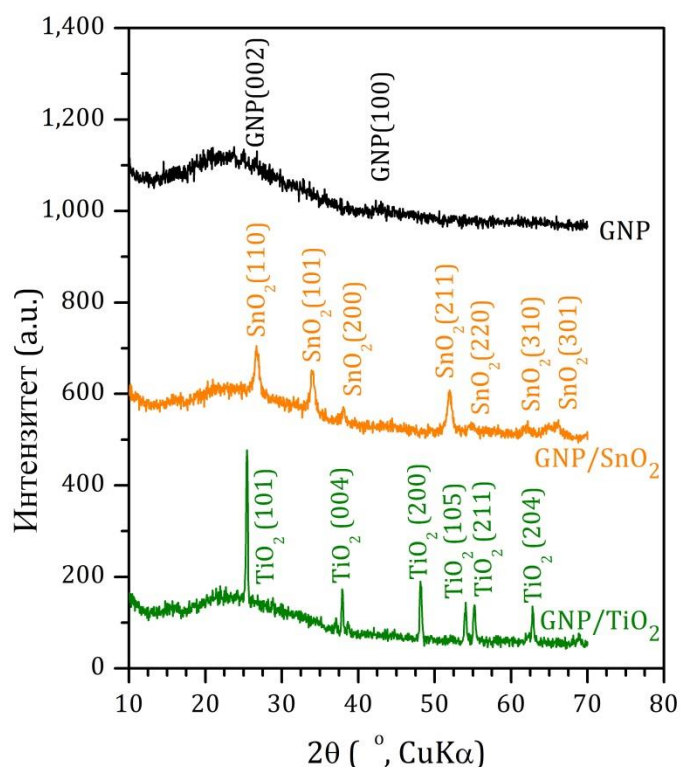
Као што се види на Слици 5.3, сви спектри показују траке у области таласних бројева 4000–400 1/cm, које су карактеристичне за угљеничне материјале. Широке траке спектра, на око 3400 1/cm, одговарају вибрацији O–H веза. Три траке, на 2956–2806 1/cm, указују на присуство вибрација истегања C–H веза¹¹⁸.

Функционалне групе кисеоника могу се уочити у опсегу таласних бројева 1600–1000 1/cm: везе, позициониране на 1535 1/cm, 1387 1/cm и 1080 1/cm, одговарају C=O, C–OH и C–O–C везама, респективно¹¹⁹, док траке таласних бројева <1000 1/cm, указују на присуство оксида у анализираном узорку¹²⁰. Траке на око 670 1/cm, које се могу уочити на спектрима SnO₂/GNP и TiO₂/GNP, могу се приписати TiO₂ или SnO₂ фази у саставу композита.

Добијени резултати потврђују да се карактеристична, угљенична структура GNP задржава у композитима SnO₂/GNP и TiO₂/GNP, као и да припремљени материјали у свом саставу не садрже трагове било каквих нечистоћа, заосталих током процеса њихове припреме (на пример DMF и воду).

5.2.1.2 XRD анализа

Након употребе испитиваних електрода у електрохемијским експериментима деградације модела полутанта, облоге од GNP, SnO₂/GNP и TiO₂/GNP су скинуте са SS подлога и анализирани XRD мерењима. Снимљени дифрактограми приказани су на Слици 5.4. XRD анализа је потврдила коегзистенцију постојаних кристалних фаза угљеника и оксида метала.



Слика 5.4: XRD дифрактограм облога од GNP, SnO₂/GNP и TiO₂/GNP, снимљен након употребе електрода у процесу електрохемијске оксидације органских боја.

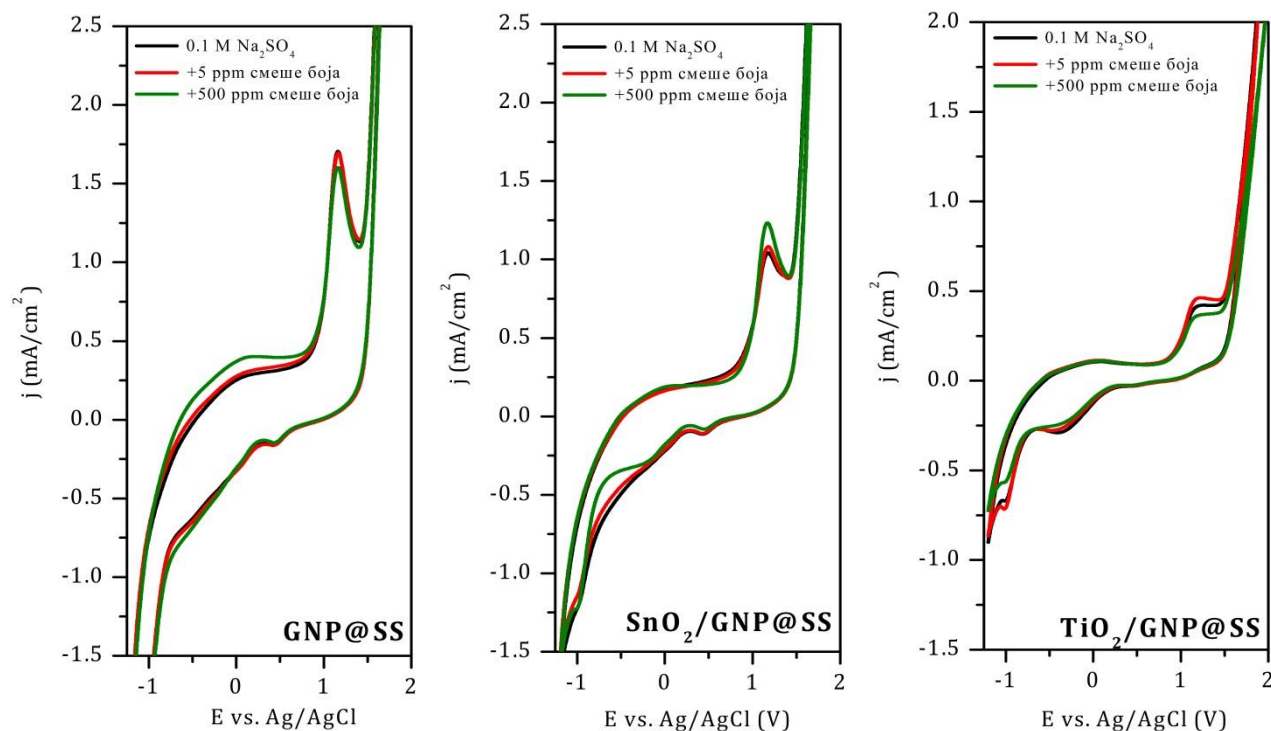
XRD дифрактограм GNP показује неуређену структуру са две рефлексије графита (PDF 1–646). XRD дифрактограм композитних узорака има истакнуте дифракционе пикове SnO₂ (Cassiterite, PDF 41–1445) и TiO₂ (Anatase, PDF 21–1272) фазе, суперпониране на дифрактограму аморфног угљеника. Ниједна трака не показује присуство додатних кристалних структура, што значи да иницијална структура испитиваних материјала за облагање SS електрода остаје непромењена током процеса електрооксидације, без формирања додатних фаза.

Средња величина кристалита SnO₂ и TiO₂ фазе израчуната је на основу Scherrer-ове једначине (једначина 16). Примењена за дифракционе пикове на $2\theta = 25.5^\circ$ и 26° , израчуната величина кристалита износи 42 nm и 13 nm, за TiO₂ и SnO₂ фазу, респективно. Вредност процењене величине кристалита потврђује да компонента од оксида метала задржава своју нанокристалну структуру, након употребе испитиваних композитних електрода (SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS) у испитиваном електрохемијском процесу.

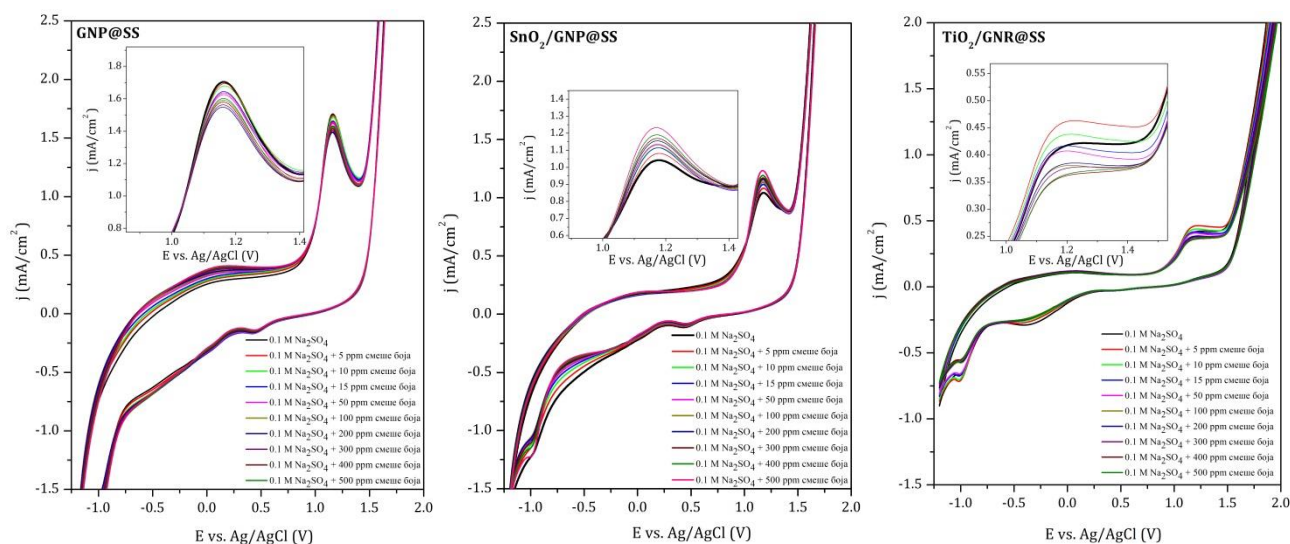
5.2.2 Електрохемијска карактеризација електрода

Електрохемијска оксидација модела полутанта проучавана је поређењем облика и карактеристичних пикова густине струје на снимљеним, цикличним волтамограмима GNP@SS, TiO₂/GNP@SS и SnO₂/GNP@SS електроде. Циклични волтамограми електролита (0.1 M Na₂SO₄), и анализираних раствора са најмањом (5 ppm боја у 0.1 M Na₂SO₄) и највећом (500 ppm боја у 0.1 M Na₂SO₄) укупном концентрацијом смеше, упоређени су на Слици 5.5 (а). На Слици 5.5 (б), приказани су резултати за пун опсег испитаних укупних концентрација.

За све испитане електроде, циклични волтамограми имају исти облик, без појаве нових пикова густине струје са додатком и повећањем укупне концентрације смеше боја. На основу тога, може се закључити да нема директног преноса електрона између површине аноде и молекула боја. Пик густине струје, на 1.19 V vs. Ag/AgCl (1.8 V vs. RHE), може се приписати оксидацији посредством хидроксил радикала из масе електролита^{121,122}, што указује на то да је електрохемијска деградација боја индиректан процес.



(a)



(b)

Слика 5.5: Циклични волтамограми GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS електроде у 0.1 M Na₂SO₄ са различитом концентрацијом модела полутанта: (a) електролит и раствори најмање и највеће укупне концентрације смеше боја и (b) пун опсег испитиваних концентрација.

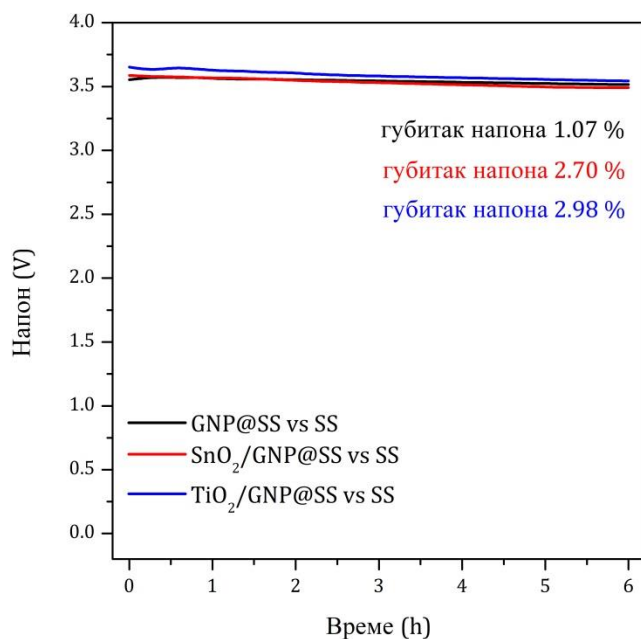
На цикличним волтамограмима $\text{SnO}_2/\text{GNP}@SS$ електроде, приказаним на Слици 5.5, може се приметити пораст пика анодне густине струје и благо померање пика потенцијала ка позитивнијим вредностима, када се укупна концентрација модела полутанта у електролиту повећа од 5 ppm до 500 ppm. Овај резултат потврђује да се боје у раствору електролитичког медијума заиста оксидују. На цикличним волтамограмима $\text{TiO}_2/\text{GNP}@SS$ електроде, растући пик анодне густине струје и благо померање пика потенцијала могу се приметити за мале укупне концентрације (до 15 ppm) смеше у електролиту. Са даљим повећањем укупне концентрације модела полутанта, пик анодне густине струје опада, највероватније због пасивизације електроде. С друге стране, циклични волтамограми $\text{GNP}@SS$ електроде показују константан пад вредности пика анодне густине струје, са повећањем укупне концентрације модела полутанта. Ово је вероватно последица тога, што производи електрохемијске оксидације заузимају активна места на површини електроде при чему долази до њене пасивизације – формирају се супероксиди, површина електроде је блокирана и вредност пика анодне густине струје пада. Сличан ефекат пасивизације електроде, током електрооксидације једињења фенолне структуре, забележен је и од стране других истраживача^{21,123,124}.

Претходно изнета разматрања, потврђују претпоставку прелиминарних истраживања да је оксидација органских боја индиректан процес, који се одвија посредством $\bullet\text{OH}$ радикала. Такође, резултати приказани на Слици 5.5, доказују оправдану употребу испитаних електрода за третман отпадних вода са малом концентрацијом боја. С обзиром на уочене ефекте пасивизације, почетна концентрација модел полутанта у експериментима за квантитативну анализу деградације (испитивање и поређење ефикасности процеса на $\text{GNP}@SS$, $\text{SnO}_2/\text{GNP}@SS$ и $\text{TiO}_2/\text{GNP}@SS$ електродама) оправдано је мала, укупно 15 ppm боја у 0.1 M Na_2SO_4 .

5.2.3 Деградација смеше боја

Деградација смеше боја постављена је као хронопотенциометријски експеримент при густини струје од 10 mA/cm². Резултати мерења изведених током електрохемијског третмана модела полутанта на $\text{GNP}@SS$, $\text{SnO}_2/\text{GNP}@SS$ и $\text{TiO}_2/\text{GNP}@SS$ електроди, приказани су на (Слика 5.6).

Линеарна зависност напона од времена, без пикова и наглих промена правца, указује на електрохемијску стабилност испитаних електрода током процеса деградације. За време од 6 сати електрохемијског третмана, процењени губитак напона мањи је од 3 % за све електроде примењене за деградацију модела полутанта. Највеће губитке енерије током примене показује $\text{TiO}_2/\text{GNP}@SS$ електрода, што се може објаснити мањом електричном проводљивошћу TiO_2 .

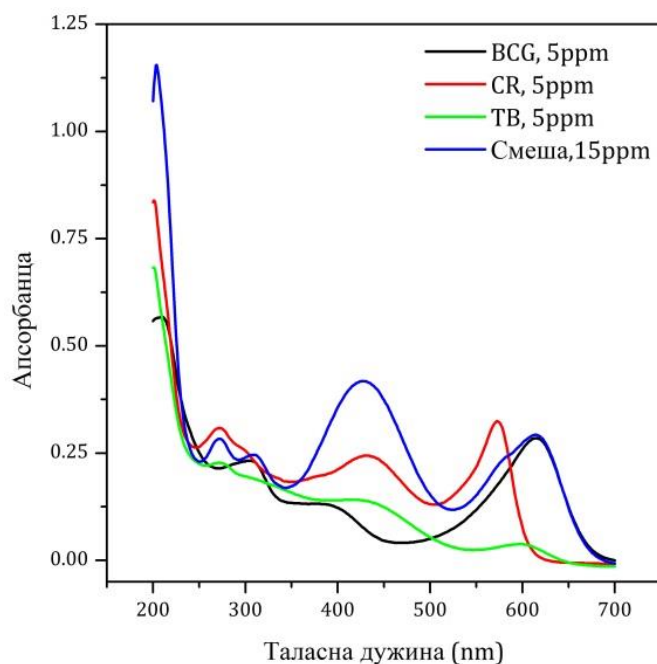


Слика 5.6: Хронопотенциограми електрода GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS, снимљени током деградације смеше органских боја при густини струје од 10 mA/cm².

5.2.3.1 UV/Vis карактеризација

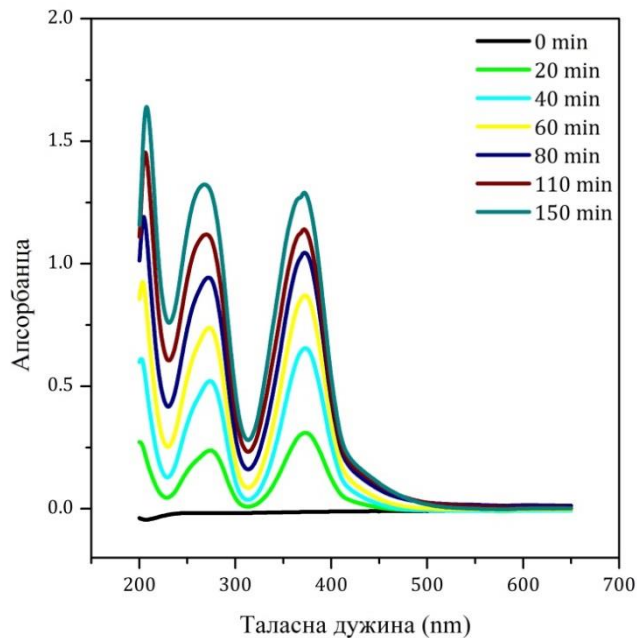
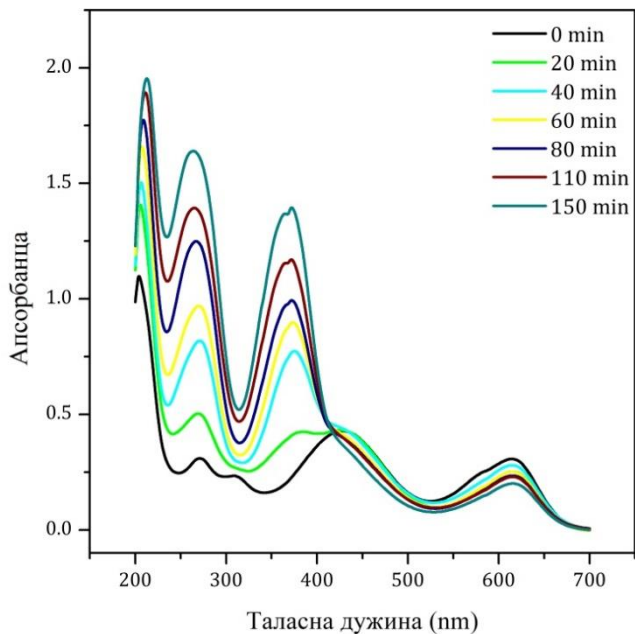
Са циљем да се провери могућност примене UV/Vis методе за праћење деградације модела полутанта (квантификацију брзине и ефикасности процеса), урађена је његова UV/Vis карактеризација.

На Слици 5.7 су упоређени UV/Vis апсорпциони спектри модела полутанта у испитивању електрохемијске деградације (раствора укупне концентрације 15 ppm боја у 0.1 M Na₂SO₄), и спектри њених појединачних компоненти (раствора BCG, CR, и ТВ концентрације 5 ppm у 0.1 M Na₂SO₄).

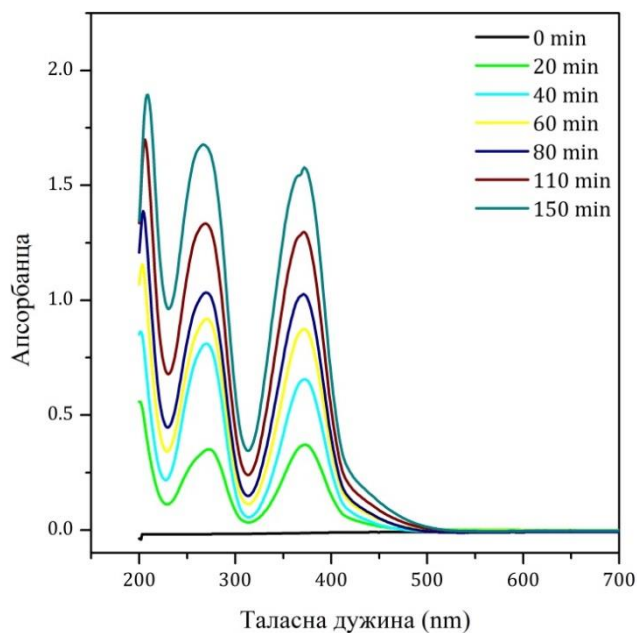
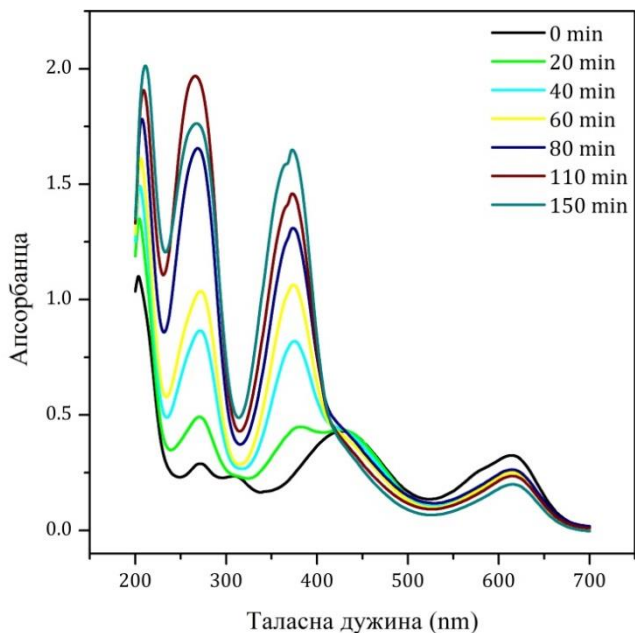


Слика 5.7: UV/Vis спектри смеше боја (почетног раствора модела полутанта у процесу деградације) и њених компоненти.

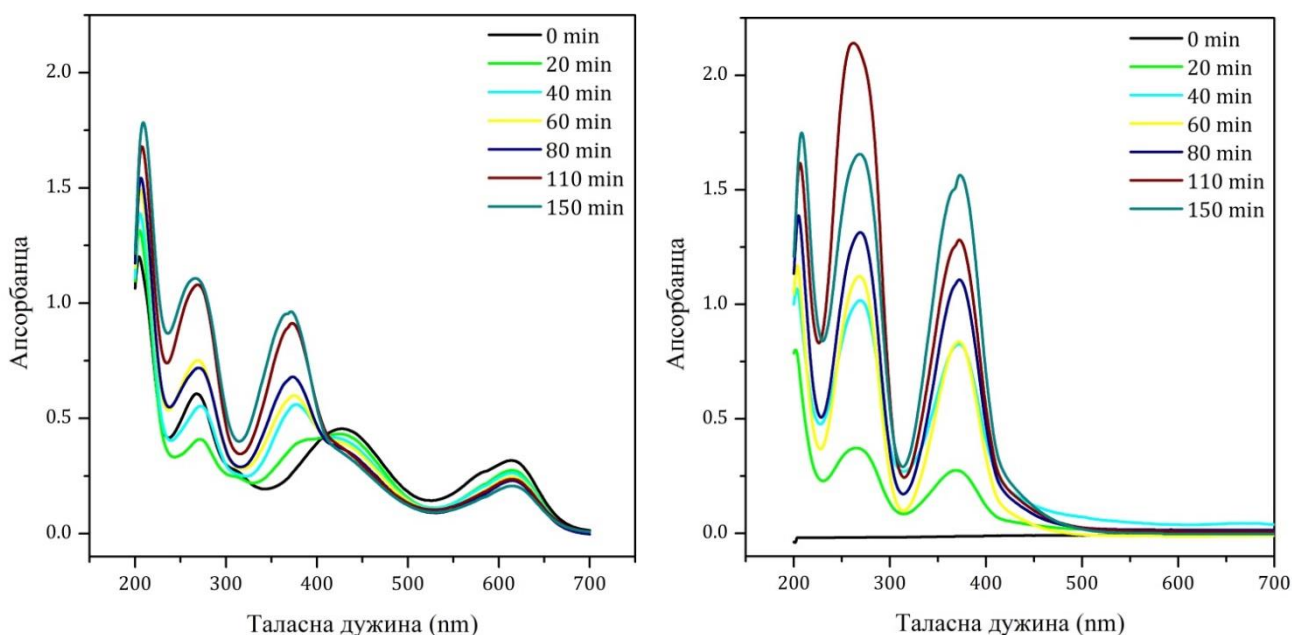
Ради UV/Vis карактеризације процеса, електролит без присуства модела полутанта, чист раствор 0.1 М Na₂SO₄, подвргнут је електрохемијској оксидацији под истим експерименталним условима као и испитивана смеша. На Слици 5.8, упоређени су UV/Vis апсорпциони спектри модела полутанта (лево) и чистог електролита (десно), добијени у току 150 min електролизе на (а) GNP@SS, (б) SnO₂/GNP@SS и (в) TiO₂/GNP@SS електроди.



(а)



(б)

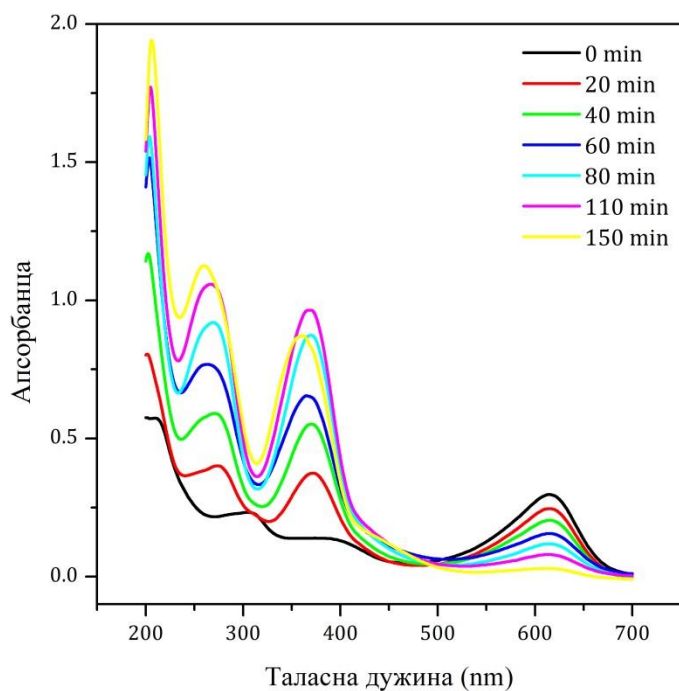


(в)

Слика 5.8: UV/Vis апсорпциони спектри раствора модела полутанта (леви панели) и електролита (десни панели), добијених у току 150 min њиховог електрохемијског третмана применом: (а) GNP@SS; (б) SnO₂/GNP@SS и (в) TiO₂/GNP@SS електроде.

Спектри електрохемијски третиране смеше боја BCG, CR, и ТВ, приказани на левим панелима Сликe 5.8, показују изобестичну тачку на 500 nm. Са временом трајања електрохемијског третмана, уочава се карактеристичан пад максимума апсорбанце на 615 nm. UV/Vis спектри почетних компоненти смеше, приказани на Слици 5.7, указују да се ова промена интензитета углавном може приписати деградацији боје BCG. Ова претпоставка је потврђена анализом UV/Vis апсорпционих спектра раствора боје BCG, почетне концентрације 5 ppm у 0.1 M Na₂SO₄, добијених електролизом на GNP електроди под истим експерименталним условима (Слика 5.9).

На таласним дужинама испод 500 nm долази до пораста интензитета апсорбанце са дужином трајања третмана. Ова промена је карактеристична, како за спектре третираног модела полутанта, тако и за спектре боје BCG. Међутим, она вероватно није последица деградације боја у смеси, већ потиче од формирања жутог гвожђе сулфата, што потврђују спектри деградације електролита (десни панели Сликe 5.8). Такође, може бити последица настајања производа оксидације и других примеса из нерђајућег челика од кога је направљена контра електрода (нпр. хрома). У воденим растворима, ови метали граде комплексна једињења која стварају коагулате колоидних честица, или може доћи до формирања талога, о чему би требало водити рачуна при употреби (SS) електрода у електрохемијској поставци процеса деградације боја.

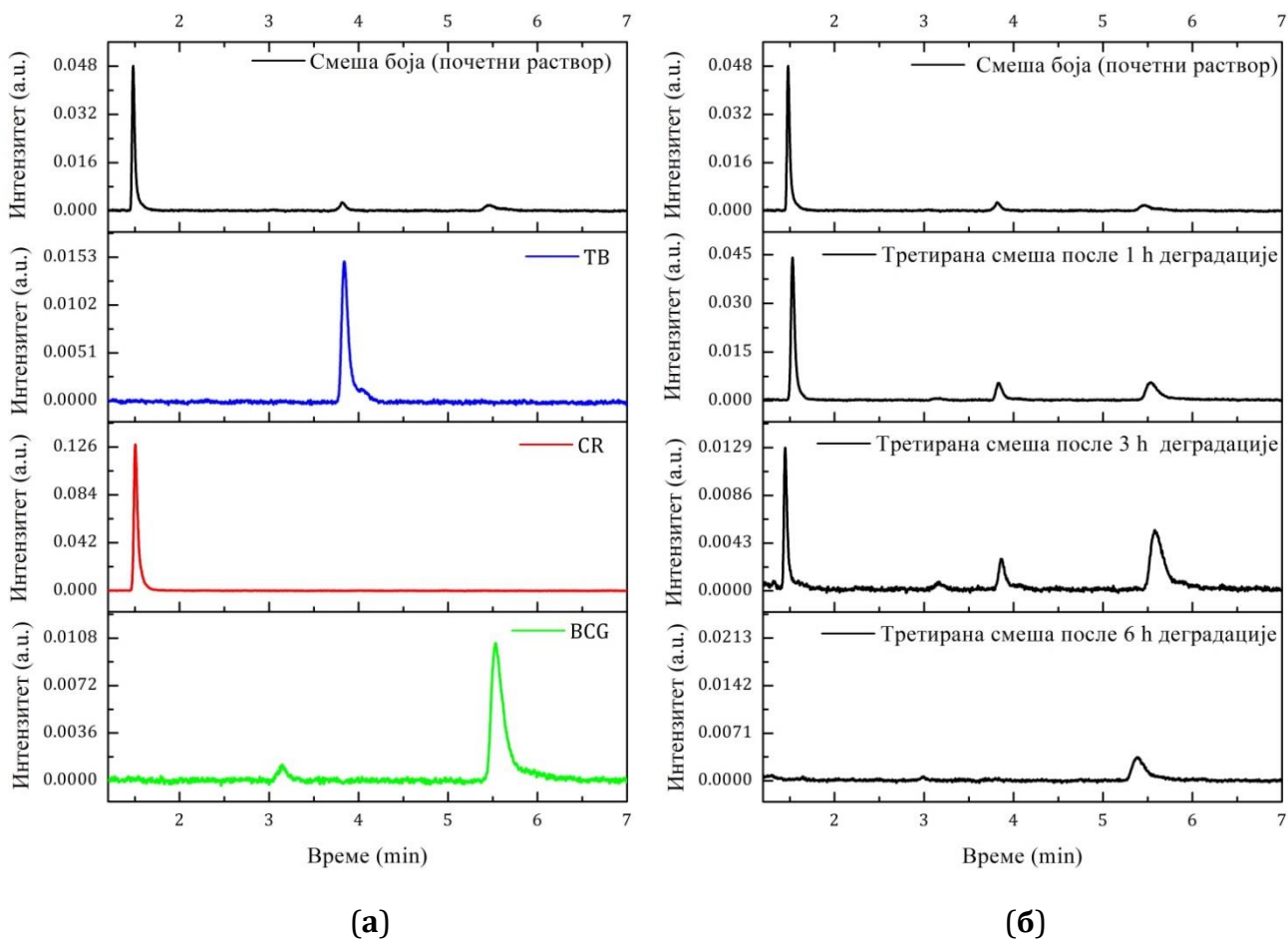


Слика 5.9: UV/Vis апсорпциони спектри раствора боје BCG, добијених у току 150 min електрохемијског третмана применом GNP@SS електроде.

На основу спроведене UV/Vis анализе, може се закључити да ова метода није погодна за праћење деградације модела полутанта, јер долази до вишеструког преклапања спектра, и добијени резултати се углавном односе на компоненту BCG. За успешно постављање механизма деградације, неопходно је квалитативно пратити сваку компоненту смеше, нарочито имајући у виду њихову сличну хемијску структуру. Због тога је у даљем делу истраживања, количина боја у електрохемијски третираним растворима квантификована UPLC методом.

5.2.3.2 Кинетика деградације

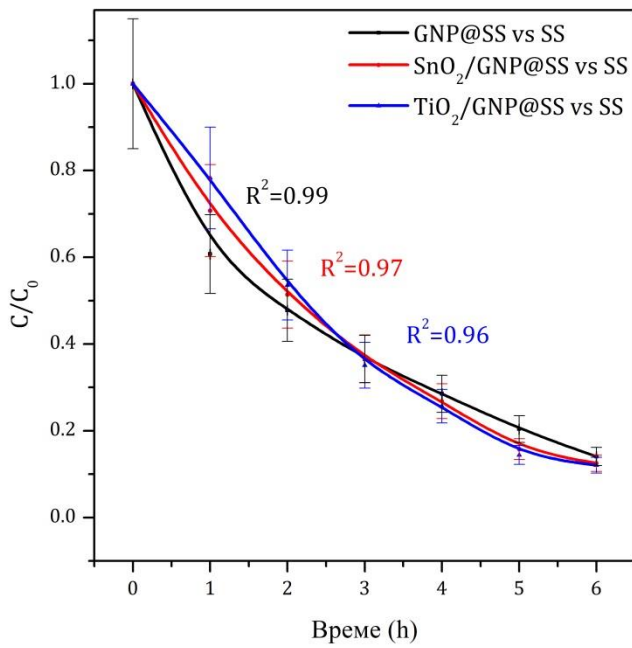
Концентрација модела полутанта током електрохемијског третмана на испитиваним GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS електродама, квантификована је обрадом резултата UPLC мерења. LC/UV хроматограми третиране смеше боја (почетног раствора модела полутанта) и њених компоненти, приказани су на Слици 5.10 (а). Као репрезентативни резултати, на слици Слици 5.10 (б) приказани су хроматограми третираног модела полутанта на почетку (почетни раствор) и након 1 h, 3 h и 6 h деградације на GNP@SS електроди.



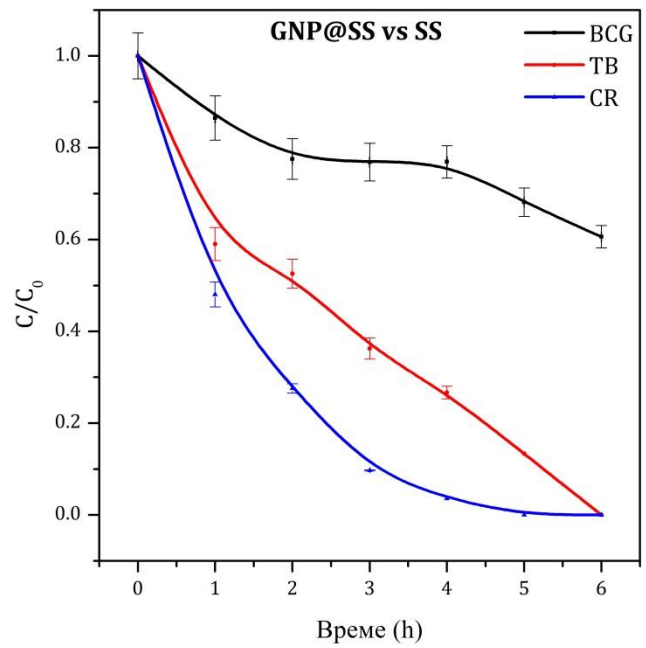
Слика 5.10: UPLC анализа: (а) Индивидуални хроматограми смеше боја и њених компоненти (BCG, CR и TB); (б) Хроматограми почетног (смеше боја) и раствора добијених током електрохемијске деградације смеше боја на GNP@SS електроди.

На основу UPLC мерења израчунате су моларне концентрације компоненти смеше, односно индивидуалне концентрације боја BCG, CR и TB у третираном раствору. Деградација је квантификована опадањем концентрације боја са временом (деградационе криве приказане на Слици 5.11). Смањење укупне концентрације полутаната у смеси током трајања деградације израчунато је из односа суме моларних концентрација компоненти (BCG, CR и TB) у посматраном тренутку времена и суме њихових почетних моларних концентрација (концентрација у времену 0 h). Концентрациони профили модела полутанта за процес вођен на испитиваним GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS електродима (деградационе криве), приказани су на Слици 11 (а). На Слици 5.11 (б-г) приказане су деградационе криве компоненти смеше током процеса на GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS електроди, респективно.

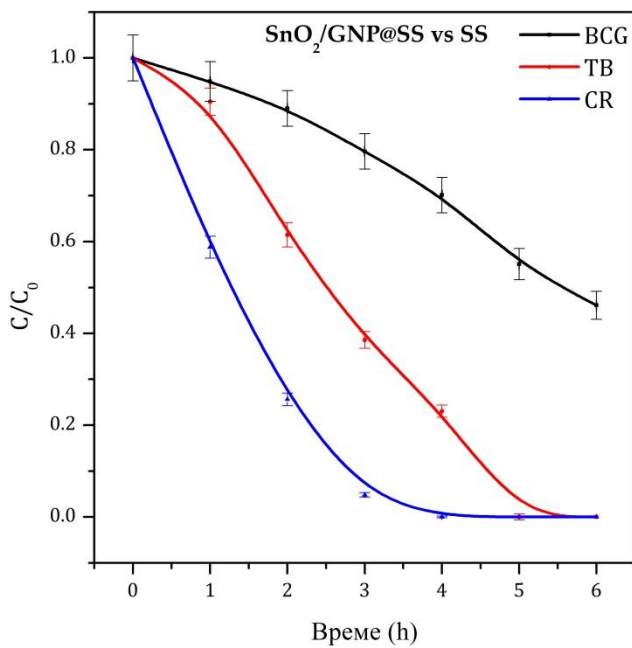
Степен деградације модела полутанта, након 6 сати електролитичког третмана, приближно је исти за процесе вођене на свим испитаним електродима, и износи око 86 % (Слика 5.11 (а)), док се ефикасност деградације појединачних компоненти смеше значајно разликује (Слике 5.11 (б-г)).



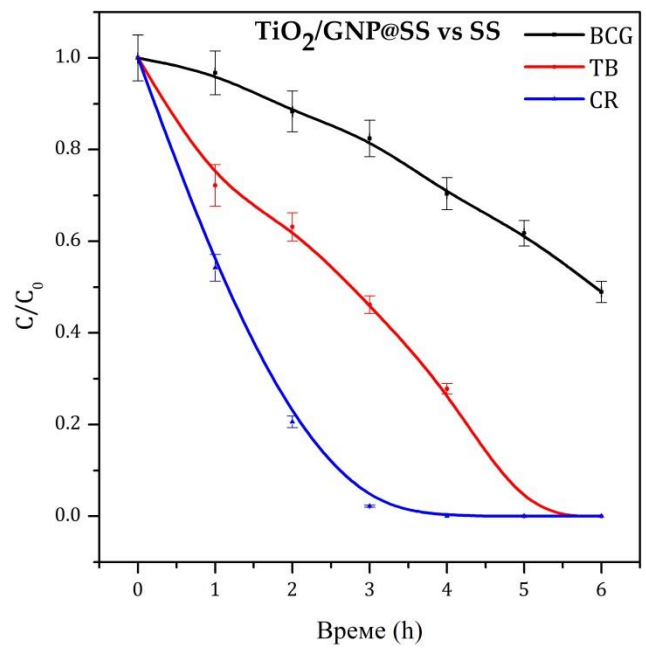
(a)



(б)



(в)



(г)

Слика 5.11: Криве деградације смеше боја и модели закона псеудо-првог реда реакције: (a) смањење укупне концентрације модела полутанта током деградације на GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS електроди; (б), (в) и (г) смањење концентрације појединачних компоненти смеше током деградације на GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS електроди, респективно.

Кинетика деградације смеше и њених компоненти описана је једначином закона брзине псеудо-првог реда (једначина 14). Фитовање експерименталних података (Слика 5.11) показало је добро слагање за деградацију боје крезол црвено (CR), и релативно добро слагање за смањење концентрације модела полутанта (укупну

концентрацију смеше). Одређене привидне константе брзине деградације приказане су у Табели 5.1.

Табела 5.1: Привидне константе брзине деградације смеше боја и њене компоненте CR на GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS електроди.⁸⁰

Електрода	$k_{app,смеша}$ (1/min)	$k_{app,CR}$ (1/min)
GNP@SS	0.306 ± 0.001	0.83 ± 0.01
GNP/SnO ₂ @SS	0.375 ± 0.002	0.99 ± 0.08
GNP/TiO ₂ @SS	0.352 ± 0.001	1.23 ± 0.20

Може се рећи да брзина деградације органских боја расте у низу GNP@SS < TiO₂/GNP@SS ≈ SnO₂/GNP@SS. Ови резултати су у складу вредностима одређених почетних потенцијала OER на испитаним електродама (Слика 3.3(б)), као и са резултатима прелиминарних истраживања, приказаним у Поглављу 4.3 (Табела 4.1 и Табела 4.3). Повећање привидне константе брзине на композитним електродама због допирања угљеничног материјала металима оксида, најочигледније је за деградацију боје крезол црвено (CR), достижући 48 % на TiO₂/GNP@SS електроди. Брзина и ефикасност деградације друге две компоненте третиране смеше боја (BCG и ТВ), значајно су нижи. Применом свих испитаних електрода (GNP@SS, TiO₂/GNP@SS и SnO₂/GNP@SS), CR се ефикасно уклања у првих 3 сата процеса деградације, док је за исто време количина уклоњеног BCG само 50 %.

Добијени резултати указују на то да брзина оксидације и ефикасност деградације испитаних органских боја углавном зависе од њихове структуре, односно од структуре супституената њихових фенолних прстена. Боја BCG, која има најволуминозније супституентске групе, најспорије се разграђује. Са друге стране, молекула боје CR има хидроксил групе које су лако доступне нападима радикала, па се ефикасно уклања применом свих испитаних електрода. Са Сlike 5.9 може се закључити да се сам BCG, без присуства других компонената смеше, може скоро сасвим ефикасно разградити за 3 сата третмана на GNP@SS електроди. Ово наводи на закључак да се молекули боја, са супституентским групама фенолног прстена подложнијим нападу хидроксил радикала, прве разграђују током електрохемијског третмана модела полутанта.

Приближно линеарни облик промене укупне концентрације са временом (Слика 5.11 (а)), имплицира да брзина деградације модела полутанта не зависи од његове почетне концентрације, већ слободних активних места на површини испитиваних електрода (закон брзине реакције псеудо-нултог реда). То са појединачним компонентама смеше није случај, а одлично слагање експерименталних резултата за боју CR са законом брзине првог реда (Сlike 5.11 (б-г)) поткрепљује закључак да њени молекули, као најмањи, најлакше дифундују из масе електролита до површине електроде и први се оксидују у току електрохемијског третмана.

5.2.3.3 ТОС анализа

Измерена почетна вредност садржаја органског угљеника (ТОС) смеше органских боја BCG, CR и ТВ, пре електролизе на електродама GNP@SS, TiO₂/GNP@SS и

SnO₂/GNP@SS, износи 8.58 mg/L. Након 6 сати електрохемијског третмана при густини струје 10 mA/cm², измерен је ТОС добијених раствора. Резултати ТОС анализе (једначина 17) су приказани у Табели 5.2.

Табела 5.2: Степен минерализације (%) добијен ТОС анализом деградације модела полутанта на GNP@SS, TiO₂/GNP@SS и SnO₂/GNP@SS електроди.⁸⁰

Електрода	Степен минерализације (%)
GNP@SS	30.63
SnO ₂ /GNP@SS	35.19
TiO ₂ /GNP@SS	32.86

Као што се види из Табеле 5.2, одређени степен минерализације је сличних вредности за процесе вођене на све три испитане електроде (као и вредност степена деградације модела полутанта), и креће се у опсегу 30–35 %. Добијени резултати су у складу са подацима из литературе¹⁹ и уоченој индиспонираности боје BCG за електрохемијску оксидацију (Слика 5.10 и 5.11).

Ма и сарадници¹²⁵ учили су да се, са порастом сулфатних јона у електролиту, смањује разлика у садржају органског угљеника (ТОС) почетног и крајњег електрохемијски третираног раствора, па се добијене, релативно ниске, вредности степена минерализације могу објаснити употребом 0.1 M Na₂SO₄, као електролитичког медијума. Ови закључци указују на потенцијалну улогу јона сулфата, као лимитирајућег фактора за минерализацију органских боја у процесу електрооксидације на електродама са угљеничном основом.

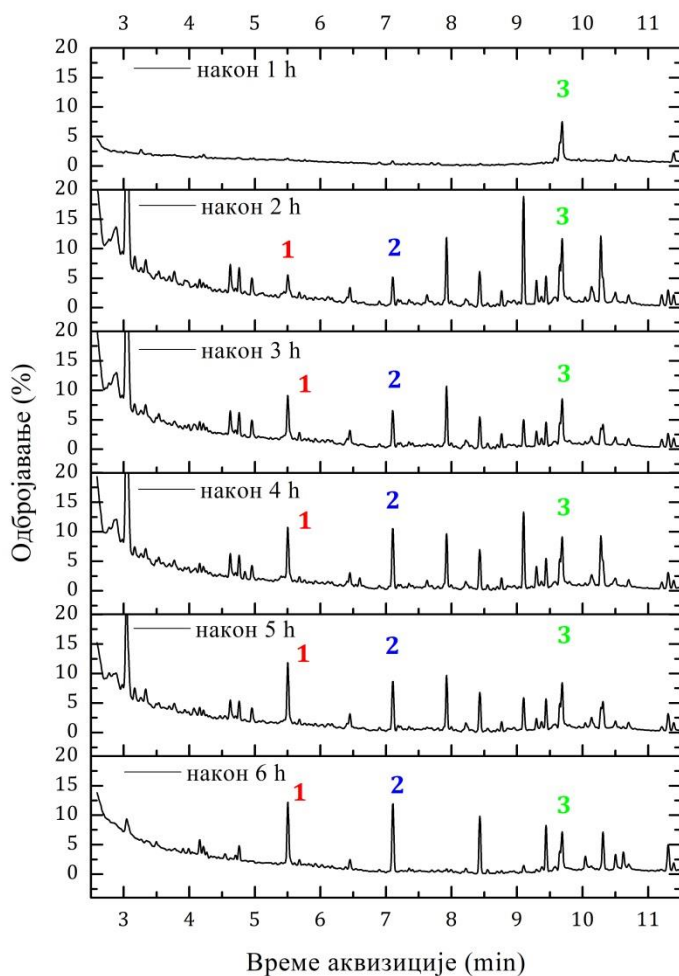
5.2.4 Механизам и производи електрохемијске деградације

На основу претходних резултата утврђено је да угљенична компонента електрода SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS диктира ниже вредности почетног потенцијала реакције издвајања кисеоника (Слика 3.3), и да има пресудан ефекат на пасивизацију електроде (Слика 5.5). Такође, квантитативна анализа процеса показала је да су степен деградације, као и степен минерализације модела полутанта, блиских вредности на све три испитане електроде. Из тих разлога, механизам електрохемијске оксидације органских боја из водених раствора, даље је анализиран обрадом резултата експеримената изведених на GNP@SS електроди.

5.2.4.1 GC/MS анализа деградације смеше боја

Познавање квалитативног састава третираног раствора током (и на крају) процеса електрохемијске оксидације је кључно за претпостављање механизма деградације органских полутаната. Да би се идентификовали интермедијери и главни производи деградације смеше боја, раствори добијени након сваког пуног сата електрохемијског третмана, квалитативно су анализирани методом гасне хроматографије/масене спектроскопије. Укупна почетна концентрација смеше била је мала, 15 ppm боја у 0.1 M Na₂SO₄ (BCG : CR : TB = 1 : 1 : 1), чиме је покушано да се избегне ефекат пасивизације електроде, али је представљало посебан изазов за успешну

идентификацију коначних производа деградације. Хроматограми третираног модела полутанта приказани су на Слици 5.12.



Слика 5.12: GC/MS анализа: хроматограми раствора добијених током и на крају деградације модела полутанта на GNP@SS електроди (након 1 h, 2 h, 3 h, 4 h, 5 h и 6 h елетрохемијског третмана).

GC/MS анализа није пружила поуздан доказ настајања алифатичних једињења услед нарушавања структуре боја током електрохемијског третмана. Ови резултати указују да се електрооксидацијом у раствору сулфата не постиже значајно разарање ароматичних прстенова, што је доказно идентификацијом главних производа. Пикови идентификованих производа деградације смеше органских боја, која је коришћена као модел полутанта, нумерисани су на Слици 5.12: 1 – пик на 5.50 min одговара 6-acetyl-5-hydroxy-4-methylcyclohexa-2,4-dien-1-one; 2 – пик на 7.10 min одговара 2,4-dimethylphenol; 3 – пик на 9.63 min одговара 4-benzylidene-2-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-one.

Резултати GC/MS анализе слажу се са претходним разматрањима о активној природи угљеничних електрода и претпоставком о индиректном механизму оксидације посредством $\bullet\text{OH}$ радикала. Релативно мале вредности степена минерализације модела полутанта (око 30 % за GNP@SS электроду, Табела 5.2), могу се објаснити непотпуном оксидацијом боја фенолне структуре до идентификованих цикличних једињења. На основу резултата испитивања кинетике деградације смеше (Табела 5.1), претпоставља се да су једињења чији су пикови нумерисани на добијеним

хроматограмима (Слика 5.12), производи ефикасне деградације боје крезол црвено (CR).

5.2.4.2 Деградација крезол црвеног (CR)

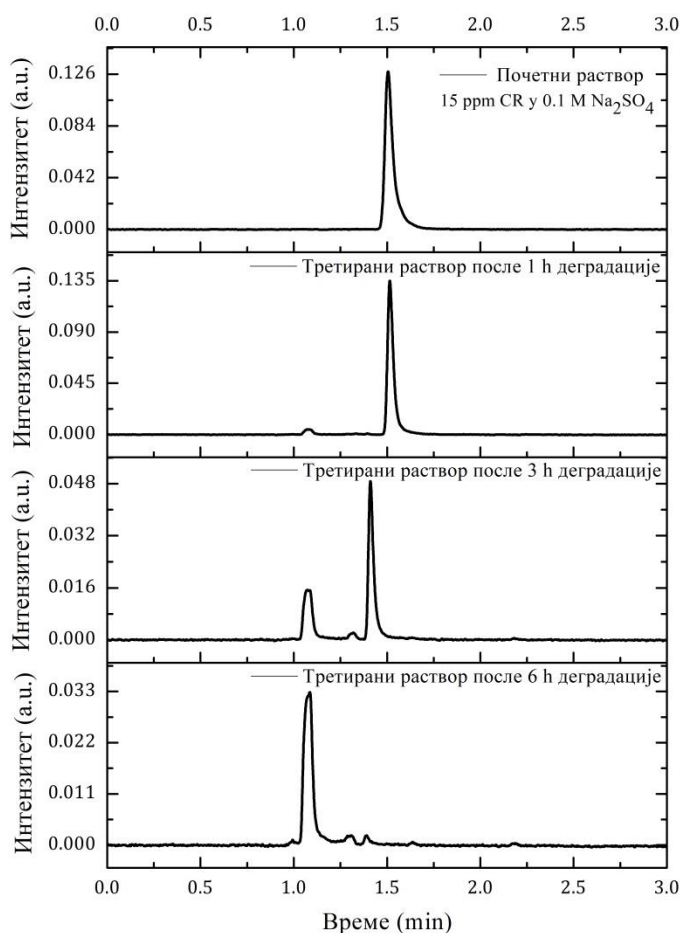
Уклањање органских боја, њиховом електрохемијском оксидацијом на GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS електроди, истраживано је на моделу полутанта – смеше три индикаторске боје: BCG, CR и ТВ. Компоненте смеше су слична једињења, која се углавном разликују по структури супституената фенолног прстена. Имајући у виду резултате испитивања кинетике деградације модела полутанта и чињеницу да се боја крезол црвено (CR) најефикасније оксидује на испитиваним електродама (Поглавље 5.2.3 Деградација смеше боја), предложен је могући механизам деградације њеног молекула оксидацијом посредством •ОН радикала.

Раствор боје CR, почетне концентрације 15 ppm у 0.1 M Na₂SO₄, електрохемијски је третиран под истим условима као и модел полутанта (6 сати оксидације на GNP@SS електроди, при густини струје од 10 mA/cm²). Електрохемијском оксидацијом раствора, три пута веће почетне концентрације боје CR у односу на концентрацију у испитиваној смеси, омогућена је поузданија идентификација производа деградације GC/MS техником, а нарочито квантификација интермедијера који могу настајати и нестајати током процеса.

5.2.4.2.1 UPLC анализа

LC/UV хроматограми третираног раствора на почетку (почетни раствор, 15 ppm CR у 0.1 M Na₂SO₄) и у току деградације (након 1 h, 3 h и 6 h третмана), приказани су на Слици 5.13.

Добијени резултати доказују ефикасну деградацију боје крезол црвено (CR), као што је претпостављено на основу истраживања кинетике деградације (Слика 5.11 (б-г)). На Слици 5.13 може се уочити да се карактеристични пик интензитета боје крезол црвено (CR), на 1.5 min, прво помера лево, а затим нестаје са временом трајања електрохемијског третмана. Насупрот томе, може се уочити настајање новог пика интензитета, на 1.1 min. Ови резултати потврђују претходна разматрања, да су производи деградације боје крезол црвено (CR) највише присутни међу једињењима, која су идентификована GC/MS анализом процеса деградације смеше боја (Слика 5.12).



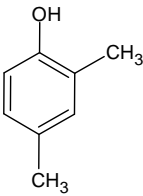
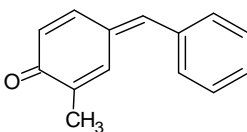
Слика 5.13: LC/UV хроматограми раствора боје крезол црвено (CR) на почетку, у току и на крају процеса деградације на GNP@SS електроди (након 1 h, 3 h и 6 h елетрохемијског третмана).

5.2.4.2.2 GC/MS анализа

GC/MS анализа електрохемијски третираних раствора боје крезол црвено (CR), је потврдила да су једињења, идентификована као производи деградације модела полутанта у Поглављу 5.2.4.1 GC/MS анализа деградације смеше боја, заправо у највећој мери производи ефикасне деградације ове њене компоненте. Пикови једињења, идентификованих као производи деградације боје CR електрохемијском оксидацијом у сулфатном електролитичком медијуму, истакнути су на хроматограмима приказаним на Слици 5.12. Карактеристични јони и хемијска структура идентификованих производа приказани су у Табели 5.3.

Табела 5.3: Производи електрохемијске деградације боје крезол црвено (CR), индентификовани GC/MS анализом.⁸⁰

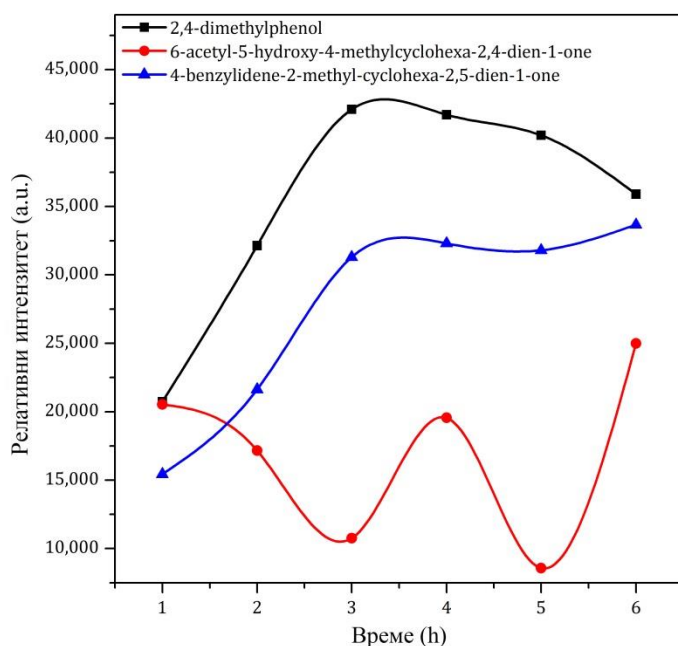
Једињење	Структурна формула	Карактеристични јони (m/z)
6-acetyl-5-hydroxy-4-methylcyclohexa-2,4-dien-1-one		166, 125, 111

Једињење	Структурна формула	Карактеристични јони (m/z)
2,4-dimethylphenol		122, 107, 121
4-benzylidene-2-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-one		196, 120, 91

Резултати GC/MS анализе потврђују да се електрохемијском оксидацијом молекула боје цепа до фенолних и бисфенолних структура. Ароматична једињења, оксидована до различите мере, су чест производ деградације органских полутаната^{126,127}. Доказано одсуство алифатичних једињења међу идентификованим производима деградације указује на индиректан механизам и ограничене могућности •ОН радикала, као главне хемијски активне врсте, да оксидује прстенове фенола у молекулу боје.

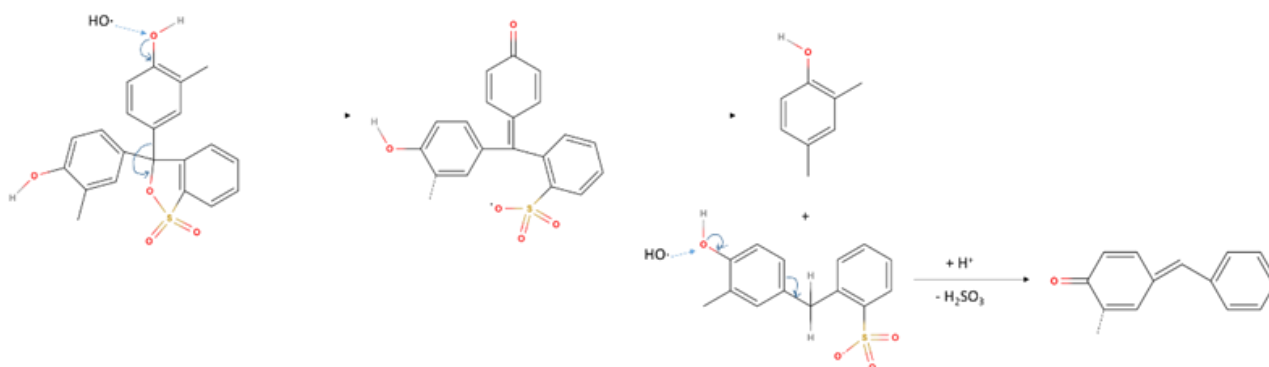
Настајање и нестајање идентификованих производа деградације (Табела 5.3) током електрохемијског третмана боје крезол црвено (CR) на GNP@SS електроди, квантификовано је одређивањем релативног интензитета њихових пикова. Релативни интензитет одређен је као разлика површина пикова сваког појединачног идентификованог производа у два узастопна мерења. Резултати прорачуна, приказани на Слици 5.14, очекивано показују да идентификовани производи настају и нестају током електрохемијског третмана. Једињење 6-acetyl-5-hydroxy-4-methylcyclohexa-2,4-dien-1-one највероватније је интермедијер, јер његова концентрација знатно варира током процеса оксидације, као и 2,4-dimethylphenol, који у првих 3 сата настаје, а затим до краја електрохемијског третмана његова концентрација пада.

Ефикаснија оксидација боје CR у меши од њене друге две компоненте (Слика 5.11 (б-г)) објашњена је тиме, што BCG и ТВ у структури фенолних прстенова имају супституентске групе већих димензија него CR. На основу овог закључка, као и резултата GC/MS анализе (Табела 5.3 и Слика 5.14), претпоставља се да је први ступањ деградације боје CR напад •ОН радикала на лако доступну, хидроксилну групу у њеним фенолним прстеновима, односно на њене атоме кисеоника.



Слика 5.14: Релативни интензитет пикова производа деградације, идентификованих GC/MS анализом.

Као главни производ идентификован је 4-benzylidene-2-methyl-cyclohexa-2,5-dien-1-one, као једини чија је концентрација током електрохемијског третмана у сталном порасту. На основу свих претходних запажања претпостављен је механизам деградације боје CR оксидацијом посредством $\bullet\text{OH}$ радикала, приказан на Слици 5.15.



Слика 5.15: Предложени механизам деградације боје крезол црвено (CR).⁸⁰

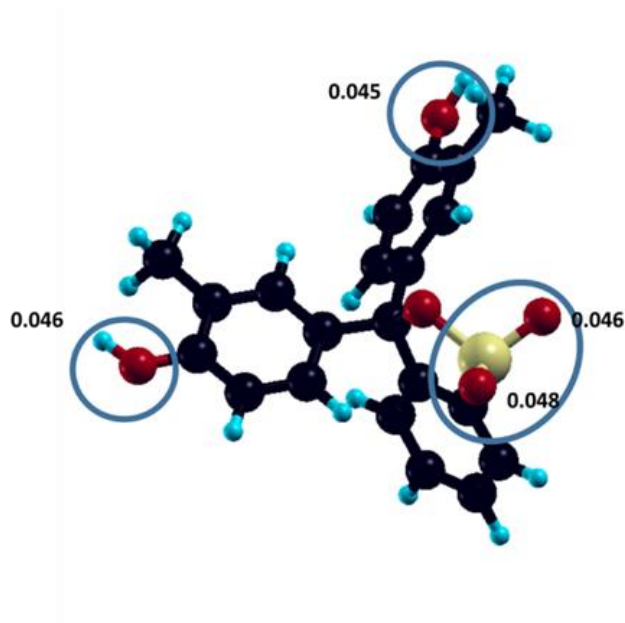
5.2.4.2.3 DFT прорачун реактивности

Да би се потврдио предложени механизам електрохемијске оксидације (Слика 5.15), одређена је подложност молекула боје крезол црвено (CR) нападу $\bullet\text{OH}$ радикала. Реактивност молекула (CR) у интеракцији са $\bullet\text{OH}$ радикалом, одређена је DFT моделовањем електронске структуре и прорачуном Fukui индекса реактивности⁹¹ (једначина 10). Резултати DFT прорачуна приказани су у Табели 5.4, у којој су истакнути атоми молекула боје крезол црвено (CR), који су најподложнији нападу радикала.

Табела 5.4: Fukui индекси подложности нападу радикала и Löwdin-ов набоји свих атома молекула боје крезол црвено (CR).

Атом	f_A^0	Löwdin-ов набој	Атом	f_A^0	Löwdin-ов набој
H	-0.0196	0.5443	C	-0.0117	4.1137
H	-0.01805	0.7784	O	-0.0464	6.6177
O	-0.0444	6.3898	C	-0.0246	4.1236
H	-0.01805	0.7825	H	-0.019	0.7581
C	-0.00415	4.462	C	-0.00285	3.947
H	-0.0113	0.7782	C	-0.02385	4.1157
C	-0.02845	3.6807	C	-0.0314	3.9335
C	-0.02825	3.9378	C	-0.02725	3.6845
H	-0.01945	0.7526	C	-0.00995	3.9668
C	-0.0235	4.1144	C	-0.00355	4.4566
C	-0.00855	4.1297	O	-0.0455	6.3923
H	-0.00635	0.7907	H	-0.02485	0.5455
C	-0.0122	4.0885	C	-0.0292	4.1669
C	-0.0211	3.9335	H	-0.0142	0.8044
H	-0.0078	0.7709	C	0.00575	4.079
C	0.0009	3.7578	H	-0.0233	0.7597
O	-0.0172	6.4352	C	-0.04465	6.624
H	-0.00795	0.7927	H	-0.016	0.7594
C	-0.0202	3.9446	O	-0.04815	4.077
C	-0.0124	4.1166	C	-0.0213	4.0867
H	-0.0118	0.7853	H	-0.02145	0.7474
H	-0.0169	0.7636	H	-0.02225	0.7546
H	-0.0101	0.7658			

Прорачунате вредности Fukui индекса подложности нападу радикала (f_A^0) и Löwdin-овог набоја, потврђују закључке донете на основу GC/MS анализе: највећу вредност прорачунатих параметара имају атоми кисеоника у хидроксилним и сулфонским групама, које су супституенти прстенова фенола у структури молекула боје CR. Модел молекула боје крезол црвено (CR), са означеним атомима кисеоника најподложнијим нападу радикала, приказан је на Слици 5.16.



Слика 5.16: DFT модел молекула боје крезол црвено (CR) са наглашеним атомима кисеоника најсклонијим нападу хидроксил радикала.⁸⁰

5.3 Закључци

Структурна карактеризација електрода доказала је резултате електрохемијских истраживања (Поглавље 3.5.3 Судије стабилности, репродуцибилности поновљивости) о стабилној примени GNP@SS, SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS у процесу електрохемијске оксидације, при којој не долази до нарушавања структуре испитаних материјала. Резултати карактеризације испитаних електрода CV методом, осим што се слажу са предложеним механизмом деградације, указују да избор метала оксида одређује електрокаталитички афинитет електроде: SnO₂ и TiO₂ приближно исто доприносе ефикасности деградације модела полутанта, али се TiO₂/GNP@SS електрода блокира при већим концентрацијама модела полутанта, док код SnO₂/GNP@SS електроде овај ефекат изостаје. На основу ових резултата, за поређење ефикасности деградације на овим електродама одабрана је гранична концентрација од 15 ppm модела полутанта.

Установљено је да се UV/Vis спектрофотометрија не може поуздано користити за квантификавање ефикасности деградације модела полутанта, тако да је процес праћен UPLC методом. Као што је и очекивано, присуство метала оксида у композитним облогама је побољшало брзину деградације и степен минерализације смеше, нарочито у случају боје крезол црвено (CR). Због тога је посебна пажња посвећена истраживању механизма деградације боје CR и доказано да је то индиректан процес, инициран нападом •ОН радикала на хетероатоме молекула боје. Овај закључак потврђен је идентификовањем производа и интермедијера деградације GC/MS анализом, као и DFT прорачунима реактивности молекула боје (CR) у интеракцији са •ОН радикалом.

Уопштени закључак је да угљенична компонента у композитним електродама одређује брзину оксидације, због ниских вредности почетног потенцијала реакције издвајања OER, а да се пажљивим избором оксида метала може побољшати ефикасност процеса у одређеном опсегу концентрације полутаната. Ови закључци су такође у складу са прелиминарним истраживањима. Ефикасност дегарације највише зависи од физичко-хемијских својстава полутанта, односно његове хемијске структуре (у случају испитаног модела полутанта од структуре прстенова фенола).

6

Закључак

Главни циљ истраживања у овој тези био је провера методе припреме и примене електрода од угљеничних материјала за уклањање органских боја из водених раствора, и испитивање механизма њихове деградације у сулфатном електролитичком медијуму. Студије су започете испитивањем електрохемијске подобности ових електрода за примену у процесима електрооксидације. Истражен је квалитет подлога од нерђајућег челика, који одговара челицима највише коришћеним у индустрији, а SS електроде обложене испитаним материјалима су показале веома добру репродуцибилност припреме, стабилност током примене, као и поновљивост процеса електрооксидације. Одређени почетни потенцијали реакције ставарања кисеоника (OER) указали су на могући механизам индиректне електрооксидације, посредством $\bullet\text{OH}$ радикала, а очекивано су више вредности показале композитне ($\text{MO}_x/\text{угљенична основа@SS}$) у односу на чисте угљеничне електроде.

У прелиминарним истраживањима потврђена је стабилна примена MWCNT@SS, $\text{SnO}_2/\text{MWCNT@SS}$ и $\text{PbO}_2/\text{GNR@SS}$ електроде, током процеса деградације модела полутанта Родамина Б. Структурне особине ових компоненти композитних облога (наночестице SnO_2 и MWCNT, као и PbO_2 и GNR) биле су познате из литературе^{64,72}, што је олакшало теоријске прорачуне природе интеракција између хемијских врста, које по претпостављеном механизму учествују у електрооксидацији, и њихових површина. На основу резултата прелиминарних истраживања закључено је, да је настајање адсорбованог хидроксил радикала ($\text{M}_A(\bullet\text{OH})$) енергетски повољније на површинама оксида метала, али да настајање атомског кисеоника захтева мање енергије на угљеничним материјалима. Додатно, мало одступање одређених почетних потенцијала OER за MWCNT@SS и $\text{SnO}_2/\text{MWCNT@SS}$ електроду, навело је на закључак да је угљенична компонента та која уопштено одређује ефикасност оксидације, а да метални оксиди могу значајно допринети убрзању процеса, служећи као резервоар $\bullet\text{OH}$ радикала. Прорачуни реактивности молекула Родамина Б показали су, да су атоми угљеника, везани за азот ван прстенова у структури молекула, најподложнији нападу активних хемијских врста.

На основу резултата прелиминарних истраживања, даље су испитане перформансе GNP@SS, $\text{SnO}_2/\text{GNP@SS}$ и $\text{TiO}_2/\text{GNP@SS}$ електрода у процесу деградације смеше боја бромокрезол зеленог (BCG), крезол црвеног (CR) и тимол плавог (TB), као модела полутанта. Структурна анализа ових електрода, урађена пре и после њихове примене у процесу деградације, показала је да сви материјали задржавају

нанокристалну структуру, без обзира на електрохемијски третман. Електрохемијска карактеризација потврдила је резултате прелиминарних истраживања у погледу вредности почетних потенцијала издвајања кисеоника, односно бољу електрокаталитичку активност SnO₂/GNP@SS и TiO₂/GNP@SS електроде у односу на GNP@SS, а нарочито свих испитаних електрода у односу на SS электроду без облоге. Такође, ове анализе су показале и да би оптимална концентрација полутанта у раствору који се третира, требало да буде релативно мала (< 15 ppm), да би се смањио ефекат пасивизације електроде. Ефекат пасивизације зависи од врсте компоненте у испитаним облогама, и ако је врста полутанта позната, може се потпуно избећи избором одговарајуће врсте метала.

Модел полутанта одабран је због карактеристичне, органске структуре боја BCG, CR и TB, која се једино разликује у супституентима фенолног прстена. Ове боје су одабране због тога што, као индикатори, имају широко распрострањену употребу, а главни циљ истраживања је био стицање бољег увида у механизам електрооксидације фенолних једињења у воденим растворима. Одређивање привидне константе брзине процеса и степена минерализације смеше боја, као мере ефикасности њихове деградације, показало је да материјал од кога је направљена електрода нема пресудан утицај, већ хемијска структура третираног полутанта. Показало се да UV/Vis спектрофотометрија, као што је и очекивано, није поуздана за праћење деградације смеше, а нарочито индикаторских боја, јер се рН раствора током третмана може благо променити (од рН ≈ 7 на почетку, до рН ≈ 5 на крају третмана). Такође, примећено је да интеракције између компоненти смеше имају утицаја на појединачну ефикасност њихове деградације. Боја BCG, са најволуминознијим супституентским групама брома у прстеновима фенола, најспорије се разграђује. Под истим процесним условима, комплексније боје брже се разграђују саме, него у смеси. Квалитативном анализом и идентификацијом главних производа и интермедијера, потврђен је индиректни механизам деградације боја, оксидацијом посредством •ОН радикала, који доводи до непотпуне минерализације органских полутаната. DFT прорачуни показали су да је процес инициран нападом на хетероатоме кисеоника у супституентским групама фенолног прстена боја, на основу чега је предложен механизам деградације боје крезол црвено (CR).

На основу изнетог, може се закључити да је електрохемијска оксидација органских полутаната из водених раствора селективан процес, који не би требало примењивати за третман полутаната различите структуре. У посматраном случају, све боје у смеси било би могуће разградити јако дугим електрохемијским третманом на испитаним електродама, где би се оне деградирале „једна по једна“, од оних са најмањим, до оних са највећим супституентским групама у прстенима фенола. Овакво вођење процеса није економски исплативо, јер захтева велику потрошњу енергије. Као закључак се намеће да је много боље селективно примењивати одређени композит за третман одређеног полутанта, јер би се тако избегла пасивизација електрода и постигла највећа ефикасност деградације. У индустрији, где се третирају смеше високих концентрација, углавном неселектованих боја, примена ових електрода за примарни третман отпадних вода није перспективна, али за секундарне третмане ефлуената из претходних сепарација, има смисла. Приказани резултати пружају корисне информације за будући развој економски исплативих система за уклањање фенолних једињења из водених раствора, било на лабораторијском, било на индустријском нивоу.

6.1 Сугестије за будућа истраживања

Даља истраживања процеса деградације органских боја у оваквим системима, итекако су интересантна за примену на лабораторијском нивоу (на лицу места). Испитане електроде показале су се као стабилне за примену у електрохемијским процесима, а облоге од композитних угљеничних материјала несумњиво повећавају ефикасност и брзину деградације органских боја, у исто време штитећи подлогу од SS челика од корозије. У лабораторијским условима лако се може контролисати састав и концентрација раствора намењених електрохемијском третману, а припрема електрода је брза и једноставна, тако да је њихова примена сасвим оправдана. Истраживања би требало усмерити на употребу композита од јефиних, угљеничних материјала, задовољавајуће специфичне површине, и оксида метала, пажљиво одабраних с обзиром на електрокаталитички афинитет према полутанту. Такође, на лабораторијском нивоу примењивале би електроде малих површина, па се може размотрити и употреба подлога од обновљивих, угљеничних материјала.

7

Литература

1. S. Ahmed, M. G. Rasul, W. N. Martens, R. Brown, M. A. Hashib, *Desalination* **261** (2010) 3.
2. W. Raza, J. Lee, N. Raza, Y. Luo, K.-H. Kim, J. Yang, *J. Ind. Eng. Chem.* **71** (2019) 1.
3. E. Ferrer-Polonio, J. A. Mendoza-Roca, A. Iborra-Clar, J. L. Alonso-Molina, L. Pastor-Alcañiz, *J. Ind. Eng. Chem.* **43** (2016) 44.
4. D. T. Moussa, M. H. El-Naas, M. Nasser, M. J. Al-Marri, *J. Environ. Manage.* **186** (2017) 24.
5. A. S. Naje, M. A. Ajeel, I. M. Ali, H. A. M. Al-Zubaidi, P. A. Alaba, *Water Sci. Technol.* **80** (2019) 458.
6. A. A. Cerqueira, M. R. da C. Marques, *Electrolytic Treatment of Wastewater in the Oil Industry*, in *New Technologies in the Oil and Gas Industry*, J. S. Gomes (Eds.), IntechOpen, Internet, 2012, p. 238.
7. S. M. Safwat, A. Hamed, E. Rozaik, *Sep. Sci. Technol.* **54** (2019) 183.
8. E. Butler, Y. T. Hung, R. Y. L. Yeh, M. Suleiman Al Ahmad, *Water* **3** (2011) 495.
9. I. Sirés, E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, M. Panizza, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **21** (2014) 8336.
10. B. N. Malinović, J. Markelj, A. Žgajnar Gotvajn, I. Kralj Cigić, H. Prosen, *Environ. Chem. Lett.* **20** (2022) 3765.
11. F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, V. J. P. Vilar, *Appl. Catal. B Environ.* **202** (2017) 217.
12. D. M. de Araújo, C. Sáez, C. A. Martínez-Huitle, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, *Appl. Catal. B Environ.* **166–167** (2015) 454.
13. J. Qiao, Y. Xiong, *J. Water Process Eng.* **44** (2021) 102308.
14. E. Brillas, R. Sauleda, J. Casado, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 759.

15. E. Brillas, J. C. Calpe, J. Casado, *Water Res.* **34** (2000) 2253.
16. M. A. Oturan, *J. Appl. Electrochem.* **30** (2000) 475.
17. D. Clematis, M. Panizza, *Curr. Opin. Electrochem.* **26** (2021) 100665.
18. F. Sopaj, M. A. Rodrigo, N. Oturan, F. I. Podvorica, J. Pinson, M. A. Oturan, *Chem. Eng. J.* **262** (2015) 286.
19. F. Orts, A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases, *J. Electroanal. Chem.* **808** (2018) 387.
20. M.-M. Titirici, R. J. White, N. Brun, V. L. Budarin, D. S. Su, F. del Monte, J. H. Clark, M. J. MacLachlan, *Chem. Soc. Rev.* **44** (2015) 250.
21. J. Wang, T. Martinez, D. R. Yaniv, L. D. McCormick, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **313** (1991) 129.
22. M. Moradi, Y. Vasseghian, A. Khataee, M. Kobya, H. Arabzade, E.-N. Dragoi, *J. Ind. Eng. Chem.* **87** (2020) 18.
23. C. A. Martínez-Huitle, M. Panizza, *Curr. Opin. Electrochem.* **11** (2018) 62.
24. C. Comninellis, *Electrochimica Acta* **39** (1994) 1857.
25. D. Gandini, E. Mahé, W. Haenni, A. Perret, C. Comninellis, *New Diam. Front. Carbon Technol.* **9** (1999) 303.
26. C. A. Martínez-Huitle, S. Ferro, *Chem. Soc. Rev.* **35** (2006) 1324.
27. M. Murugananthan, S. Yoshihara, T. Rakuma, T. Shirakashi, *J. Hazard. Mater.* **154** (2008) 213.
28. A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, M. A. Oturan, *Chemosphere* **81** (2010) 594.
29. C. Comninellis, G. Chen, (Eds.), *Electrochemistry for the Environment*, Springer, New York, NY, 2010, p. 563.
30. L. Chen, C. Lei, Z. Li, B. Yang, X. Zhang, L. Lei, *Chemosphere* **210** (2018) 516.
31. S. O. Ganiyu, N. Oturan, S. Raffy, M. Cretin, C. Causserand, M. A. Oturan, *Sep. Purif. Technol.* **208** (2019) 142.
32. Z. Chen, G. Xie, Z. Pan, X. Zhou, W. Lai, L. Zheng, Y. Xu, *J. Alloys Compd.* **851** (2021) 156834.
33. M. Panizza, *Importance of Electrode Material in the Electrochemical Treatment of Wastewater Containing Organic Pollutants*, in *Electrochemistry for the Environment*, C. Comninellis, G. Chen (Eds.), Springer, New York, NY, 2010, p. 25.
34. A. Kapałka, G. Fóti, C. Comninellis, *Basic Principles of the Electrochemical Mineralization of Organic Pollutants for Wastewater Treatment*, in *Electrochemistry for the Environment*, C. Comninellis, G. Chen (Eds.), Springer, New York, NY, 2010, p. 1.
35. N. Yuan, Q. Jiang, J. Li, J. Tang, *Arab. J. Chem.* **13** (2020) 4294.

36. O. Garcia-Rodriguez, E. Mousset, H. Olvera-Vargas, O. Lefebvre, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **52** (2022) 240.
37. C. Candia-Onfray, N. Espinoza, E. B. Sabino da Silva, C. Toledo-Neira, L. C. Espinoza, R. Santander, V. García, R. Salazar, *Chemosphere* **206** (2018) 709.
38. E. M. Siedlecka, A. Ofiarska, A. F. Borzyszkowska, A. Białk-Bielińska, P. Stepnowski, A. Pieczyńska, *Water Res.* **144** (2018) 235.
39. Y. He, H. Lin, Z. Guo, W. Zhang, H. Li, W. Huang, *Sep. Purif. Technol.* **212** (2019) 802.
40. S. Negrea, L. A. Diaconu, V. Nicorescu, S. Motoc (m. Ilies), C. Orha, F. Manea, *Nanomaterials* **11** (2021) 1566.
41. P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, *Desalination Water Treat.* **52** (2014) 1872.
42. S. Kumari, R. N. Kumar, *Chemosphere* **273** (2021) 128571.
43. M. Rueffer, D. Bejan, N. J. Bunce, *Electrochimica Acta* **56** (2011) 2246.
44. C. Sivodia, A. Sinha, *Chemosphere* **243** (2020) 125456.
45. Y. Kong, Z. Wang, Y. Wang, J. Yuan, Z. Chen, *New Carbon Mater.* **26** (2011) 459.
46. J. A. Barrios, E. Becerril, C. De León, C. Barrera-Díaz, B. Jiménez, *Fuel* **149** (2015) 26.
47. S. O. Ganiyu, M. Gamal El-Din, *Appl. Catal. B Environ.* **279** (2020) 119366.
48. D. R. Ryan, E. K. Maher, J. Heffron, B. K. Mayer, P. J. McNamara, *Chemosphere* **273** (2021) 129377.
49. P. Brosler, A. V. Girão, R. F. Silva, J. Tedim, F. J. Oliveira, *Environments* **10** (2023) 15.
50. A. Baddouh, G. G. Bessegato, M. M. Rguiti, B. El Ibrahimy, L. Bazzi, M. Hilali, M. V. B. Zaroni, *J. Environ. Chem. Eng.* **6** (2018) 2041.
51. M. A. Oturan, J. Pinson, J. Bizot, D. Deprez, B. Terlain, *J. Electroanal. Chem.* **334** (1992) 103.
52. E. Brillas, R. M. Bastida, E. Llosa, J. Casado, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1733.
53. A. Özcan, Y. Şahin, A. Savaş Kopalal, M. A. Oturan, *J. Electroanal. Chem.* **616** (2008) 71.
54. Y.-H. Cui, Q. Chen, J.-Y. Feng, Z.-Q. Liu, *RSC Adv.* **4** (2014) 30471.
55. H. Hamous, A. Khenifi, Z. Bouberka, Z. Derriche, *Environ. Eng. Res.* **25** (2019) 571.
56. I. C. da Costa Soares, D. R. da Silva, J. H. O. do Nascimento, S. Garcia-Segura, C. A. Martínez-Huitle, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24** (2017) 24167.
57. A. El-Ghenymy, P. L. Cabot, F. Centellas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, C. Arias, E. Brillas, *Electrochimica Acta* **90** (2013) 254.
58. S. Garcia-Segura, J. Keller, E. Brillas, J. Radjenovic, *J. Hazard. Mater.* **283** (2015) 551.

59. X. Sui, X. Duan, F. Xu, L. Chang, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **100** (2019) 74.
60. M. Chen, S. Pan, C. Zhang, C. Wang, W. Zhang, Z. Chen, X. Zhao, Y. Zhao, *Chem. Eng. J.* **399** (2020) 125756.
61. C. Yang, S. Shang, X. Li, *Sep. Purif. Technol.* **258** (2021) 118035.
62. Z. Zhang, Y. Li, L. Dong, Z. Yin, Z. Tian, W. Yang, Z. Yang, *Chin. Chem. Lett.* **34** (2023) 107404.
63. C. Zhou, Y. Wang, J. Chen, L. Xu, H. Huang, J. Niu, *Chemosphere* **225** (2019) 304.
64. B. G. Savić, D. M. Stanković, S. M. Živković, M. R. Ognjanović, G. S. Tasić, I. J. Mihajlović, T. P. Brdarić, *Appl. Surf. Sci.* **529** (2020) 147120.
65. P. Geng, J. Su, C. Miles, C. Comninellis, G. Chen, *Electrochimica Acta* **153** (2015) 316.
66. R. Rathinam, M. Govindaraj, K. Vijayakumar, S. Pattabhi, *Desalination Water Treat.* **57** (2015) 16995.
67. L. Baptista-Pires, G.-F. Norra, J. Radjenovic, *Water Res.* **203** (2021) 117492.
68. L.-F. Zhai, M.-F. Duan, M.-X. Qiao, M. Sun, S. Wang, *Appl. Catal. B Environ.* **256** (2019) 117822.
69. M. R. Samarghandi, A. Dargahi, A. Shabanloo, H. Z. Nasab, Y. Vaziri, A. Ansari, *Arab. J. Chem.* **13** (2020) 6847.
70. N. Nordin, M. A. F. Pisal, N. I. H. Razman, N. F. Jaafar, *Acta Chim. Slov.* **66** (2019) 284.
71. N. R. Vaghela, K. Nath, *SN Appl. Sci.* **2** (2020) 1839.
72. M. D. Simić, B. G. Savić, M. R. Ognjanović, D. M. Stanković, D. J. Relić, D. D. Aćimović, T. P. Brdarić, *J. Water Process Eng.* **51** (2023) 103416.
73. M. Ječmenica Dučić, D. Aćimović, B. Savić, L. Rakočević, M. Simić, T. Brdarić, D. Vasić Anićijević, *Molecules* **27** (2022) 5203.
74. T. Yan, Y. Geng, M. Wang, S. Li, Y. Quan, *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.* **687** (2021) 012122.
75. E. Chatzisymeon, N. P. Xekoukoulotakis, A. Coz, N. Kalogerakis, D. Mantzavinos, *J. Hazard. Mater.* **137** (2006) 998.
76. T. D. Lazarević-Pašti, A. M. Bondžić, I. A. Pašti, V. M. Vasić, *Pestic. Biochem. Physiol.* **104** (2012) 236.
77. M. Sun, Z. Ye, D. Xing, Z. Xu, C. Zhang, D. Fu, *Sci. Total Environ.* **830** (2022) 154825.
78. H. Köse, A. O. Aydin, H. Akbulut, *Acta Phys. Pol. A* **125** (2014) 345.
79. Z. Zhang, G. Yi, P. Li, X. Wang, X. Wang, C. Zhang, Y. Zhang, *J. Water Process Eng.* **42** (2021) 102173.

80. M. Ječmenica Dučić, A. Krstić, N. Zdolšek, D. Aćimović, B. Savić, T. Brdarić, D. Vasić Anićijević, *Crystals* **13** (2023) 125.
81. PubChem (n.d.), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6694>, Accessed May 9, 2023.
82. T. Benvenuti, A. P. Gabriel, A. N. A. Heberle, M. P. P. Lucena, P. M. H. Petter, Á. Meneguzzi, A. M. Bernardes, *Braz. J. Chem. Eng.* **35** (2018) 957–968.
83. H. A. Mallah, D. M. Naoufal, A. I. Safa, M. M. El-Jamal, *Port. Electrochimica Acta* **31** (2013) 185.
84. D. Maharana, J. Niu, D. Gao, Z. Xu, J. Shi, *Water Environ. Res.* **87** (2015) 304.
85. M. S. Kothari, K. A. Shah, *Water Sci. Technol.* **81** (2020) 720.
86. Z. Wei, X. Kang, S. Xu, X. Zhou, B. Jia, Q. Feng, *Chin. J. Chem. Eng.* **32** (2021) 191.
87. PubChem (n.d.), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, Accessed May 9, 2023.
88. K. Groenen Serrano, *Indirect Electrochemical Oxidation Using Hydroxyl Radical, Active Chlorine, and Peroxodisulfate*, in *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*, C.A. Martínez-Huitle, M. A. Rodrigo, O. Scialdone (Eds.), Elsevier, Oxford, UK, 2018, p. 133.
89. A. H. Henke, T. P. Saunders, J. A. Pedersen, R. J. Hamers, *Langmuir* **35** (2019) 2153.
90. M. G. Fernández-Aguirre, R. Berenguer, S. Beaumont, M. Nuez, A. La Rosa-Toro, J. M. Peralta-Hernández, E. Morallón, *Electrochimica Acta* **354** (2020) 136686.
91. J. Padmanabhan, R. Parthasarathi, U. Sarkar, V. Subramanian, P. K. Chattaraj, *Chem. Phys. Lett.* **383** (2004) 122.
92. G. Henkelman, A. Arnaldsson, H. Jónsson, *Comput. Mater. Sci.* **36** (2006) 354.
93. Y. Peng, H. Hajiyani, R. Pentcheva, *ACS Catal.* **11** (2021) 5601.
94. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, R. M. Wentzcovitch, *J. Phys. Condens. Matter.* **21** (2009) 395502.
95. J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
96. S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27** (2006) 1787.
97. G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 2810.
98. A. Kokalj, *J. Mol. Graph. Model.* **17** (1999) 176.
99. J. Wu, K. Zhu, H. Xu, W. Yan, *Chin. J. Catal.* **40** (2019) 917.

100. M. Pica, S. Calzuola, A. Donnadio, P. Gentili, M. Nocchetti, M. Casciola, *Catalysts* **9** (2018) 3.
101. R. Babaei-Sati, J. Basiri Parsa, *New J. Chem.* **41** (2017) 5995.
102. T. Duan, Y. Chen, Q. Wen, Y. Cong, Y. Duan, Y. Wang, *RSC Adv.* **5** (2015) 89363.
103. Merck (n.d.), <https://www.sigmaaldrich.com/RS/en/product/aldrich/799084>, Accessed May 5, 2023.
104. Merck (n.d.), <https://www.sigmaaldrich.com/RS/en/product/aldrich/755125>, Accessed May 5, 2023.
105. Merck (n.d.), <https://www.sigmaaldrich.com/RS/en/product/aldrich/922714>, Accessed May 5, 2023.
106. F. Avilés, J. V. Cauich-Rodríguez, L. Moo-Tah, A. May-Pat, R. Vargas-Coronado, *Carbon* **47** (2009) 2970.
107. A. May-Pat, F. Aviles, P. Toro, M. Yazdani-Pedram Zobeiri, J. V. Cauich Rodríguez, *eXPRESS Polymer Letters* **6** (2012) 96.
108. PubChem (n.d.), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/6451>, Accessed May 5, 2023.
109. PubChem, (n.d.), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/73013>, Accessed May 5, 2023.
110. PubChem, (n.d.), <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/65565>, Accessed May 5, 2023.
111. O. M. Rodríguez-Narváez, A. R. Picos, N. Bravo-Yumi, M. Pacheco-Alvarez, C. A. Martínez-Huitle, J. M. Peralta-Hernández, *Curr. Opin. Electrochem.* **29** (2021) 100806.
112. C. A. Martínez-Huitle, E. V. dos Santos, D. M. de Araújo, M. Panizza, *J. Electroanal. Chem.* **674** (2012) 103.
113. F. Mahmoudian, F. Nabizadeh Chianeh, S. M. Sajjadi, *J. Electroanal. Chem.* **884** (2021) 115066.
114. X. Duan, F. Ma, Z. Yuan, L. Chang, X. Jin, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **44** (2013) 95.
115. F. Orts, A. I. del Río, J. Molina, J. Bonastre, F. Cases, *Int. J. Electrochem. Sci.* **14** (2019) 1733.
116. A. L. Patterson, *Phys. Rev.* **56** (1939) 978.
117. P. O. Löwdin, *On the Nonorthogonality Problem*, in *Advances in Quantum Chemistry*, P. O. Löwdin (Eds.), Elsevier, Oxford, UK, 1970, pp. 185.
118. N. S. Sulaiman, M. H. Mohamad Amini, M. Danish, O. Sulaiman, R. Hashim, S. Demirel, G. K. Demirel, *Materials* **15** (2022) 5117.

119. J. Sreńscek-Nazzal, A. Kamińska, P. Miądlicki, A. Wróblewska, K. Kiełbasa, R. J. Wróbel, J. Serafin, B. Michalkiewicz, *Materials* **14** (2021) 7811.
120. H. Chen, L. Ding, W. Sun, Q. Jiang, J. Hu, J. Li, *RSC Adv.* **5** (2015) 56401.
121. W. H. Koppenol, J. F. Liebman, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 99.
122. F. A. Villamena, *Chemistry of Reactive Species*, in *Reactive Species Detection in Biology*, F. A. Villamena (Eds.), Elsevier, Oxford, UK, 2017, p. 13.
123. X. Duan, L. Tian, W. Liu, L. Chang, *Electrochimica Acta* **94** (2013) 192.
124. A. Ghanam, A. A. Lahcen, A. Amine, *J. Electroanal. Chem.* **789** (2017) 58.
125. P. Ma, H. Ma, S. Sabatino, A. Galia, O. Scialdone, *Chem. Eng. J.* **336** (2018) 133.
126. S. E. Weschenfelder, H. J. José, W. Gebhardt, H. Fr. Schröder, *Sep. Sci. Technol.* **42** (2007) 1535.
127. G. Bhaskar Raju, M. Thalamadai Karuppiah, S. S. Latha, D. Latha Priya, S. Parvathy, S. Prabhakar, *Desalination* **249** (2009) 167.

8

Прилог

Улазни подаци за DFT прорачуне

8.1 Геометријска оптимизација адсорбованог •ОН радикала ($M_A(\bullet OH)$) на површини SnO_2 (за рачунање енергија адсорпције)

&control

```
calculation = 'relax'  
prefix      = 'SnO2-OH-Sn-top'  
pseudo_dir  = 'Pseudo'  
outdir      = 'Rezultati1'
```

/

&system

```
ibrav       = 0,  
nat         = 50,  
ntyp       = 3,  
ecutwfc    = 40.0,  
ecutrho    = 400.0,  
occupations = 'smearing',  
            smearing = 'gauss',  
            degauss  = 0.007D0,
```

vdw_corr = 'grimme-d3',

/

&electrons

conv_thr = 1.D-6,

mixing_mode = 'local-TF',

mixing_beta = 0.7D0,

/

&IONS

ion_dynamics = 'damp',

/

ATOMIC_SPECIES

Sn 1.00 Sn.pbe-dn-rrkjus_psl.1.0.0.UPF

O 1.00 O.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF

H 1.00 H.pbe-rrkjus_psl.1.0.0.UPF

K_POINTS AUTOMATIC

2 2 1 0 0 0

ATOMIC_POSITIONS (angstrom)

O 6.0745591893 6.0745591893 0.0000000000 0 0 0

O 7.9054408107 7.9054408107 0.0000000000 0 0 0

Sn 4.6600000000 4.6600000000 0.0000000000 0 0 0

O 6.0745591893 1.4145591893 0.0000000000 0 0 0

O 7.9054408107 3.2454408107 0.0000000000 0 0 0

Sn 4.6600000000 0.0000000000 0.0000000000 0 0 0

O 1.4145591893 6.0745591893 0.0000000000 0 0 0

O 3.2454408107 7.9054408107 0.0000000000 0 0 0

ATOMIC_POSITIONS (angstrom)

Sn	-0.0000000000	4.6600000000	0.0000000000	0	0	0
O	1.4145591893	1.4145591893	0.0000000000	0	0	0
O	3.2454408107	3.2454408107	0.0000000000	0	0	0
Sn	0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	0	0	0
O	5.5754408107	8.4045591893	1.5440000000	0	0	0
O	8.4045591893	5.5754408107	1.5440000000	0	0	0
Sn	6.9900000000	6.9900000000	1.5440000000	0	0	0
O	5.5754408107	3.7445591893	1.5440000000	0	0	0
O	8.4045591893	0.9154408107	1.5440000000	0	0	0
Sn	6.9900000000	2.3300000000	1.5440000000	0	0	0
O	0.9154408107	8.4045591893	1.5440000000	0	0	0
O	3.7445591893	5.5754408107	1.5440000000	0	0	0
Sn	2.3300000000	6.9900000000	1.5440000000	0	0	0
O	0.9154408107	3.7445591893	1.5440000000	0	0	0
O	3.7445591893	0.9154408107	1.5440000000	0	0	0
Sn	2.3300000000	2.3300000000	1.5440000000	0	0	0
O	6.0745591893	6.0745591893	3.0880000000			
O	7.9054408107	7.9054408107	3.0880000000			
Sn	4.6600000000	4.6600000000	3.0880000000			
O	6.0745591893	1.4145591893	3.0880000000			
O	7.9054408107	3.2454408107	3.0880000000			
Sn	4.6600000000	-0.0000000000	3.0880000000			
O	1.4145591893	6.0745591893	3.0880000000			
O	3.2454408107	7.9054408107	3.0880000000			

ATOMIC_POSITIONS (angstrom)

Sn	0.0000000000	4.6600000000	3.0880000000
O	1.4145591893	1.4145591893	3.0880000000
O	3.2454408107	3.2454408107	3.0880000000
Sn	0.0000000000	0.0000000000	3.0880000000
O	5.5754408107	8.4045591893	4.6320000000
O	8.4045591893	5.5754408107	4.6320000000
Sn	6.9900000000	6.9900000000	4.6320000000
O	5.5754408107	3.7445591893	4.6320000000
O	8.4045591893	0.9154408107	4.6320000000
Sn	6.9900000000	2.3300000000	4.6320000000
O	0.9154408107	8.4045591893	4.6320000000
O	3.7445591893	5.5754408107	4.6320000000
Sn	2.3300000000	6.9900000000	4.6320000000
O	0.9154408107	3.7445591893	4.6320000000
O	3.7445591893	0.9154408107	4.6320000000
Sn	2.3300000000	2.3300000000	4.6320000000
O	2.0863414054	2.1577817346	6.3080399451
H	2.7983169980	2.6472948979	6.7989204047

CELL_PARAMETERS (angstrom)

9.32000	0.0000000000	0.0000000000
0.0000000000	9.32000	0.0000000000

CELL_PARAMETERS (angstrom)		
0.000000000	0.000000000	30.0000

8.2 Геометријска оптимизација изолованог молекула боје крезол црвено (CR) (за прорачуне електронске структуре изолованог молекула)

&CONTROL

```
Calculation = 'scf',  
Outdir      = 'Rezultati1',  
pseudo_dir = 'Pseudo',  
prefix      = 'CresolRed'  
nstep      = 200,
```

/

&SYSTEM

```
nosym      = TRUE.,  
ibrav      = 0,  
nat        = 45,  
ntyp       = 5,  
ecutwfc    = 50.0,  
ecutrho    = 500.0,  
occupations = 'smearing',  
            smearing = 'gauss',  
                degauss = 0.007D0,  
                assume_isolated = 'm-t',  
                tot_charge = 0,  
            vdw_corr = 'grimme-d3',
```

/

&ELECTRONS

conv_thr = 1.D-6,
mixing_mode = 'local-TF',
mixing_beta = 0.7D0,

/

&IONS

ion_dynamics = 'damp',

/

ATOMIC_SPECIES

C 1.00 C.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
N 1.00 N.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
H 1.00 H.pbe-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
O 1.00 O.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
S 1.00 S.pbe-n-rrkjus_psl.1.0.0.UPF

ATOMIC_POSITIONS (angstrom)

H	7.0959330582	8.3065325392	3.4871105041
H	5.101939243	9.5975407744	3.9754086839
O	7.2043151364	7.6148243765	4.1532276864
H	6.6062938789	10.4164316068	4.5709971628
C	5.6432962413	9.9556958735	4.8761780754
H	5.0247607803	10.7438799623	5.355952862
C	6.6707746332	7.6899357523	5.3930753816
C	5.9030588231	8.8016048658	5.8077429568
H	7.470368738	5.7762426695	5.9636959766
C	6.8865723069	6.6322964484	6.2783778829

ATOMIC_POSITIONS (angstrom)

C	5.3704019497	8.8296610406	7.1087448385
H	4.7754793857	9.6807353791	7.3985734065
C	6.3558750805	6.6647299637	7.5673045741
C	5.5965972715	7.764862259	8.00948786
H	6.5391671367	5.8272219359	8.229053969
C	5.0311291284	7.7412384997	9.4363149201
O	4.1317111997	6.6158530597	9.4808249507
H	5.8763836361	10.4118283823	9.5921025719
C	4.2395672181	9.0105173538	9.842687312
C	4.8479606038	10.2809822549	9.8728754907
H	7.5359318232	9.1560304537	9.9428857039
H	0.1533366962	9.4120935956	10.0751952591
H	2.3658388687	7.9686590413	10.1940661308
C	2.8751512845	8.9229951296	10.2025975348
O	4.6244082998	4.2055436506	10.2377407482
C	4.1266392438	11.4134629333	10.2458794085
H	4.6213141621	12.3769731546	10.2549051752
C	6.1906901121	7.5176227179	10.4322403662
C	7.3533608566	8.3006911821	10.5707485497
C	2.1381083083	10.0588242713	10.5806246857
C	2.7799254961	11.3246615074	10.6021168259
S	4.5695486619	5.6233475757	10.824925003
C	0.6869596748	9.8528432146	10.9438031301
O	2.1453652792	12.4669096439	10.9520102349

ATOMIC_POSITIONS (angstrom)

H	1.2209454391	12.5276136528	11.2140855403
C	6.0336058212	6.4188890158	11.225001179
H	0.1369055108	10.762513413	11.2347120008
C	8.3144611795	7.9476718444	11.532369984
H	9.2111262557	8.5435077468	11.6435038308
O	3.3667298886	5.7179380856	11.7750278051
H	0.6213164965	9.1437886047	11.7959747693
C	6.9665529308	6.0403759018	12.1880652924
C	8.1188272737	6.8190809125	12.3447094069
H	6.8067964349	5.1611847096	12.7985153706
H	8.861418305	6.5467441556	13.0833660883

CELL_PARAMETERS {angstrom}

30.000	0.000	0.0000000
0.00000000	30.000	0.0000000
0.0000000	0.0000000	30.000

K_POINTS { gamma }

9

Биографија аутора

Марија Јечменица Дучић, дипломирани инжењер технологије, рођена је 03.02.1982. године у Крагујевцу. Основну школу и Гимназију завршила је у Прибоју. Основне студије уписала је на Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду, на одсеку за Хемијско инжењерство, школске 2000/2001. године. Дипломирала је 2008. године, а постдипломске студије уписала је на матичном факултету и истом одсеку школске 2020/2021.

Област истраживања којом се аутор бави припада примени композитних угљеничних материјала у третманима отпадних ефлуената (гасних и течних), адсорптивним и електрохемијским методама. Њен истраживачки рад подразумева активну употребу програмских пакета Matlab, ChemCad, Design II, g-Proms и Comsol Multiphysics за потребе моделовања и симулацију процеса, као и обраду експерименталних података.

Као истраживач, до 2016. године, била је запослена у Иновационом центру Технолошко-металуршког факултета и Технолошко-металуршком факултету Универзитета у Београду. Од 2018. године до данас запослена је у Институту за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду – Институту од националног значаја за Републику Србију. До сада је била ангажована на реализацији следећих пројеката:

- Пројекат основних истраживања Министарства науке и заштите животне средине „Интеракција имобилисаних хелија, ткива и биолошки активних молекула у биореакторским системима“, ОИ 142075.
- Пројекат интегралних итердисциплинарних истраживања „Развој нових инкапсулационих и ензимских технологија за производњу биокатализатора и биолошки активних компонента хране у циљу повећања њене конкурентности, квалитета и безбедности, ИИИ 46010.
- Међународни пројекат MATESA – „Advanced Materials and Electric Swing Adsorption Process for CO₂ Capture“, FP7 – ENERGY – 2013 – 1.
- Пројекат Иновационог фонда Републике Србије, „Green chemistry for clean energy: Novel cost-effective carbon catalyst prepared from ionic liquid for hydrogen production“, Тип пројекта/project number: Proof of Concept project; Project ID: 5252.
- Пројекат Центра за промоцију науке, „Добродошли у водонични свет“, број пројекта SEN-672.

Током реализације MATESA пројекта, период од фебруара до августа 2016. године, провела је као гост истраживач на институту SINTEF Materials and Chemistry у Ослу, у Норвешкој.

Њен рад укључује и значајна залагања за популаризацију науке. Од 2009. године активно учествује у реализовању наставе на Технолошко–металуршком факултету Универзитета у Београду, који је више пута представљала на Сајму науке и технолошких достигнућа. У периоду од 2011. до 2012. године, била је ангажована као асистент пројект менаџера у Фонду за иновациону делатност Републике Србије.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Марија Јечменица Дучић

Број индекса 4030/2020

- **Изјављујем**

да је докторска дисертација под насловом

Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских
боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ

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

Потпис аутора

У Београду, 06.07.2023.



Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Марија Јечменица Дучић

Број индекса: 4030/2020

Студијски програм: Хемијско инжењерство

Наслов рада: Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ

Ментор 1: проф. др Милица Гвозденовић, редовни професор Технолошко-металуршког факултета Универзитета у Београду

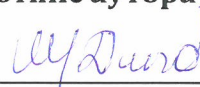
Ментор 2: др Драгана Васић Анићијевић, виши научни сарадник Института за нуклеарне науке „Винча“ Универзитета у Београду, института од националног значаја за Републику Србију

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

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

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

Потпис аутора



У Београду, 06.07.2023.

Изјава о коришћењу

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

Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органских боја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ

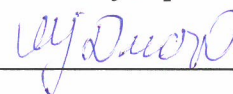
која је моје ауторско дело.

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

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

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

Потпис аутора



У Београду, 06.04.2023.

ОЦЕНА ИЗВЕШТАЈА О ПРОВЕРИ ОРИГИНАЛНОСТИ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

На основу Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду и налаза у извештају из програма iThenticate којим је извршена провера оригиналности докторске дисертације

„Примена композитних угљеничних електрода за електрохемијско уклањање органскибоја из водених раствора – експериментални и теоријски приступ“
ауторке Марије Јечменице Дучић, констатујем да утврђено подударање текста износи 8%.

Овај степен подударности последица је поклапања са текстом публикованих радова докторанткиње који су саставни део докторске дисертације, као и уобичајених назива електродних материјала, експерименталних техника и инструментације који су коришћени у изради ове дисертације.

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

Београд, 05.07.2023.

ментор



др. Милица Гвозденовић,
ред. проф. Технолошко-металуршки
факултет, Универзитет у Београду