

**UNIVERZITET U BEOGRADU
HEMIJSKI FAKULTET**



Biljana P. Dojčinović

**Primena reaktora na bazi dielektričnog
barijernog pražnjenja za dekolorizaciju
reaktivnih tekstilnih boja**

Doktorska disertacija

Beograd, 2011.

Komisija:

1. _____
dr Dragan Manojlović, vanredni profesor (mentor)
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

2. _____
dr Goran Roglić, vanredni profesor
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

3. _____
dr Bratislav Obradović, docent
Fizički fakultet, Univerzitet u Beogradu

4. _____
dr Aleksandar S. Nikolić, viši naučni saradnik
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Datum odbrane: **14. novembar, 2011. god.**

Datum promocije:

Ova disertacija je urađena na Katedri za analitičku hemiju Hemijskog fakulteta i u Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju- Centar za hemiju Univerziteta u Beogradu.

Posebno se najiskrenije zahvaljujem mom mentoru prof. dr Draganu Manojlović, što mi je omogućio izradu doktorske disertacije, a takođe i na izuzetno velikoj profesionalnoj pomoći i prijateljskoj podršci koje mi je sa ogromnim poverenjem pružao tokom svih faza izrade i pisanja rada.

Veliko hvala prof. dr Goranu Rogliću na pomoći u planiranju eksperimenata i pri diskusiji rezultata, kao i na svim stručnim savetima koji su mi značajno pomogli tokom izrade disertacije.

Posebno se zahvaljujem dr Bratislavu Obradović koji je puno vremena, znanja i rada uložio u sve faze izrade ove disertacije, čak ponekada kada ja više nisam mogla da budem fizički prisutna.

Profesori Manojlović, Roglić i Obradović su svojim komplementarnim stručnim angažovanjem uticali na tok izrade i završetka ove disertacije, a takodje su dragoceno uticali na moju dodatnu sigurnost i znanje, a samim tim i na odgovornost. U radu sa njima, ostvarila sam veći deo svojih profesionalnih snova, što sigurno nije malo. Hvala vam!

Zahvaljujem se dr Aleksandru S. Nikoliću na korisnim sugestijama i izuzetno detaljnom i brzom pregledu ove disertacije.

Profesorima dr Miloradu Kuraici i dr Jagošu Puriću se zahvaljujem na dragocenoj podršci i omogućavanju uslova za početak izrade ove disertacije.

Takođe se zahvaljujem dr Mirjani Kostić na pomoći u kvalitetnim tekstilnim bojama koje su korišćene u ovom radu i na stručnoj pomoći.

Posebno se zahvaljujem mojim dragim kolegama Iliji Cvijetiću, mr Tomislavu Tostiju, dr Maji Natić i mr Ireni Novaković, koji su mi značajno pomogli tokom realizacije eksperimentalnog dela rada.

Veliko hvala kolegama mr Nikoli Cvetanović i mr Vojinu Krsmanović na stručnoj i jezičkoj korekciji radova, od kojih sam i sama mnogo naučila.

Mojim dragim kolegama Ivanu Radovanović, Nenadu Čeperković, Ivanu Anđelković, Jeleni Nešić, Daliboru Stanković, Mileni Milutinović, Marijani Marković i Milici Jović zahvaljujem se na nesebičnoj stručnoj pomoći i prelepom druženju.

Posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici, a pre svega mojim roditeljima na ogromnoj ljubavi, podršci, razumevanju i izuzetnom poverenju koje su mi pružali tokom celokupnog mog odrastanja i školovanja. Hvala vam što je moj profesionalni poziv Hemija!

Iznad svega, najveću zahvalnost dugujem mojoj ćerki Ljubici, koja je deo svog detinjstva uložila u izradu maminog doktorata i presudno je uticala da ni u jednom trenutku u životu ne posustanem.

Bilja

Skraćenice i simboli

Skraćenica	Parametar	Engleski naziv
DBD	Dielektrično barijerno pražnjenje	<i>Dielectric barrier discharge</i>
AOP	Unapređeni oksidacioni proces	<i>Advanced oxidation process</i>
AOT	Unapređena oksidaciona tehnologija	<i>Advanced oxidation technology</i>
BOD	Biološka potrošnja kiseonika	<i>Biological oxygen demand</i>
COD (HPK)	Hemijska potrošnja kiseonika	<i>Chemical oxygen demand</i>
DOC	Rastvorni organski ugljenik	<i>Dissolved organic carbon</i>
TC	Ukupni ugljenik	<i>Total carbon</i>
TIC	Ukupni neorganski ugljenik	<i>Total inorganic carbon</i>
TOC	Ukupni organski ugljenik	<i>Total organic carbon</i>
VOC (POC)	Isparljivi organski ugljenik	<i>Volatile organic carbon (or purgeable organic carbon)</i>
DO	Rastvoreni kiseonik	<i>Dissolved oxygen</i>
HS	Huminske supstance	<i>Humic substances</i>
OM	Organska materija	<i>Organic matter</i>
DOM	Rastvorna organsku	<i>Dissolved organic matter</i>
HM	Huminske materije	<i>Humic material</i>
FA	Fulvo kiselina	<i>Fulvic acid</i>
HA	Huminske kiseline	<i>Humic acids</i>
EPA	Agencija za zaštitu životne sredine	<i>Environmental Protection Agency</i>
NHE	Normalna vodonična elektroda	<i>Normal Hydrogen Electrode</i>
A	Apsorbanca	<i>Absorbance</i>
c_0	Koncentracija pre tretmana plazmom	<i>Concentration before plasma treatment</i>
C.I.	Kolor indeks	<i>Colour Index</i>
ICP-OES	Induktivno kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom	<i>Inductively coupled plasma- optic emission spectrometry</i>
h ν	Foton	<i>Photon</i>
HPLC	Visokoefikasna tečna hromatografija	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IC	Jonska hromatografija	<i>Ion Chromatography</i>
k	Konstanta brzine hem. reakcije	<i>Reaction rate constant</i>
λ	Talasna dužina	<i>Wavelength</i>
λ_{\max}	Talasna dužina gde je apsorpcija maksimalna	<i>Maximum absorption wavelength</i>
UV	Ultraljubičasta	<i>Ultraviolet</i>
UV-VIS	Ultraljubičasta/Vidljiva	<i>Ultraviolet/Visible</i>

Primena reaktora na bazi dielektričnog barijernog pražnjenja za dekolorizaciju reaktivnih tekstilnih boja

Dekolorizacija reaktivnih boja za tekstil Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15 je ispitana pomoću unapređenog oksidacionog procesa u netermalnom plazma reaktoru, koji je baziran na koaksijalnom dielektričnom barijernom pražnjenju (DBD) sa tankim vodenim filmom rastvora koji se tretira i konstantno obnavlja. Početne koncentracije boja u rastvoru su bile 40,00 i 80,00 mg/L.

U prvom delu rada ispitan je uticaj različitih polaznih pH vrednosti (9,00; 7,00; 5,00) rastvora boje i dodatak homogenih katalizatora (H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} i Cu^{2+}) na efikasnost dekolorizacije tokom uzastopnih recirkulacija rastvora boje kroz DBD reaktor, tj. primenjene gustine energije (45–315 kJ/L). Uticaj vremena stajanja rastvora nakon tretmana plazmom je ispitan tokom perioda od 24 h. Promena pH vrednosti i uticaj pH podešavanja rastvora boje posle svake recirkulacije na efikasnost dekolorizacije je testirana. Potvrđeno je da početna pH vrednost i pH korekcija rastvora boje posle svake recirkulacije nemaju uticaja na dekolorizaciju. Efikasnost tretmana plazmom se značajno intenzivira sa dodatkom vodonik-peroksida. Najefikasnija dekolorizacija od 97 % je dobijena u prisustvu 10 mM H_2O_2 u sistemu od 80,00 mg/L boje Reactive Black 5 i pri primenjenoj gustini energije od 45 kJ/L, posle vremena stajanja od 24 h od tretmana plazmom. Takođe, efekat tretmana plazmom može se poboljšati sa dodatkom soli gvožđa(II) ako su uslovi za Fentonovu reakciju ispunjeni. Tokom tretmana, u pražnjenju se generišu azotasta i azotna kiselina koje smanjuju pH vrednost rastvora.

Ispitan je uticaj dodatka različitih visokih koncentracija neorganskih soli ($NaCl$, Na_2SO_4 i Na_2CO_3) na stepen dekolorizacije boje Reactive Black 5 (40,0 mg/L). Takođe, ispitana je promena pH vrednosti i provodljivosti rastvora boje posle svake recirkulacije. Rezultati pokazuju da je dekolorizacija značajno ograničena u prisustvu soli. Sa povećanjem koncentracije neorganskih soli, smanjuje se efikasnost dekolorizacije boje, a stepen inhibicije zavisi od soli koja se koristi. Najefikasnija dekolorizacija od 90 % je dobijena u prisustvu 50 g/L $NaCl$ pri primenjenoj gustini energije od 135 kJ/L posle vremena stajanja od 24 h nakon tretmana plazmom. Povećanje dekolorizacije u prisustvu 50 g/L $NaCl$ je objašnjeno formiranjem hipohlorita iz hlorida tokom tretmana plazmom. Dekolorizacija rastvora koji sadrže neorganske soli Na_2SO_4 i Na_2CO_3 je bila manja nego kod rastvora bez dodatka soli.

U drugom delu rada ispitana je efikasnosti dekolorizacije i degradacije pri visokim koncentracijama boje Reactive Black 5 (40, 80, 200, 500 i 1000 mg/L). Efikasnost degradacije i mogući putevi degradacije praćeni su merenjem HPK vrednosti, jonskom hromatografijom (IC) i HPLC tehnikom. Pored toga, u okviru ovog rada, značajno je unapređena i optimizovana metoda za merenje HPK vrednosti pomoću kontrolisanog mikrotalasnog tretmana.

Toksičnost je ispitana pomoću *Artemia salina* test organizama. Toksikološki testovi, izvedeni pomoću *A. salina*, pokazuju da je toksičnost rastvora boje smanjena ili je ostala nepromenjena nakon tretmana, sa izuzetkom za boju Reactive Green 15, gde je detektovan blagi porast toksičnosti samo za jednu vrednost koncentracije.

Ključne reči: Dekolorizacija, Reaktivne tekstilne boje, Unapređeni oksidacioni postupci (AOP), Plazma tretman, Dielektrično barijerno pražnjenje (DBD), Homogeni katalizatori, Neorganske soli, DBD reaktor, UV-VIS, ICP-OES, HPLC, IC, *Artemia salina*-toksikološki test.

Application of the reactor based on dielectric barrier discharge for the decolorization of reactive textile dyes

Decolorization of reactive textile dyes Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 and Reactive Green 15 was studied using advanced oxidation processes (AOPs) in a non-thermal plasma reactor, based on coaxial water falling film dielectric barrier discharge (DBD). Used initial dye concentrations in the solution were 40.0 and 80.0 mg/L.

The effects of different initial pH (9.00; 7.00; 5.00) of dye solutions, and addition of homogeneous catalysts (H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} and Cu^{2+}) on the decolorization during subsequent recirculation of dye solution through the DBD reactor, i.e. applied energy density (45–315 kJ/L) were studied. Influence of residence time was investigated over a period of 24 h. Change of pH values and effect of pH adjustments of dye solution after each recirculation on the decolorization was also tested. It was found that the initial pH of dye solutions and pH adjustments of dye solution after each recirculation did not influence the decolorization. The effect of plasma treatment can be significantly intensified with addition of hydrogen peroxide. The most effective decolorization of 97% was obtained with addition of 10 mM H_2O_2 in a system of 80.0 mg/L Reactive Black 5 with applied energy density of 45 kJ/L, after residence time of 24 h from plasma treatment. Also, the effect of plasma treatment can be enhanced with addition of iron(II) salts if the conditions for Fenton reactions are fulfilled. During the treatment, the discharge generates other species like nitrous and nitric acids which decrease the pH values of solutions.

The effects of addition of inorganic salt different high concentrations (NaCl , Na_2SO_4 and Na_2CO_3) on the degree of decolorization of dye Reactive Black 5 (40.0 mg/L) were studied. Changes of pH values and the conductivity of dye solution after each recirculation were tested. The results indicated that decolorization of the dyes was significantly limited in the presence of salts. The increase of concentrations of inorganic salts in water reduced the efficiency of decolorization of dyes, in a varying degree depending of the salt used. The most effective decolorization of over 90 % was obtained with the addition of NaCl (50 g/L), applied energy density of 135 kJ/L and after residence time of 24 hours of plasma treatment. The increased decolorization with addition 50 g/L NaCl was explained by forming of hypochlorite from chloride during the plasma treatment. Decolorization of solutions containing inorganic salts Na_2SO_4 and Na_2CO_3 were lower than for the solution without salt.

In the second part the effectiveness of decolorization and degradation of high concentrations dye Reactive Black 5 (40, 80, 200, 500 and 1000 mg/L) was examined. Efficiency degradation and possible degradation pathways were monitored by measuring the COD value, ion chromatography (IC) and HPLC technique. In addition, as part of this work, has significantly improved and optimized method for measuring the COD value by controlled microwave treatment.

Toxicity was evaluated using the brine shrimp *Artemia salina* as a test organism. Toxicity tests, performed using *A. salina*, have shown that toxicity of dye solutions was reduced or maintained at the same level after the treatment, except for Reactive Green 15 where slight increase of toxicity was detected for only one concentration value.

Keywords: Decolorization, Reactive textile dyes, Advanced oxidation processes (AOPs), Plasma treatment, Dielectric barrier discharge (DBD), Homogeneous catalysts, Inorganic salts, DBD reactor, UV-VIS, ICP-OES, HPLC, IC, *Artemia salina*- toxicity test.

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPŠTI DEO	4
2.1	Opis vodenih sistema	5
2.1.1	Klasifikacija konstituenata vode	5
2.1.2	Kvalitet vode – analitički parametri	9
2.1.3	Voda i tehnologije za prečišćavanje otpadnih voda	11
2.1.3.1	Pijaća voda	12
2.1.3.2	Otpadne vode	16
2.1.3.2.1	Hlorfenoli i fenoli kao zagađivači vode	16
2.1.3.2.2	Boje kao zagađivači vode	17
2.2.	Unapređeni oksidacioni procesi (AOP): opšti pregled	22
2.2.1	Fotoliza ultraljubičastim zračenjem (UV)	26
2.2.2	Ozonoliza (O ₃)	28
2.2.2.1	Direktne reakcije ozona u vodenim rastvorima	31
2.2.2.2	Indirektne reakcije ozona u vodenim rastvorima	35
2.2.2.3	Reakcije ozona sa neorganskim jedinjenjima jedinjenjima	36
2.2.2.4	Rastvorljivost ozona	36
2.2.3	Oksidacije pomoću vodonik-peroksida (H ₂ O ₂)	37
2.2.4	Fentonov reagens (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺)	40
2.2.5	Foto-Fenton reagens (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV)	43
2.2.6	Fotokatalitička degradacija pomoću TiO ₂ (TiO ₂ /UV)	44

2.3	Unapređeni oksidacioni procesi (AOP): neravnotežne plazme	46
2.3.1	Neravnotežne plazme	47
2.3.1.1	Električna pražnjenja u gasu na visokom pritisku	48
2.3.1.1.1	Korona pražnjenje	48
2.3.1.1.2	Dielektrično barijerno pražnjenje (DBD)	50
2.3.1.1.2.1	Konstrukcija i opis pražnjenja	50
2.3.1.1.2.2	Električna pražnjenja i neravnotežna plazma iznad vode- produkcija aktivnih hemijskih vrsta u gasnoj i vodenoj fazi	55
2.3.1.1.2.3	Dijagnostika plazma produkovanih aktivnih vrsta u rastvoru	59
2.3.1.1.2	Ostale primene DBD	60
2.3.1.1.3	Otklanjanje zagađivača pomoću DBD	64
2.4	Tekstilne boje	65
2.4.1	Interakcija svetlosti sa bojom	65
2.4.2	Klasifikacija boja, nomenklatura i proizvodnja	66
2.4.3	Reaktivne boje	70
2.4.3.1	Struktura reaktivnih boja	71
2.4.3.2	Reaktivne grupe	72
2.4.3.3	Hromogen	75
2.4.3.4	Most grupe	78
2.4.3.5	Solubilne grupe	79
2.4.4	Bojenje reaktivnim bojama – faze bojenja	79
2.4.4.1	Fiksacija reaktivnih boja za vlakno	80
2.4.4.1.1	Nukleofilna supstitucija	80
2.4.4.1.2	Nukleofilna adicija	80

2.4.4.2	Fiksacija bifunkcionalnih reaktivnih boja	81
2.4.5	Toksikologija i toksikološke procene	82
3.	EKSPERIMENTALNI DEO	83
3.1	Materijali	83
3.1.1	Reaktivne tekstilne boje	83
3.1.2	Homogeni katalizatori	83
3.1.3	Neorganske soli	85
3.1.4	Jaja <i>Artemia salina</i> i morska so	85
3.1.5	Ostale hemikalije	85
3.2	DBD reaktor	85
3.3	Efikasnost dekolizacije i metode analize	88
3.3.1	Karakterizacija reaktivnih boja UV-VIS spektrofotometrijom	88
3.3.2	Određivanje makro i mikroelemenata u bojama pomoću ICP-OES tehnike	89
3.3.3	Promena parametara dejonizovane vode nakon tretmana u DBD reaktoru	90
3.3.3.1	Određivanje pH vrednosti	90
3.3.3.2	Određivanje sadržaja NO_2^- i NO_3^-	90
3.3.3.3	Određivanje sadržaja H_2O_2	91
3.3.3.4	Određivanje provodljivosti	91
3.3.4	Uticao početnog pH rastvora na efikasnost dekolizacije	92
3.3.5	Uticao korekcije pH posle svake recirkulacije na efikasnost dekolizacije	92
3.3.6	Uticao vremena stajanja na absorbancu posle tretmana plazmom	92

3.3.7	Utjecaj homogenih katalizatora na efikasnost dekolorizacije	93
3.3.8	Utjecaj visokih koncentracija neorganskih soli na efikasnost dekolorizacije	93
3.3.8.1	Određivanje sadržaja hipohlorita jonskom hromatografijom (IC) i pomoću DPD	94
3.3.9	Ispitivanje efikasnosti dekolorizacije i degradacije pri visokim koncentracijama boje Reactive Black 5	94
3.3.9.1	Određivanje hemijske potrošnje kiseonika (HPK)	95
3.3.9.2	Određivanje degradacionih proizvoda boje pomoću HPLC tehnike	96
3.3.9.3	Određivanje neorganskih i organskih anjona jonskom hromatografijom (IC)	96
3.3.10	Ispitivanje toksičnosti boja pomoću <i>Artemia salina</i> test organizama	97
4.	REZULTATI I DISKUSIJA	99
4.1	Karakterizacija reaktivnih boja UV-VIS spektrofotometrijom	99
4.2	Određivanje makro i mikroelemenata u bojama pomoću ICP-OES tehnike	101
4.3	Promena parametara dejonizovane vode nakon tretmana u DBD reaktoru	104
4.4	Utjecaj početnog pH rastvora na efikasnost dekolorizacije	107
4.5	Utjecaj korekcije pH posle svake recirkulacije na efikasnost dekolorizacije	114
4.6	Utjecaj vremena stajanja na absorbancu posle tretmana plazmom	115

4.7	Uticaj homogenih katalizatora na efikasnost dekolorizacije	116
4.7.1	Uticaj dodatka H ₂ O ₂	117
4.7.2	Uticaj dodatka Fe ²⁺	120
4.7.3	Uticaj dodatka Fe ³⁺ i Mn ²⁺	122
4.8	Uticaj visokih koncentracija neorganskih soli na efikasnost dekolorizacije	124
4.8.1	Uticaj dodatka NaCl	124
4.8.2	Uticaj dodatka Na ₂ SO ₄	126
4.8.3	Uticaj dodatka Na ₂ CO ₃	127
4.8.4	Uticaj dodatka soli na pH vrednost rastvora boje tokom tretmana plazmom	129
4.8.5	Uticaj dodatka soli na provodljivost rastvora boje tokom tretmana plazmom	130
4.9	Ispitivanje efikasnosti dekolorizacije i degradacije pri visokim koncentracijama boje Reactive Black 5	131
4.9.1	Određivanje hemijske potrošnje kiseonika (HPK)	133
4.9.2	Određivanje degradacionih proizvoda koji sadrže aromatični prsten boje pomoću HPLC tehnike	136
4.9.3	Određivanje neorganskih i organskih anjona jonskom hromatografijom (IC)	137
4.10	Ispitivanje toksičnosti boja pomoću <i>Artemia salina</i> test organizama (Brine Shrimp toxicity test (<i>Artemia salina</i>))	140
4.11	Pregled literature	141
5.	ZAKLJUČAK	147
6.	LITERATURA	150

7.	PRILOZI	164
	PRILOG I	165
	PRILOG II	167
	PRILOG III	168
	PRILOG IV	170
	PRILOG V	173
	PRILOG VI	175
	BIOGRAFIJA I BIBLIOGRAFIJA	

1. UVOD

Danas, na početku dvadesetprvog veka, više od četvrtine svetske populacije ima zdravstvenih i higijenskih problema koji su vezani za nedostatak pijaće vode, naročito u nerazvijenim zemljama Afrike, Azije i Latinske Amerike. Zbog toga se sve veća pažnja posvećuje prečišćavanju voda, a naročito otpadnih voda iz industrije.

Teško je sagledati kolike su količine vode koje čovek koristi. Najveći deo te vode koja se upotrebi za odgovarajuće svrhe vraća se nazad u prirodu kao otpadna voda. Uzimajući u obzir ubrzani razvoj industrije i urbanizaciju, potrebe za dovoljnim količinama kvalitetne vode se višestruko uvećavaju, pa je potpuno jasno da će se čovečanstvo u budućnosti suočiti sa ozbiljnom nestašicom vode. Zbog toga, prečišćavanje već upotrebljene, kao i prirodne vode neodgovarajućeg kvaliteta je jedan od ključnih problema ljudske populacije, jer kriza izazvana nedostatkom dovoljnih količina kvalitetne vode, može dovesti u pitanje i sam opstanak ljudske vrste na zemlji. Osnovni cilj obrade svake otpadne vode je njeno što potpunije oslobađanje od neželjenih komponenti-zagađivača. Ovo se ostvaruje primenom jednog ili više osnovnih procesa obrade, čija priroda može biti fizička, hemijska ili biološka (Droste, 1997).

Ograničenja tradicionalnih tehnologija za prečišćavanje otpadnih voda (bioloških i fizičkih), kao što su niska efikasnost, nemogućnost degradacije mnogih zagađivača i proizvodnja sekundarnog otpada koji zahteva dalji tretman, može se prevazići korišćenjem unapređenih oksidacionih procesa (AOP, *Advanced Oxidation Process*).

U poslednje dve decenije interesovanje, ne samo svetske naučne zajednice za razvoj i primenu AOP-a u tretmanu otpadnih voda, je rapidno poraslo. Nagli porast istraživanja AOP-a je rezultirao brojnim naučnim publikacijama, ali i brojnim aplikacijama u postrojenjima za tretman otpadnih voda i drugog otpada. Glavna prednost AOP-a, u odnosu na biološke, fizičko-hemijske i klasične hemijske procese prečišćavanja otpadnih voda, je njihova izrazito destruktivna priroda koja rezultuje mineralizacijom organskih zagađivača koji su prisutni u otpadnim vodama. Za tehnologije koje su bazirane na AOP-ima se smatra da ne proizvode čak nikakav dodatni otpad ili je njegova količina izuzetno niska (Gogate, Pandit, 2004a; Gogate, Pandit, 2004b). AOP-i generišu kratkoživeće hemijske vrste koje imaju visoku oksidacionu moć. Na prvom mestu, to su hidroksilni radikali ($\cdot\text{OH}$), za koje Glaze i saradnici (Glaze et al., 1987) ističu da su glavne oksidacione vrste u AOP-ima.

Zahvaljujući visokoj reaktivnosti i neselektivnosti hidroksilnih radikala, AOP-i se smatraju kao vrlo značajna metoda za tretman opasnog toksičnog zagađujućeg materijala u vodi. Ako su $\cdot\text{OH}$ generisani u dovoljnoj količini u AOP-ima, mogu da oksiduju većinu organskih molekula koji su prisutni u otpadnoj vodi. Hidroksilni radikal je jak oksidans koji ima kratko vreme života, vrlo je reaktivan i neselektivan reagens. Kratak poluživot i izuzetno reaktivna svojstva utiču na proces njegovog nastajanja i primene. Zbog svoje visoke reaktivnosti, hidroksilni radikal ne može da se skladišti i mora da se generiše na licu mesta kada je potrebno. Generalno, AOP-i se mogu široko klasifikovati, na osnovu načina proizvodnje $\cdot\text{OH}$ radikala, na hemijske, fotohemijske, fotokatalitičke, mehaničke i električne tehnologije. Unapređeni oksidacioni procesi su npr. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}$, $\text{O}_3/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ i katalitička ozonizacija.

Električna pražnjenja, a posebno neravnotežne (netermalne) plazme čine posebne klase AOP-a i predmet su ovog rada. Zajedničko svojstvo električnih pražnjenja je formiranje plazme, tj. jonizovanog gasa koji predstavlja mešavinu ekscitovanih i neekscitovanih molekula, pozitivnih i negativnih jona, slobodnih radikala, elektrona i fotona koje se generišu tokom ekscitacije i jonizacije gasa pod dejstvom samog pražnjenja. Plazma može direktno da se hladi i projektuje na mete ili da se gasi u reakcijama sa vodom. U oba slučaja, visokoreaktivne oksidacione vrste koje se lokalno formiraju mogu da reaguju sa molekulima zagađivača (Moreau et al., 2008).

Jedni od najčešćih organskih zagađivača u vodi su fenoli, hlorfenoli, boje iz tekstilne industrije, pesticidi, farmaceutski otpad, itd.

U ovoj disertaciji ispitana je efikasnost dekolorizacije vodenih rastvora reaktivnih tekstilnih boja Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15 pomoću plazma reaktora koji radi na principu dielektrnog barijernog pražnjenja sa tankim vodenim filmom rastvora koji se tretira (*eng. dielectric barrier discharge with water falling film, DBD*). Reaktor, koji je korišćen u ovom radu, ima koaksijalnu geometriju elektrodnog sistema, i takođe je originalan, jer ima dva sloja dielektrika i prvi put se kao takav koristi za tretman organskih zagađivača u vodi. Sličan reaktor je opisan u radu Kuraice i saradnika (Kuraica et al., 2004). Vodeni film tretiranog rastvora se konstantno obnavlja, tako da reaktor radi po principu protočnog reaktora, a samo pražnjenje se odvija na granici tečnost-gas. U ovako dizajniranim pražnjenjima, radikali se prenose iz plazme u tečnu fazu u kojoj se reakcije sa zagađivačima i odvijaju. Ovo

pražnjenje je u stanju da proizvede O_3 , H_2O_2 , $\cdot OH$ kao i druge aktivne vrste. Pored toga, ovo pražnjenje generiše UV zračenje, kao i jone (OH^- , O_2^- , O^- , O_2^+ , N_2^+ , N^+ , O^+) i elektrone. Propuštanjem dejonizivane vode kroz DBD plazma reaktor, koji radi u atmosferi vazduha na atmosferskom pritisku, i merenjem promene pH vrednosti, provodljivosti i sadržaja NO_2^- , NO_3^- , H_2O_2 , okarakterisan je njegov rad koji je bio od značaja za interpretaciju dobijenih rezultata za dekolizaciju boja.

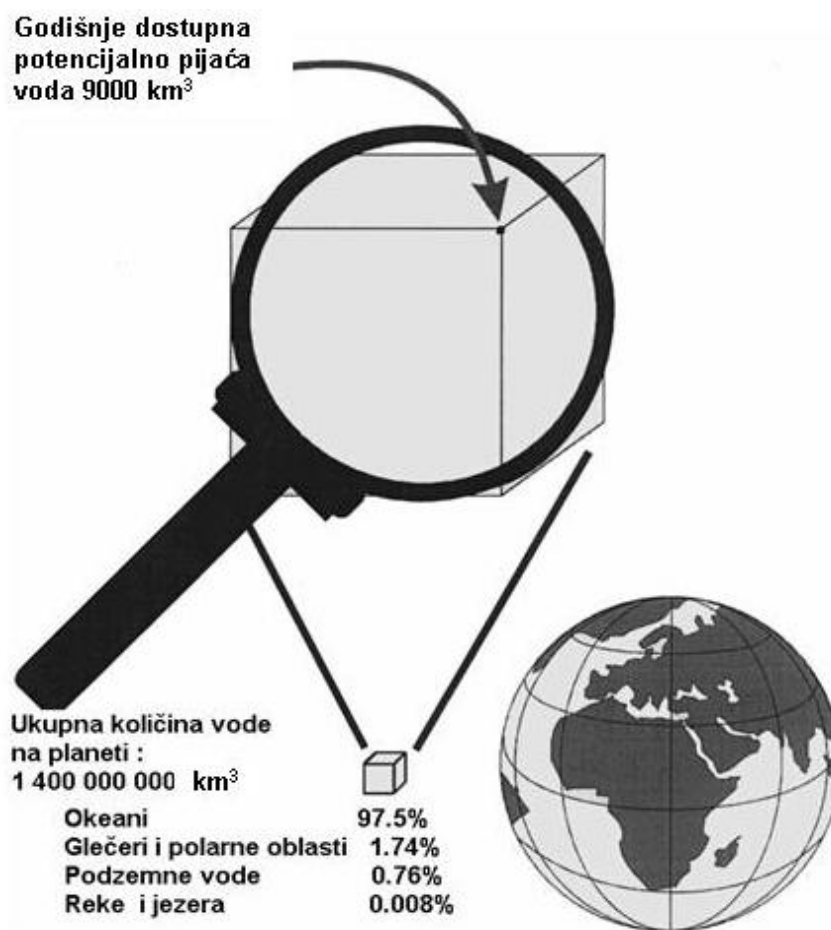
Karakterizacija reaktivnih tekstilnih boja Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15, koje su korišćene u ovom radu, urađena je UV-VIS spektrofotometrijskom analizom. Kvalitet boja Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15 proveren je merenjem sadržaja natrijuma i bakra kao konstitucionih elemenata boja. Takođe, određen je i sadržaj mikroelemenata koji se kao nečistoće nalaze u bojama. Za određivanje metala je korišćena analitička tehnika induktivno kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom, ICP-OES. Određivanje mikroelemenata je bilo od velikog značaja zbog njihovog mogućeg katalitičkog ili ometajućeg (inhibirajućeg) efekta u procesima dekolizacije koji su bili predmet istraživanja u okviru ove disertacije.

Osnovni cilj eksperimentalnog dela rada bio je određivanje uticaja različitih polaznih parametara kao što su početna pH vrednost (9,00; 7,00; 5,00), dodatak homogenih katalizatora (H_2O_2 , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} i Cu^{2+}) i visokih koncentracija neorganskih soli ($NaCl$, Na_2SO_4 i Na_2CO_3), korekcija pH vrednosti kao i vremena stajanja na efikasnost dekolizacije. Početne koncentracije boja u rastvoru su bile 40,0 mg/L. Gustina energije od ~ 45 kJ/L je uvedena u rastvor pri jednom prolasku rastvora kroz reaktor. Uvedena gustina energije u rastvor je povećavana višestrukim prolascima rastvora kroz reaktor. Svaki rastvor je recirkulisan sedam puta što je ekvivalentno unetoj (primenjenoj) gustini energije od 315 kJ/L. Efikasnost dekolizacije (%) je merena UV-VIS spektrofotometrijskom tehnikom i to posle 5 min i 24 h od tretmana plazmom. Takođe, praćena je i promena pH vrednost rastvora i provodljivost.

U drugom delu rada ispitana je efikasnosti dekolizacije i degradacije pri visokim koncentracijama boje Reactive Black 5 (40, 80, 200, 500 i 1000 mg/L). Efikasnost degradacije i mogući putevi degradacije praćeni su merenjem HPK vrednosti, jonskom hromatografijom (IC) i HPLC tehnikom. Pored toga, u okviru ovog rada, značajno je unapređena i optimizovana metoda za merenje HPK vrednosti pomoću kontrolisanog mikrotalasnog tretmana. Polazna toksičnost i toksičnost rastvora boja posle tretmana plazmom, ispitana je pomoću *Artemia salina* test organizama.

2. OPŠTI DEO

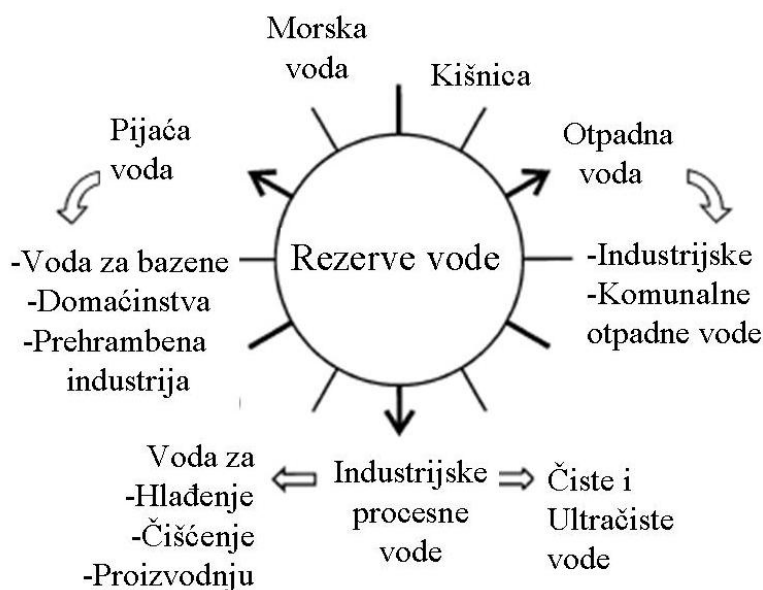
Ukoliko kockom predstavimo ukupnu količinu vode na Zemlji, kao na Slici 1, uključujući vodu u okeanima, jezerima, rekama, polarnim regionima, glečerima, podzemne vode, vode atmosfere i biosfere, samo kockica u uglu predstavlja dostupnu pijaću vodu (Bauer et al., 1999). Iz ovoga se može zaključiti da nedostatak vode može postati opasna pretnja za ljude. Obezbeđivanje kvalitetne vode za piće danas predstavlja, jedan od najvećih problema u svetu, koji privlači pažnju istraživača usled sve veće potrebe za kvalitetnom vodom za piće, kao i zbog sve zagađenijih resursa.



Slika 1. Ilustracija prirodnih izvora vode (Bauer et al., 1999)

2.1 Opis vodenih sistema

Vode se prema svom poretku klasifikuju na različite tipove i to na površinske, podzemne, kišnicu ili otpadnu vodu, ili prema svojoj industrijskoj nameni kao voda za piće, voda za specijalnu upotrebu koja ima kvalitet pijaće vode (domaćinstva, prehrambena i farmaceutska industrija), procesne vode i čista i ultra čista voda za posebne namene (Slika 2).



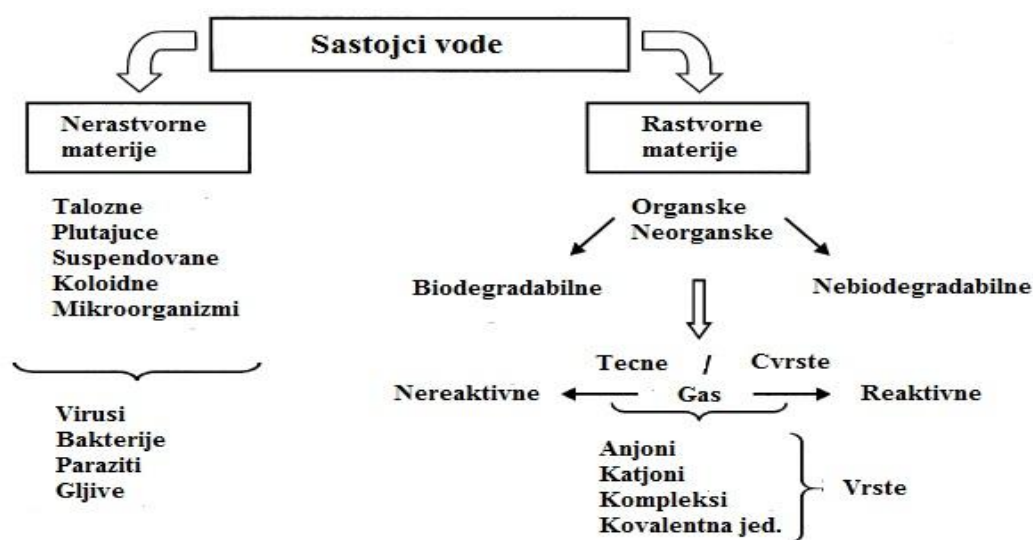
Slika 2. Vode koja se upotrebljavaju - glavni segmenti

Otpadne vode mogu poticati iz industrije ili iz domaćinstva. Često je potreban poseban tretman otpadne vode pre ispuštanja u prirodne vode kao što su reke, jezera ili okeani. Međutim, industrijski efluenti se često moraju specijalno tretirati pre ispuštanja u prirodne recipijente i kanalizacionu mrežu. Ovi tretmani su neophodni zbog složene prirode industrijskih zagađivača vode (npr. boje, lekovi, neorganske i organske hemikalije, itd.).

2.1.1 Klasifikacija konstituenata vode

U cilju definisanja kriterijuma za kvalitet voda, mora biti poznata priroda mogućih konstituenata vode (Slika 3). Konstituenti vode se mogu podeliti na rastvorne i nerastvorne

materije. Nerastvorna materija se obično sastoji od precipitujućih komponenti, kao što su ostaci zemljišta, čvrst otpad hrane, a od plutajućih komponenti kao što su biljni ostaci, ulje, masti i pene, kao i suspendovane materije ili koloidni materijali, kao što su minerali glina (vanLoon, Duffy, 2000). Pored toga, mnoge vrste mikroorganizama nalaze se u prirodnim i otpadnim vodama, kao što su fitoplankton, zooplankton i virusi, bakterije, paraziti i gljivice. Jednoćelijski organizmi, alge koje sadrže hlorofili i proste životinje (protozoe) su oblici života koji su široko rasprostranjeni u vodi i zemljištu.

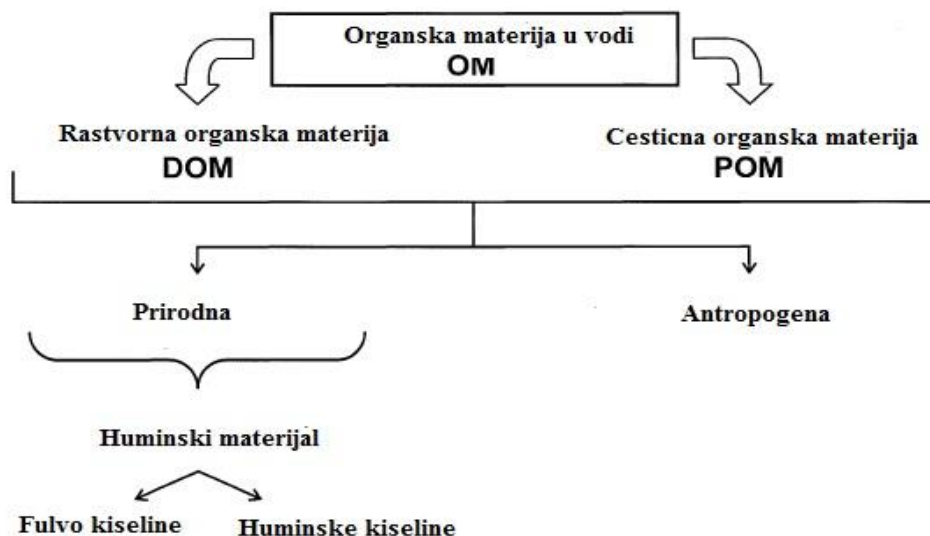


Slika 3. Klasifikacija konstituenata vode

Sa druge strane, rastvorna materija se sastoji od organskih i neorganskih supstanci koje su biološki ili biorazgradive ili nebiorazgradive (nebiodegradabilne). Rastvori tečnosti, čvrstih materija i gasova mogu da produkuju anjone i katjone u procesu disocijacije, metal-jon komplekse ili solvatisane kovalentne vrste. Nekoliko gasova, koji su od značaja za životnu sredinu, kao što su amonijak (NH_3), vodonik-sulfid (H_2S), sumpordioksid (SO_2), azot-dioksid (NO_2) ili ugljen-dioksid (CO_2), reaguju sa vodom pri čemu formiraju ravnotežu sa odgovarajućim Brönsted-ovim kiselinama i bazama. Takve reakcije izuzetno zavise od pH vrednosti. Mnogi gasovi, kao što su radon, azot, kiseonik i ozon ne reaguju sa samom vodom.

Za bolje razumevanje odnosa između različitih tipova organskih konstituenata vode, organska materija (OM, eng. *organic matter*) je podeljena na rastvornu organsku (DOM,

eng. *dissolved organic matter*) i čestičnu organsku (POM, eng. *particulate organic matter*) materiju, koja može imati prirodno ili antropogeno poreklo (Slika 4).



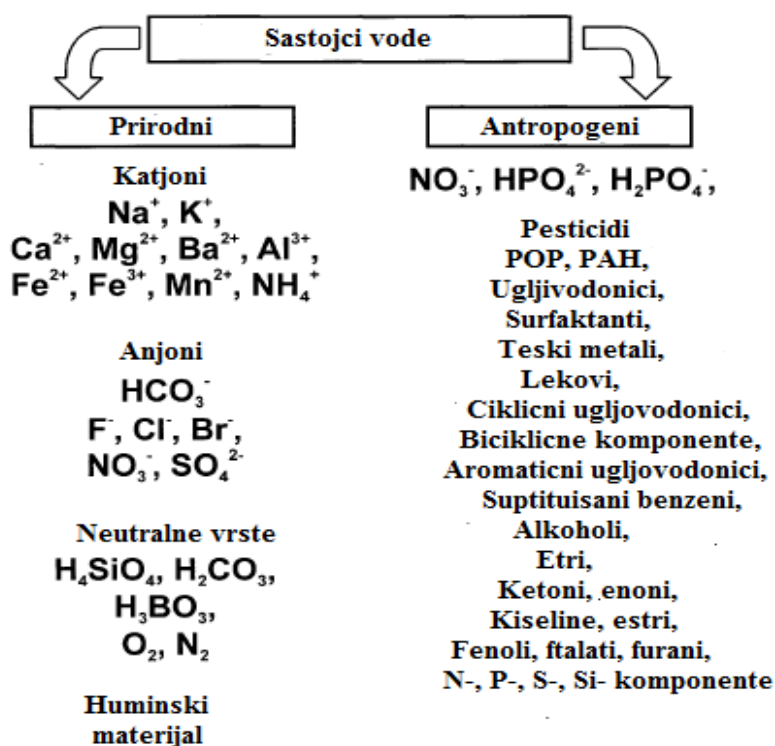
Slika 4. Klasifikacija organske materije (OM) u vodi

Oksidacija DOM pomoću ozona ili H_2O_2 -UV tretmana znatno poboljšava biorazgradivost, olakšavajući naknadne procese u prečišćavanju vode (Win et al., 2000).

Prirodna organska materija (NOM, eng. *natural organic matter*) u vodi potiče od biljnih ostataka ili ostataka mikroorganizama, ili je proizvedena *in situ* u vodi tokom životnih ciklusa različitih organizama i različitih puteva raspadanja. Huminske materije (HM, eng. *humic material*) su pronađene u površinskoj vodi i njihova koncentracija obično iznosi oko 50% rastvorne organske materije. Huminska materija se sastoji od frakcije fulvo kiselina (FA) koje su rastvorljive u vodi na svim pH vrednostima i imaju srednju molarnu masu od 500 do 2000 g/mol. Nasuprot tome, frakcija huminskih kiselina (HA) je rastvorljiva samo u alkalnoj sredini. Huminske kiseline imaju prosečnu molarnu masu od 2000 do 5000 g/mol i veću. Sastav i struktura huminskih materija ili huminskih supstanci (HS, eng. *humic substances*) je veoma složena i stalno se istražuje. Huminska materija se sastoji od makromolekula heterogene strukture sa mnogo različitih funkcionalnih grupa koje su identifikovane pomoću UV/VIS, IR i NMR spektroskopije (vanLoon, Duffy, 2000; Abbt-Braun, 1993). Kompleksan sastav huminskih materija i njihove nejasne hemijske i biohemijske reakcije su odgovorni za tešku analitičku karakterizaciju ovog materijala. Huminske supstance su otporne na mikrobiološku oksidaciju i one predstavljaju važne UV/VIS apsorbujuće strukture u vodenim sistemima. Dakle, one mogu da učestvuju u

raznim fotohemijskim reakcijama pod dejstvom solarnog zračenja. Pošto su prisutne u skoro svim vodenim sistemima, odgovorne su za mnoge interakcije tokom procesa tretmana vode (Hesse et al., 1999). Pored toga, one su odgovorne za formiranje dezinfekcionih nusproizvoda tokom hlorisanja pijaće vode (Richardson, 1998).

Na Slici 5 prikazana su brojna i različita neorganska i organska jedinjenja koja mogu biti prisutna u vodi. U stvari, sastav uzorka vode veoma zavisi od njegovog porekla. Raspon različitih hemikalija, koje mogu biti prisutne u vodi, se kreće od prirodnih katjonskih, anjonskih i neutralnih vrsta do antropogenih supstanci kao što su lekovi koji se koriste u humanoj i veterinarskoj medicini, surfaktanti, ostaci pesticida i dr.



Slika 5. Prirodne i antropogene hemikalije koje se mogu identifikovati u vodi

Ozbiljan problem za proizvodnju vode za piće predstavlja zagađenje podzemnih voda organskim jedinjenjima. Najvažniji izvori organskog i neorganskog zagađenja podzemnih voda su deponije za odlaganje opasnog otpada i industrijske otpadne vode.

2.1.2 Kvalitet vode – analitički parametri

Kompleksnost između hemije vode i raznovrsnosti njenih konstituenata rezultuje potrebom za postojanje kriterijuma za kvalitet vode koji je zasnovan na odnosu između koncentracije zagađivača, zaštite životne sredine i ljudskog zdravlja. Na primer, Agencija za zaštitu životne sredine (EPA, *Environmental Protection Agency*) je 1999. godine (EPA, 1999) navela 157 prioriternih polutanata sa maksimalno dozvoljenim koncentracijama u površinskim vodama i to u skladu sa najnovijim naučnim informacijama.

Sa hemijske tačke gledišta, kriterijum za kvalitet vode uključuje hemijska, fizička i biološka ili mikrobiološka svojstva. Mnogi od ovih parametara su važni, posebno za proizvodnju i distribuciju pijaće vode. Osim toga, nekoliko parametara vode ima suštinsku važnost za optimalan rad AOP-a (eng. *advanced oxidation process*) i AOT-a (eng. *advanced oxidation technology*). Na primer, pH vrednost, tvrdoća i apsorbanca imaju važnu ulogu u fotohemijskim procesima tretmana vode. Visoke koncentracije rastvorenog molekuskog kiseonika obično poboljšavaju foto-iniciranu oksidativnu degradaciju organskih zagađivača vode, dok rastvoreni ugljen-dioksid reaguje sa vodom i proizvodi karbonatne vrste HCO_3^- i CO_3^{2-} , koje se ponašaju kao efikasni hvatači (eng. *scavengers*) hidroksilnih radikala.

Najvažniji analitički parametri za opis kvaliteta vode i još neki parametri koji su značajni, prikazani su u Tabeli 1.

Za karakterizaciju realnih otpadnih voda, parametri kao što su hemijska i biološka potrošnja kiseonika (HPK i BPK) i ukupni organski ugljenik (TOC, eng. *total organic carbon*) su od posebnog interesa jer su u vezi sa organskim opterećenjem vode. Određivanja HPK i BPK vrednosti su vrlo osetljiva na preostale tragove vodonik-peroksida koji se koristi, na primer, u H_2O_2 baziranim AOP-ima. Dakle, u uzorku vode, H_2O_2 mora biti efikasno uništen pre HPK i BPK analize. Za uništavanje H_2O_2 u vodi zgodna i jednostavna metoda je primena enzima katalaze. Za razliku od dobro poznatih neorganskih jedinjenja koja razgrađuju H_2O_2 (npr. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Na_2SO_3 , NaOCl), goveđa katalaza u malim koncentracijama od 0,2 mg/L može efikasno da uništi H_2O_2 koji je prisutan u koncentraciji od čak 145 mg/L za manje od 10 minuta (Liu et al., 2001).

Tabela 1. Važni analitički parametri za karakterizaciju zagađenja vode

Analitički parametar	Engleski naziv	Skraćenica
Globalni parametri	<i>Global parameters</i>	
Biološka potrošnja kiseonika	<i>Biological oxygen demand</i>	BOD
Hemijska potrošnja kiseonika	<i>Chemical oxygen demand</i>	COD
Rastvorni organski ugljenik	<i>Dissolved organic carbon</i>	DOC
Neisparljivi organski ugljenik	<i>Nonpurgeable organic carbon</i>	NPOC
Suspendovani organski ugljenik (Čestični organski ugljenik)	<i>Suspended organic carbon (or particulate organic carbon)</i>	SOC (POC)
Suspendovane čestice	<i>Suspended solids</i>	SS
Ukupni ugljenik	<i>Total carbon</i>	TC
Ukupni neorganski ugljenik	<i>Total inorganic carbon</i>	TIC
Ukupni organski ugljenik	<i>Total organic carbon</i>	TOC
Ukupne čestice	<i>Total solids</i>	TS
Ukupne suspendovane čestice	<i>Total suspended solids</i>	TSS
Isparljivi organski ugljenik	<i>Volatile organic carbon (or purgeable organic carbon)</i>	VOC (POC)
Grupni parametri	<i>Group parameters</i>	
Adsorptivni organski halogen	<i>Adsorbable organic halogen</i>	AOX
Rastvorni neorganski azot	<i>Dissolved inorganic nitrogen</i>	DIN
Rastvoreni azot	<i>Dissolved nitrogen</i>	DN
Rastvoreni organski azot	<i>Dissolved organic nitrogen</i>	DON
Ekstraktabilni organski halogen	<i>Extractable organic halogen</i>	EOX
Isparljivi organski halogen	<i>Purgeable organic halogen</i>	POX
Ukupni azot	<i>Total nitrogen</i>	TN
Ukupni organski halogen	<i>Total organic halogen</i>	TOX
Ukupni fosfor	<i>Total phosphorus</i>	TP
Isparljivi organski halogen	<i>Volatile organic halogen</i>	VOX
Specifični parametri	<i>Specific parameters</i>	
Hlorovani ugljovodonici	<i>Chlorinated hydrocarbons</i>	CHC
Rastvoreni kiseonik	<i>Dissolved oxygen</i>	DO
Huminske supstance	<i>Humic substances</i>	HS
Ugljovodonici	<i>Hydrocarbons</i>	HC
Fenolni indeks	<i>Phenol index</i>	-
Policiklični aromatični ugljovodonici	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i>	PAH
Polihlorovani bifenili	<i>Polychlorinated biphenyls</i>	PCB
Polihlorovani dibenzofurani	<i>Polychlorinated dibenzofurans</i>	PCDF
Polihlorovani dibenzo- <i>p</i> -dioksini	<i>Polychlorinated dibenzo-<i>p</i>-dioxins</i>	PCDD
Polihlorovani fenoli	<i>Polychlorinated phenols</i>	PCP

Tabela 1. nastavak

Analitički parametar	Engleski naziv	Skraćenica
Bakteriologija	<i>Bacteriology</i>	
Jedinice koje mogu da formiraju kolonije	<i>Colony forming units</i>	CFU
Toksičnost	<i>Toxicity</i>	
Efektivna koncentracija	<i>Effective concentration</i>	EC ₅₀
Letalna koncentracija	<i>Lethal concentration</i>	LC ₅₀
Letalna doza	<i>Lethal Dose</i>	LD ₅₀

TOC je najrelevantniji parametar za ukupno određivanje organskih materija u vodi i u otpadnim vodama. Definiše se kao zbir svih organski vezanih ugljenikovih atoma u rastvornim i nerastvornim organskim jedinjenjima koja su prisutna u uzorku vode. TOC u uzorku vode čine DOC (rastvorni organski ugljenik; eng. *dissolved organic carbon*), VOC (isparljivi organski ugljenik; eng. *volatile organic carbon*; ponekad se naziva POC (eng. *purgeable organic carbon*)), SOC (eng. *suspended organic carbon*; ponekad se naziva POC (eng. *particulate organic carbon*) i NPOC (eng. *nonpurgeable organic carbon*). DOC (eng. *dissolved organic carbon*) se definiše kao deo sadržaja koji prolazi kroz filter koji ima prečnik pora od 0,45 µm. Smanjenje DOC prouzrokuje mineralizacija organskog sadržaja u vodi od strane hemijskih i biohemijskih procesa. Zbog toga, ovaj parametar je najpogodniji za kvantifikaciju uklanjanja zagađivača iz otpadnih voda. Slično tome, SOC je deo TOC koji je zadržan tokom filtracije (Vogel et al., 2000).

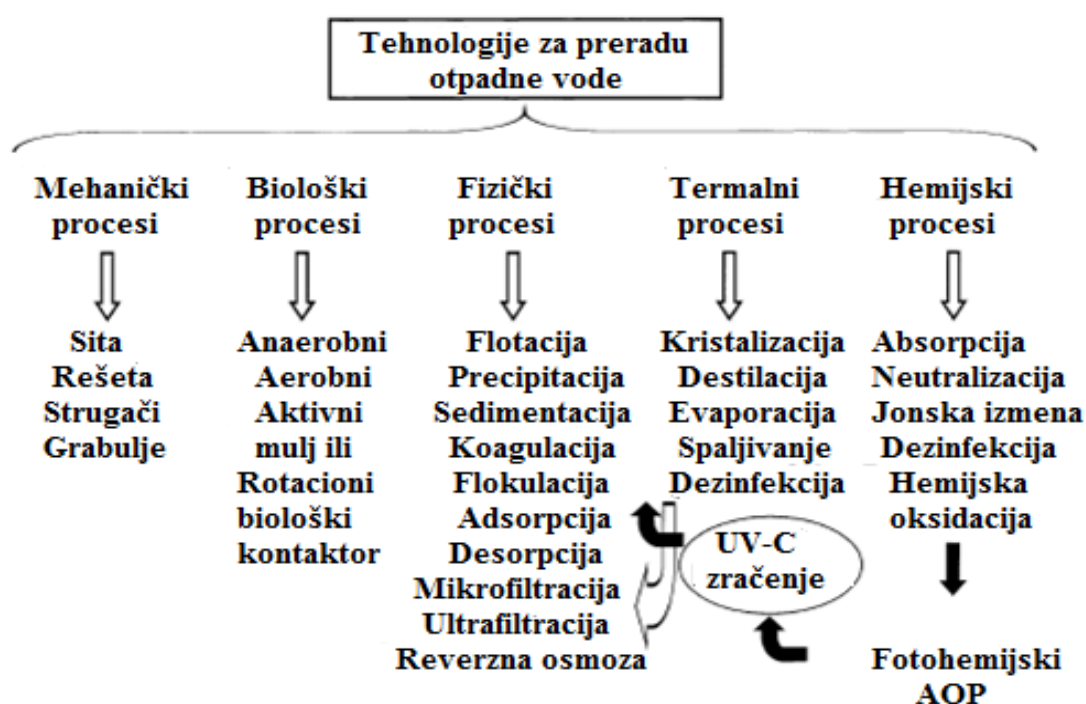
Jedna od najvažnijih kvalitativnih karakteristika unapređenih oksidacionih procesa je njihova sposobnost da smanje toksičnost industrijskih otpadnih voda i da poboljšaju njihovu biodegradabilnost.

2.1.3 Voda i tehnologije za prečišćavanje otpadnih voda

Voda se, na osnovu različitih primena i upotrebe, a imajući u vidu različite izvore vode ili otpadne vode sa heterogenim hemijskim i biološkim sastavom, tretira tehnologijama koje su veoma raznovrsne. Mnogi opisi savremenih procesa tretmana vode mogu se naći u standardnoj tehnološkoj referentnoj knjizi kao što je Ullmann's

(Ullmann's, 1996; Kemer, 2005). U svojoj studiji, Rott i Minke (Rott and Minke, 1999) su predstavili kratak pregled za tretman otpadnih voda i strategiju za reciklažu vode u tekstilnoj industriji.

Najvažnije tehnologije za preradu vode sumirane su na Slici 6. U zavisnosti od izvora i kvaliteta vode mogu se primeniti bilo mehanički, biološki, fizički, termički ili hemijski procesi ili njihove kombinacije. Na primer, fotohemijski AOP-i zavise uglavnom od hemijskih procesa, jer postojeće tehnološke verzije remedijacije otpadnih voda fotohemijskim procesima zavise od dodatka pomoćnih oksidanasa kao što je vodonik-peroksid, ozon ili specijalni katalizatori kao što je titan-dioksid.



Slika 6. Pregled najčešćih tehnologija za tretman otpadnih voda

2.1.3.1 Pijaća voda

Pijaća voda pre svega mora odgovarati fizičkim, biološkim i hemijskim standardima. Ona treba da je bistra, bezbojna, bez mirisa, ukusna i ne suviše tvrda, i što je najvažnije, treba da je zdrava i higijenski ispravna.

Skoro sve prirodne vode sadrže veliku količinu bakterija. Međutim, voda koja se upotrebljava za pripremu pijaće vode ne bi trebalo da sadrži više od 100 klica/ml. Nakon dezinfekcije, taj sadržaj ne bi trebalo da prelazi 10 klica/ml. Mutnoća i obojenost vode su indikacija njene higijenske neispravnosti i nepogodnosti za piće. Takođe, pijaća voda bi

trebalo da sadrži soli i to na prvom mestu kalcijum-bikarbonat i natrijum-hlorid u maloj količini, da bi bila ukusna za piće. Neprijatan ukus može poticati od visoke koncentracije magnezijumovih soli ili soli gvožđa, kao i od hlora u prisustvu fenolnih, a i nekih nefenolnih jedinjenja i od nekih vrsta algi. Pijaća voda ne sme da sadrži organske primese, jer je u tom slučaju pogodna za razvitak bakterija. Ona naročito ne sme da sadrži organske supstance animalnog porekla, žive patogene organizme i parazite, kao i neke otrovne i štetne supstance.

U prirodi se retko može naći voda u većim količinama koja ispunjava sve ove uslove. Za piće se prvenstveno upotrebljava podzemna voda koja ima skoro uvek konstantnu (nižu) temperaturu, te je prijatna za piće, a najčešće je i ukusna. Podzemna voda može biti prilično tvrda i obično je nema dovoljno, tako da se u većim gradovima meša sa rečnom vodom. Međutim, ni podzemna ni površinska voda se ne mogu upotrebiti direktno u domaćinstvu i industriji, dok se prethodno na neki način ne obrade (Vitorović, 1973).

Priprema pijaće vode

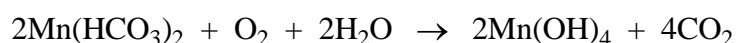
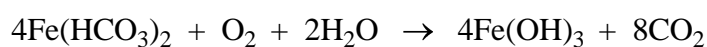
Prema primesama koje treba odstraniti i vrsti vode, primenjuju se različiti postupci za prečišćavanje. Neki gasovi, a i primese koje se mogu oksidovati i staložiti, udaljavaju se aeracijom i ceđenjem. Suspendovane primese, uključujući i bakterije i koloidne primese, odstranjuju se bistrenjem-koagulacijom, taloženjem i ceđenjem, a ostatak mikroorganizama uništava se dezinfekcijom.

Aeracija

Zbog većeg sadržaja gasova i soli, podzemna voda može da nagriza cevi. Sa druge strane, soli gvožđa i mangana se oksiduju i talože, pa zapušuju cevi, a oslobođeni ugljen-dioksid nagriza cevi.

Za tu svrhu je najčešće dovoljno provetravanje vode. Provetravanje se postiže rasprskavanjem vode ili prevođenjem vode preko naročitih prepreka, a može se i produvavati vazduh. Tada se dešavaju sledeći procesi:

1) Oksiduje se Fe^{2+} u Fe^{3+} i Mn^{2+} u Mn^{4+} i talože se nerastvorni hidroksidi :



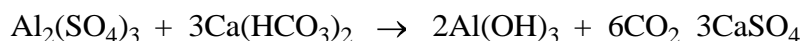
2) Isteruje se najveći deo slobodnog ugljen-dioksida, a povećava se sadržaj kiseonika, što doprinosi poboljšanju kvaliteta vode.

3) Isteruje se vodonik-sulfid koji je vrlo često prisutan u podzemnim vodama gde nastaje kao rezultat delovanja anaerobnih bakterija

Prečišćavanje vode bistrenjem i ceđenjem

Suspendovane primese vode, kao grubo ili fino dispergovan mulj neorganskog ili organskog sastava, delovi biljaka, pesak i druge primese, moraju se potpuno odstraniti. Za ovu svrhu se koriste brza i spora peščana cedila. Da se peščana cedila ne bi zapušila, voda se pre toga mora osloboditi većeg dela suspendovanog materijala. Voda se najpre šalje u prostrani bazen u kome se pri stajanju talože grublje čestice. Ovo taloženje je sporo, za bistrenje mogu da se upotrebe koagulanti, da bi se proces ubrzao. Prethodnim taloženjem se odstrani oko 90% suspendovanog materijala. Zatim se voda pušta na cedilo. Na površini peska se brzo stvara skrama, koja se mora odstranjivati kako se cedilo ne bi zapušilo. Peščana cedila dobro odvajaju koloidne primese i imaju dobro baktericidno dejstvo, ali imaju malu brzinu ceđenja, pa moraju biti velikih dimenzija.

Osnovna razlika između brzih i sporih peščanih cedila je u načinu predhodne pripreme vode za ceđenje. Za brza cedila voda se mnogo potpunije priprema: ona se bistri koagulacijom (flokulacijom), čime se efikasnost predhodnog čišćenja povećava, a potrebno vreme skraćuje. Koagulacija se postiže tako što se vodi doda mala količina nekog sredstva koje će, reagujući sa primesama vode ili sa dopunskim reagensima, davati pahuljičast i voluminozan talog koji okluduje i adsorbuje suspendovane primese i bakterije, i taloži ih potpunije i brže. Za ovu svrhu univerzalno sredstvo je aluminijum-sulfat, koji reaguje prema jednačini :



Karbonatna tvrdoća vode je često dovoljna da bi se sa dodatim sulfatom staložio hidroksid. Ako to nije slučaj, pH vrednost vode se koriguje dodatkom natrijum-karbonata ili krečnog mleka (5,5-7). Deo aluminijum-hidroksida je u koloidnom obliku tako da njegove koloidne čestice koje su pozitivno naelektrisane talože koloidne sastojke iz vode koji su negativno naelektrisani. Kao sredstvo za koagulaciju može se koristiti i feri-hlorid ili natrijum-aluminat.

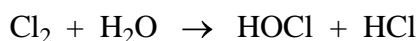
Flokulacijom i dekantovanjem iz vode se odstranjuje najveći deo suspendovanih primesa. Odstranjuju se i fino dispergovane primese koje se ceđenjem ne bi mogle u

potpunosti odstraniti. Ovom operacijom udaljava se i veliki deo organskih primesa, pa čak i bakterija. Nakon flokulacije voda se dalje prečišćava u peščanim filterima, a zatim se pristupa dezinfekciji.

Dezinfekcija pijaće vode

Za pijaću vodu najbitnije je da bude higijenski ispravna. Zbog toga se pijaća voda nakon ceđenja, iako su na ovaj način udaljene praktično sve suspendovane primese, uključujući i najveći deo mikroskopskih organizama i bakterija, mora dezinfikovati. Dezinfekcijom se takođe popravljaju ukus i miris vode, a oksiduje se eventualno zaostala organska supstanca.

Danas se najčešće za dezinfekciju koristi gasoviti hlor, ali se koriste i natrijum-hipohlorit i hlor-dioksid, zatim hloramini i organska hlorna jedinjenja. Gasoviti hlor sa vodom daje hipohlorastu kiselinu, jako oksidaciono sredstvo, a ona se razlaže i daje nascentni kiseonik, koji uništava bakterije.



Pored hlornih jedinjenja, dosta se primenjuje i ozon. Ozon je dobro baktericidno sredstvo, deluje brzo i efikasno, a voda ostaje bez mirisa, boje i neprijatnog ukusa, jer je u pitanju jako oksidaciono sredstvo. Ipak, ozon se upotrebljava u manjoj meri zbog skupih instalacija za njegovu proizvodnju.

Prednosti primene ozona:

- 1) zbog velike oksidacione moći, oksiduje veliki broj organskih jedinjenja i istovremeno poboljšava organoleptička svojstva vode
- 2) ozon može da poboljša proces pripreme vode za piće i smanji stepen mutnoće
- 3) deluje brzo i efikasno u širokom opsegu pH i temperature i spada u najefikasnija dezinfekciona sredstva
- 4) oksiduje gvožđe, mangan i sulfide
- 5) u odsustvu bromida ne formiraju se halogen-supstituisani dezinfekciono nus-produkti
- 6) višak ozona iz vode uklanja se lako, jer se on veoma brzo razlaže do kiseonika, za razliku od viška hlora koji ostaje u vodi i daje joj neprijatan ukus i miris.

Sa druge strane, usled njegove nestabilnosti i relativno male rastvorljivosti u vodi postoje izvesni *nedostaci primene ozona*:

- 1) početna cena za postrojenje za ozonozaciju je visoka
- 2) generisanje ozona zahteva visoku potrošnju električne energije i ozon se mora generisati na mestu primene
- 3) produkcija ozona u generatorima je obično niska, pa je i koncentracija ozona mala
- 4) jako je korozivan i toksičan
- 5) nema produženo dejstvo, poput hlora, pa postoji mogućnost razvoja mikroorganizama u distribucionoj mreži (Camel, Bermond, 1998; Nikolić, Antonijević, 2006).

2.1.3.2 Otpadne vode

Pod otpadnom (zagađenom) vodom u širem smislu podrazumeva se svaka voda koja je upotrebljena u bilo koju svrhu. Ona je prema tome, u zavisnosti za koju je svrhu korišćena, promenila svoja svojstva u fizičkom, hemijskom ili biološkom smislu u većem ili manjem stepenu.

Zagađene vode se uglavnom kategorišu u dve vrste:

1. zagađene vode iz gradova (kanalizacioni sadržaji)
2. industrijske zagađene vode koje se dalje mogu razlikovati kao zagađene vode sa pretežno neorganskim ili sa pretežno organskim primesama.

2.1.3.2.1 Hlorfenoli i fenoli kao zagađivači vode

Hlorfenoli spadaju u grupu primarnih zagađivača, jer je većina toksična i za ljude i za životinje, teško su biorazgradljivi i njihovo uklanjanje nije jednostavno. Važni su intermedijeri u sintezi pesticida, herbicida, fungicida, insekticida, polimera, lepkova, eksploziva i boja. Takođe, zbog svog antibakterijskog dejstva koriste se za dezinfekciju, a mogu nastati i u procesu hlorisanja pijaće vode, tako da se veoma često javljaju u otpadnim vodama, kao i u podzemnim i površinskim vodama u prirodi. Fenoli nastaju kao nus-proizvodi u mnogim industrijskim procesima kao što su prerada nafte, proizvodnja papira i štavljenje kože i industrija sapuna. Osim toga, fenolna jedinjenja se, takođe, formiraju

tokom prirodnog raspadanja huminskih materija, tanina i lignina i fotolitičkih i metaboličkih razgradnji herbicida i insekticida. Zbog njihove toksičnosti i perzistentnosti u životnoj sredini, fenoli, hlorfenoli i nitrofenoli se smatraju kao prioritetni zagađivači u životnoj sredini. Mnoga fenolna jedinjenja su toksična za živa bića, lako prodiru kroz prirodne membrane, izazivaju širok spektar genotoksičnih, mutagenih i hepatotoksičnih efekata, a takođe modulišu biokatalitičke reakcije u procesu disanja i fotosinteze.

Hlorfenoli poseduju sposobnost bioakumulacije u organizmu, koja se povećava sa stepenom supstitucije. Orto-supstituisani hlorfenoli su manje toksični nego što je to slučaj sa meta- i para- supstituisanim derivatima. Pokazuju mutageni efekat jer izazivaju inhibiciju sinteze DNK u ćelijama, rasplitanje DNK heliksa, genske mutacije, kao i hromozomske aberacije. Prisustvo hlorfenola u organizmu izaziva histopatološke promene ćelija jetre i timusa, smanjuje broj krvnih zrnaca i ima efekta na imuni i nervni sistem. Hlorovani fenoli mogu izazvati i konformacione promene hormona rasta kod ljudi. Takođe je primećeno da prisustvo hlorfenola izaziva neoplazmatične promene limfnog sistema. Iz ovih razloga, degradacija hlorfenola u industrijskim otpadnim vodama i u vodama za piće od izuzetnog je značaja.

Uobičajene tehnike za prečišćavanje vode: koagulacija, adsorpcija na aktivnom uglju, reverzna osmoza, ultrafiltracija i druge, su uglavnom nedestruktivne za hlorfenole i kasniji tretman adsorbenasa i otpadnih materijala je neophodan i skup. Unapređeni oksidacioni postupci (AOP) su jedna od alternativa i mogu izazvati potpunu degradaciju do CO₂ ili do biorazgradljivih i manje toksičnih intermedijera. Ovaj proces podrazumeva stvaranje i kasniju reakciju radikala, uglavnom hidroksilnih radikala, koji predstavljaju najjače oksidaciono sredstvo posle fluora (Pera-Titus et al., 2004)

2.1.3.2.2 Boje kao zagađivači vode

Tačan iznos sintetičkih organskih boja proizvedenih u svetu je nepoznat, mada na osnovu finansijskih izveštaja procenjuje se njihov kontinualni porast na svetskom tržištu do oko 11 milijardi \$ US u 2008. godini, a što je preko 7×10^5 tona godišnje. Veliki dijapazon ovih jedinjenja intenzivno se koristi od malih manufaktura do savremenih tehnologija koje uključuju različite grane tekstilne industrije, industrije štavljenja kože, proizvodnje papira, proizvodnje plastičnih masa, prehrambene tehnologije, istraživanja u poljoprivredi, fotoelektrohemijskih ćelija, bojenja kose. Sintetičke boje se, takođe, koriste

u kontroli efikasnosti prečišćavanja otpadnih voda i za određivanje specifične površine aktivnog mulja, za praćenje podzemnih voda, itd.

Molekuli boje sadrže nezasićene atomske grupe (konjugovan sistem) koje imaju svojstvo da selektivno apsorbuju svetlosne zrake vidljivog dela spektra. Te nezasićene grupe izazivaju pojavu obojenosti i nazivaju se hromoforne grupe, a naziv jedinjenja koje ih sadrži je hromogen. Veliki broj hromogena nema odgovarajući afinitet prema materijalu, pa se uvode auksohromne grupe i na taj način boja može da se zadrži na materijalu. Detaljniji opis strukture i svojstava boja dat je u Poglavlju 2.4

Značajne količine sintetičkih boja ispuštaju se u životnu sredinu u vidu industrijskih otpadnih voda. Realna je procena da se javlja gubitak od 1-2 % u proizvodnji i 1-10 % pri upotrebi boja. Za reaktivne boje u tekstilnoj industriji, njihov gubitak može biti oko 4%. Proces bojenja ima za posledicu nastajanje zabrinjavajuće velikih količina obojenih otpadnih voda. Prisustvo ovih zagađujućih supstanci u vodama može da promeni njihov izgled, na primer, 1 mg/L boje verovatno će izazvati vidljivu kolorizaciju vode i menjati njenu prozračnost. Zbog velike proizvodnje i masovne primene, sintetičke boje mogu da izazovu značajna estetska zagađenja i ozbiljne zdravstvene faktore rizika. Zbog strogih ograničenja u pogledu sadržaja organske supstance u industrijskim efluentima, neophodno je eliminisati boje iz otpadnih voda pre njihovog ispuštanja u životnu sredinu.

Boje obično pokazuju visoku stabilnost prema dejstvu sunčeve svetlosti, prema dejstvu mikroorganizama i prema temperaturi. Velika većina ovih jedinjenja nije razgrađiva u konvencionalnim postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda. Istraživanja moćnih i praktičnih tretmana za dekolizaciju i degradaciju obojenih otpadnih voda u cilju otklanjanja njihovog negativnog uticaja na životnu sredinu, intenzivna su u poslednje dve decenije.

Otpadne vode tekstilne industrije sadrže velike količine suspendovanih materija (tekstilnih vlakana), ali i slabo biodegradabilnih supstanci kao što su boje, aditivi, detergentski, kiseline, baze, soli. Zbog prisustva različitih količina kiselina i baza, njihove pH vrednosti jako fluktuiraju. Neke vode tekstilne industrije sadrže i značajnu količinu teških metala i drugih elemenata kao što su Cu, Cd, Cr, Co, Zn, Pb, Ni, Hg i drugi, čiji su izvor najčešće same boje, što predstavlja dodatni problem sa stanovišta životne sredine. Teški metali upotrebljavaju se u tekstilnoj industriji kao oksidansi, boje ili kao sredstva za poboljšanje svojstava postojanosti.

Obojenost vode, pored toga što uzrokuje otežanu transparentiju sunčeve svetlosti kroz samu vodu, otežava i apsorpciju atmosferskih gasova (CO_2 i O_2). U ovakvim uslovima, proces fotosinteze u vodenoj sredini je praktično onemogućen, što u velikoj meri utiče na biološku aktivnost vodenih organizama. Sa druge strane, sav dostupan kiseonik se troši na proces degradacione oksidacije prisutnih organskih supstanci, pa ovakva sredina vrlo brzo postaje anaerobna.

Mnoge od ovih boja su visoko toksične i predstavljaju ozbiljnu opasnost za vodene organizme. Azo boje predstavljaju najtoksičniji tip tekstilnih boja. Međutim, u svim komercijalnim bojama prisutne su nečistoće, kao što su aromatični amini iz kojih su boje nastale. Aromatični amini mogu dospeti u boje i tokom skladištenja, procesima fotodegradacije azo boja. Izloženost aromatičnim aminima može prouzrokovati methemoglobinemiju. Amini oksiduju gvožđe(II) u hemoglobinu u gvožđe(III), i taj oblik hemoglobina ne može da prenosi kiseonik. Mnoge komercijalne boje, zbog prisustva aromatičnih amina, pokazuju mutagenu aktivnost. Aromatični amini, koji imaju dva ili više konjugovanih aromatičnih prstenova, imaju visok kancerogeni potencijal. Zato se postepeno uvode ograničenja i zabrane upotrebe pojedinih azo boja.

Tipične karakteristike tekstilnih industrijskih otpadnih voda prikazane su u Tabeli 2.

Tabela 2. Karakteristike kompozitne otpadne vode iz tekstilne industrije
(Al-Kdasi et al., 2004)

Parametar	Vrednost
pH	7,0– 9,0
Biološka potrošnja kiseonika, BPK, (mg/L)	80 – 6,000
Hemijska potrošnja kiseonika, HPK, (mg/L)	150 – 12000
Ukupna suspendovana materija (mg/L)	15 – 8000
Ukupna rastvorena materija (mg/L)	2900 -3100
Hloridi (mg/L)	1000 – 1600
Ukupni azot po Klejdlu (mg/L)	70 – 80
Boja (Pt-Co)	50-2500

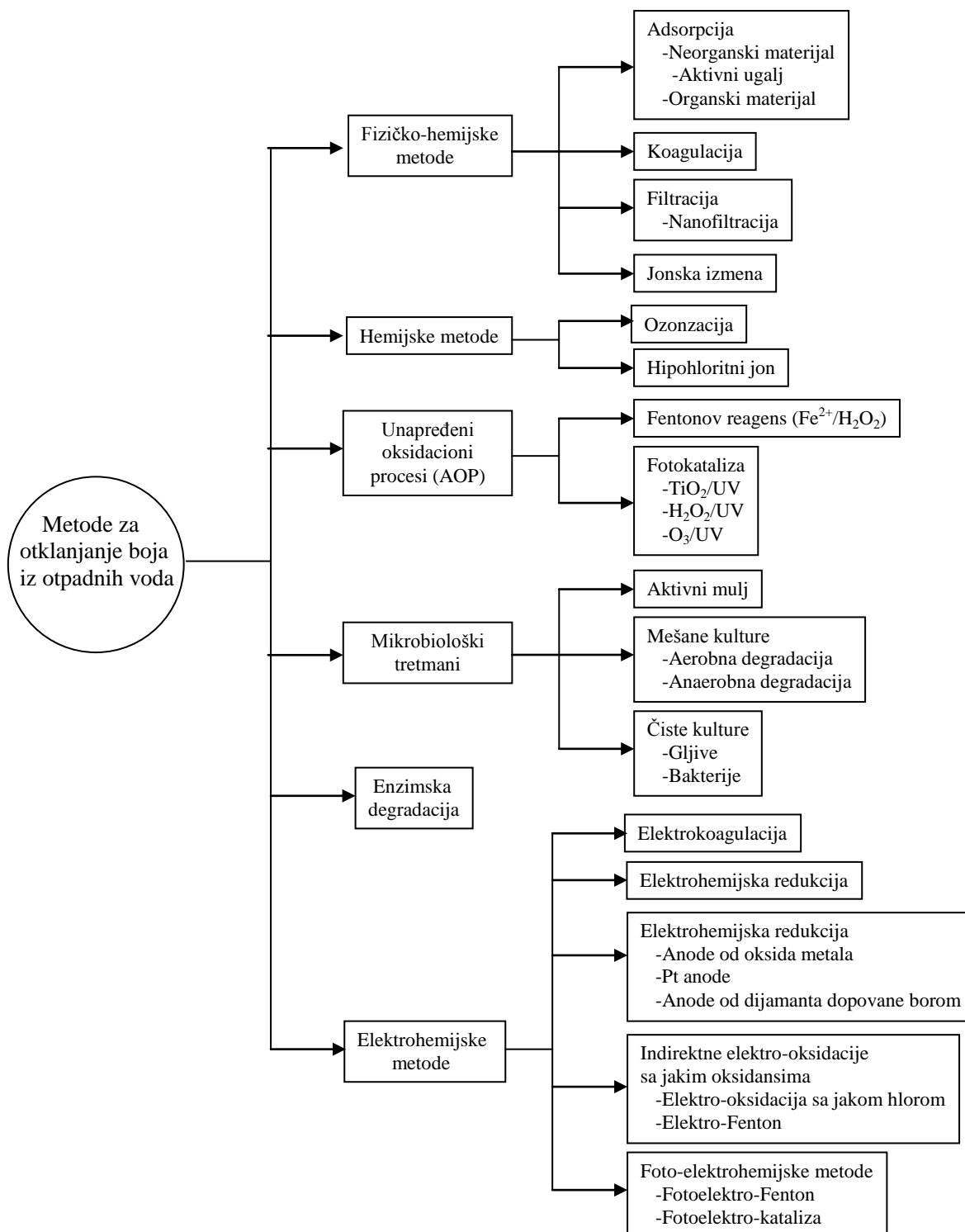
Vrednosti u Tabeli 2 pokazuju veliki stepen varijacije svih parametara u zavisnosti od postrojenja i tehnologije bojenja u fabrikama i od tipa uzorka. Kao što je prikazano u Tabeli 2, HPK vrednosti kompozitnih otpadnih voda su izuzetno visoki u poređenju sa drugim parametrima. U većini slučajeva, BPK/HPK odnos kompozitnih tekstilnih otpadnih voda je 0,25, a to podrazumeva da otpadne vode sadrže veliku količinu nebiodegradabilne

organske materije (Pearce et al., 2003; Al-Kdasi et al., 2004; Martínez-Huitle, Brillas, 2009).

Na Slici 7 sumirane su glavne tehnologije koje se koriste za uklanjanje organskih boja iz otpadnih voda. Postoje opsežni literaturni podaci o karakteristikama i primeni najvažnijih konvencionalnih tehnologija koje su razvijene za ovu svrhu, od kojih su najvažnije fizičko-hemijske i hemijske metode, unapređeni oksidacioni procesi (AOP), mikrobiološki tretmani i enzimska dekompozicija. Oksidacione metode su visoko efikasne i u velikoj meri se primenjuju unapređeni oksidacioni postupci (AOP). U širokoj upotrebi su i različite fizičko-hemijske metode koje uključuju sorpciju na neorganskim (uglavnom na aktivnom uglju) i organskim materijalima, koagulaciju sa krečom i solima aluminijuma i gvožđa, flotaciju, membransku filtraciju i jonsku izmenu. Ovi postupci dovode do efikasne dekolorizacije, ali je njihova primena ograničena činjenicom da se boja ne degradira već se samo prenosi iz tečne u čvrstu fazu, pri čemu se formira mulj (sekundarni čvrsti otpad) koji se naknadno mora adekvatno tretirati i na taj način regenerisati sorpcioni materijal ili se mora adekvatno odlagati.

Efikasne hemijske metode, kao što su ozonizacija i oksidacija pomoću hipohlorita, kao i AOP tehnike pomoću Fentonovog reagensa i fotokatalitičkih sistema TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ i O_3/UV , prikazane na Slici 7, takođe dovode do brze dekolorizacije zajedno sa degradacijom boje. Međutim, korišćenje ovih metoda nije potpuno prihvaćeno u ovom trenutku jer su prilično skupe i imaju operativnih problema. Sa druge strane, primena mikroorganizama je atraktivan i jednostavan način za rad u biodegradaciji sintetičkih boja. U velikom broju procesa za dekolorizaciju i destrukciju boja, testiran je aktivni mulj, tj. mešana kultura sa anaerobnom i aerobnom dekompozicijom i čista kultura sa gljivama i bakterijama. Nažalost, ovi tretmani su nepogodni zbog neefikasnosti jer je većina ovih jedinjenja hemijski stabilna i rezistentna prema mikrobiološkoj razgradnji. Takođe, karakteristike mikrobioloških enzima, koji su pogodni za dekompoziciju boje, intenzivno se proučavaju (Fu, Viraraghavan, 2001). U poslednje vreme, proučavaju se elektrohemijske metode za oksidaciju organskih zagađivača sa ciljem da se upotrebe za sanaciju otpadnih voda. Glavna prednost ove tehnologije je ekološka kompatibilnost zbog činjenice da je glavni reagens elektron, koji je čist reagens. Ostale prednosti se odnose na mogućnost višestruke namene, visoku energetska efikasnost, podložnost automatizaciji i bezbednosti, jer se radi pod blagim uslovima (Martínez-Huitle, Brillas, 2009).

Naučni radovi, na osnovu metoda koje koriste za otklanjanje boja, zastupljeni su u odnosu: 19 % nedestruktivne, 16 % biodegradacije, 24 % AOP-i bez fotokatalize i 41 % AOP-i sa fotokatalizom (Fernández et al., 2010).



Slika 7. Glavne metode koje se za uklanjanje organskih boja iz otpadnih voda (Martínez-Huitle, Brillas, 2009).

2.2. Unapređeni oksidacioni procesi (AOP): opšti pregled

Unapređenje u hemijskim tretmanima otpadnih voda rezultiralo je razvojem brojnih alternativnih hemijskih tehnologija, tzv. unapređenih oksidacionih procesa (AOP, eng. *Advanced Oxidation Processes*). U poslednje dve decenije interesovanje, ne samo svetske naučne zajednice za razvoj i primenu AOP-a u tretmanu otpadnih voda, je rapidno poraslo. Nagli porast istraživanja AOP-a je rezultirao brojnim naučnim publikacijama, ali i brojnim aplikacijama u postrojenjima za potpun tretman otpada. Glavna prednost AOP-a, u odnosu na biološke, fizičko-hemijske i klasične hemijske procese prečišćavanja otpadnih voda, je njihova izrazito destruktivna priroda koja rezultuje mineralizacijom organskih zagađivača koji su prisutni u otpadnim vodama. Za tehnologije koje su bazirane na AOP-ima se smatra da ne proizvode čak nikakav dodatni otpad ili je njegova količina izuzetno niska (Gogate, Pandit, 2004a; Gogate, Pandit, 2004b). AOP-i generišu kratkoživeće hemijske vrste koje imaju visoku oksidacionu moć. Na prvom mestu, to su hidroksilni radikali ($\cdot\text{OH}$), za koje Glaze i saradnici (Glaze et al., 1987) ističu da su glavne oksidacione vrste u AOP-ima. Zahvaljujući visokom reaktivnostima (Tabela 3) i neselektivnosti hidroksilnih radikala, AOP-i se smatraju kao vrlo značajna metoda za tretman opasnog toksičnog zagađujućeg materijala u vodi. Ako su $\cdot\text{OH}$ generisani u dovoljnoj količini u AOP-ima, mogu da oksiduju većinu organskih molekula koji su prisutni u otpadnoj vodi. Međutim, neka od najjednostavnijih organskih jedinjenja kao što su sirćetna, maleinska i oksalna kiselina, kao i aceton, hloroform i tetrahloroetan ne mogu se oksidovati pomoću $\cdot\text{OH}$ radikala (Bigda, 1995).

Tabela 3. Standardni oksidacioni potencijali nekih oksidacionih sredstava u kiseloj sredini (Vanýsek, 2002)

Oksidaciono sredstvo	Standardni potencijal (V, prema NHE)
Fluor (F_2)	3,03
Hidroksilni radikali ($\cdot\text{OH}$)	2,80
Atomski kiseonik	2,42
Ozon (O_3)	2,07
Vodonik-peroksid (H_2O_2)	1,77
Kalijum-permaganat (KMnO_4)	1,67
Hipobromna kiselina (HBrO)	1,59
Hlor-dioksid (ClO_2)	1,50
Hipohlorna kiselina (HClO)	1,49
Hlor (Cl_2)	1,36
Brom (Br_2)	1,09

Dakle, hidroksilni radikal je jak oksidans koji ima kratko vreme života, vrlo je reaktivan i neselektivan reagens koji se lako proizvodi (Slika 8). $\cdot\text{OH}$ radikal ima vreme poluraspada od oko 10^{-9} sekundi i poluprečnik difuzije od 20 \AA (Evans, 1972). Kratak poluživot i izuzetno reaktivna svojstva utiču na proces njegovog nastajanja i primene. Zbog svoje visoke reaktivnosti, hidroksilni radikal ne može da se skladišti i mora da se generiše na licu mesta kada je potrebno.

Hidroksilni radikal ima elektrofilna svojstva i njegove reakcije sa odgovarajućim molekulima supstrata su kinetički kontrolisane reakcijama drugog reda sa veoma visokim konstantama brzina (von Sonntag, 1996). Osim toga, u prirodi je $\cdot\text{OH}$ radikal svuda prisutan kao prelazna vrsta i vrlo je važan uzrok brojnih ljudskih bolesti ili poremećaja i procesa starenja (Knight, 1998).



Slika 8. Neka karakteristična svojstva hidroksilnog radikala ($\cdot\text{OH}$)

Prenos tih prirodnih procesa u tehničke dimenzije zahteva metode za efikasnu proizvodnju tzv. “slobodnih” hidroksilnih radikala u dovoljnim koncentracijama iz odgovarajućih prekursora. Pored fotohemijskih i solarnih foto-procesa i mnoge druge inovativne tehnologije su predložene za tretman tečnog i gasovitog otpada (Freeman, Harris, 1995). Pored ovih tehnika, dosta se istražuju (Slika 9), na primer katalitički procesi (Hofmann et al., 2000), elektrohemijske oksidacije organskih zagađivača u vodi (Martínez-Huitle, Brillas, 2009) i tretmani otpadnih gasova neravnotežnom plazmom (Obradović et al., 2011). Takođe, AOP-i od posebnog interesa su primena ultrazvuka (Ince et al., 2001; Hua, Hoffmann, 1997), rentgenskog zračenja i radiolize, zračenja pomoću elektronskog

snopa (Cooper et al., 1998; Getoff, 1993) kontaminirane vode, kao i radijaciona hemija u celini (Jonah, Rao, 2001) i SUWOX proces (eng. *super critical water oxidation*) koji koristi super-kritičnu vodu (Schmieder, Abeln, 1999) za oksidaciju organskih zagađivača vode, kao i mnoge druge remedijacione tehnologije (Freeman, Harris, 1995).



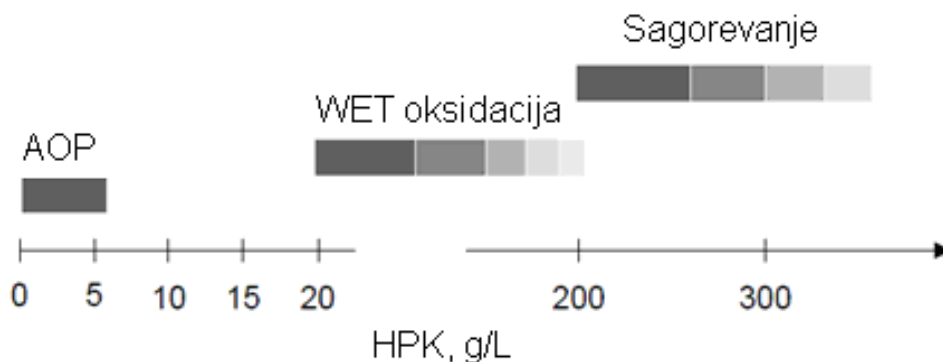
Slika 9. Pregled unapređenih oksidacionih tehnologija za remedijaciju vode i vazduha

AOP-i pokazuju visoku fleksibilnost u praktičnoj primeni, zbog činjenice da se mogu koristiti bilo odvojeno ili u kombinaciji sa drugim klasičnim metodama za prečišćavanje otpadnih voda. Osim toga, još jedna velika prednost AOP-a u odnosu na klasične metode za tretman otpadnih voda je mogućnost sprovođenja u ambijentalnim uslovima, tj. na atmosferskom pritisku i sobnoj temperaturi. Takvi takozvani ambijentalni AOP-i mogu da se koriste za tretman niskoopterećenih otpadnih voda (Slika 10) (Andreozzi et al., 1999). Za tretman visokoopterećenih otpadnih voda, pa čak i do HPK vrednosti do 200 g/L, mogu se koristiti ostali procesi generisanja $\cdot\text{OH}$ radikala. Neki autori smatraju ove procese kao AOP-e, iako zahtevaju pritiske i temperature znatno više od ambijentalnih, tako da mogu da se nazovu kao neambijentalni AOP-i. Takvi procesi su oksidacija vlažnim vazduhom (WAO, wet air oxidation), oksidacija superkritičnim vlažnim vazduhom (supercritical wet air oxidation) i ostali procesi hidrotermalne oksidacije koji zahtevaju pritiske i temperature čak preko 1 MPa i 150 °C, respektivno (Gogate, Pandit, 2004; Beltran, 2003; Andreozzi et

al.,1999). Što se tiče sadržaja TOC-a, AOP-i su pogodni za tretman otpadnih voda ako je njegova vrednost u rasponu od 100-1000 mg/L (Grymonpre et al., 2004).

U Tabeli 4 dat je uopšteni pregled mogućih AOP-a sa različitim kombinacijama oksidanasa i katalizatora (Tang, 2004).

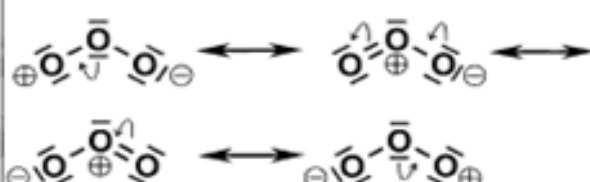
Na Slici 11 su prikazane Luisove (Lewis) strukture za nekoliko pomoćnih oksidanasa i nekih reaktivnih kiseoničnih vrsta (Oppenländer, 2003).



Slika 10. Pogodnost tehnologija za tretman vode u zavisnosti od HPK vrednosti (Andreozzi et al.,1999)

Tabela 4. Mogući AOP-a sa različitim kombinacijama oksidanasa i katalizatora (X- predstavlja kombinaciju koja može generisati hidroksilni radikal)

Katalizator	Metali i joni			Oksidi metala		Oksidansi			Foton	Ultra-zvuk	Elektron
	Fe ²⁺	Fe	Pt	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	OH ⁻	O ₃	H ₂ O ₂			
Oksidant											e-reduktant
O ₃	x	x	x		x	x		x	x	x	
H ₂ O ₂	x	x	x	x	x		x		x	x	
O ₂	x	x	x	x						x	
H ₂ O				x						x	x
TiO ₂									x		

Vrste	Luisova struktura
${}^3\text{O}_2$ ${}^1\text{O}_2$	$\uparrow\cdot\bar{\text{O}}\equiv\bar{\text{O}}\cdot\uparrow$ $\bar{\text{O}}=\bar{\text{O}}$ (red veze: 2)
O_3	
Rezonantne strukture	
$\text{O}({}^1\text{D})$ $\text{O}({}^3\text{P})$	$ \bar{\text{O}} $ $\uparrow\cdot\bar{\text{O}}\cdot\uparrow$
O_2^{2-} $\text{O}_2^{\cdot-}$	${}^{\ominus} \bar{\text{O}}-\bar{\text{O}} {}^{\ominus}$ ${}^{\ominus} \bar{\text{O}}-\bar{\text{O}}\cdot$
H_2O H_2O_2	$\text{H}-\bar{\text{O}}-\text{H}$ $\text{H}-\bar{\text{O}}-\bar{\text{O}}-\text{H}$
HO^- $\text{HO}\cdot$	$\text{H}-\bar{\text{O}} {}^{\ominus}$ $\text{H}-\bar{\text{O}}\cdot$
HO_2^- $\text{HO}_2\cdot$	$\text{H}-\bar{\text{O}}-\bar{\text{O}} {}^{\ominus}$ $\text{H}-\bar{\text{O}}-\bar{\text{O}}\cdot$

Slika 11. Luisove (Lewis) strukture pomoćnih oksidanasa i reaktivnih kiseoničnih vrsta

2.2.1 Fotoliza ultraljubičastim zračenjem (UV)

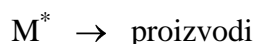
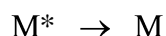
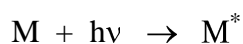
UV zračenje je spada u jedan od osnovnih oksidacionih procesa koji dovodi do degradacije zagađivača u vodi i do dezinfekcije. UV zračenje na materiju u vodi deluje na dva različita načina: direktna fotoliza ili indirektna fotoliza (oksidacija pomoću slobodnih radikala). U Tabeli 5 prikazane su talasne dužine i odgovarajuće energije za različite tipove zračenja. UV-C zračenje se uobičajeno koristi za dezinfekciju i oksidaciju zagađivača u vodi (Tarr, 2003).

Tablica 5. Tipovi zračenja i odgovarajuće energije (Tarr, 2003).

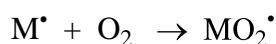
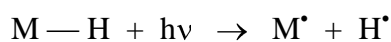
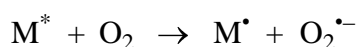
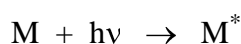
Zračenje	Talasne dužine, nm	Odgovarajuća energija, kJ/Einstein ^{a)}
Infracrveno	> 780	< 155
Vidljiva oblast	780-400	155-300
Ultraljubičasto A	400-315	300-377
Ultraljubičasto B	315-280	377-425
Ultraljubičasto C	280-100	425-1198

^{a)} 1 Einstein = $6,023 \cdot 10^{23}$ fotona

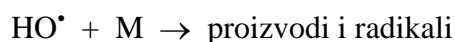
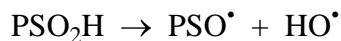
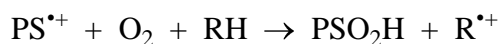
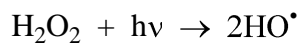
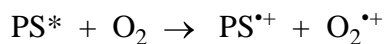
Na sobnoj temperaturi većina molekula se nalazi u stanju najniže energije, poznatom kao osnovno stanje. Kada se molekul izloži UV zračenju (ili nekom drugom zračenju sa dovoljno energije po fotonu), zračenje može biti apsorbovano, čime molekul prelazi iz osnovnog u pobuđeno stanje. Prilikom pobuđivanja, jedan elektron u molekulu prelazi na viši energetska nivo, odnosno ekscituje se. Razlika energija osnovnog i pobuđenog stanja odgovara apsorbovanoj energiji, $h\nu$, gde je ν frekvencija apsorbovanog zračenja, a h Plankova konstanta. Molekul se u pobuđenom stanju nalazi veoma kratko vreme (10^{-9} do 10^{-8} sekundi), nakon čega se vraća u osnovno stanje jednim od nekoliko mehanizama (fluorescencija, fosforescencija, kolizija, itd.) ili se raspada na nove molekule, što predstavlja fotohemijску reakciju. Jednostavan mehanizam fotohemijske reakcije je (Gal et al., 1992):



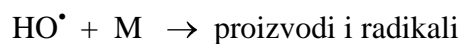
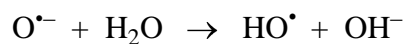
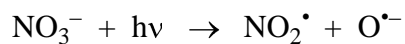
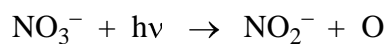
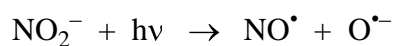
Mehanizam može biti mnogo komplikovaniji u prisustvu kiseonika. U ovom slučaju, elektron iz ekscitovanog stanja može da pređe na molekul kiseonika, koji iz svog osnovnog stanja prelazi u oblik super-oksida jon radikala. Takođe, kod organskih molekula može da dođe do homolitičkog raskidanja veze ugljenik-vodonik, a zatim do reakcije sa molekulom kiseonika, čime nastaju organski peroksidni radikali (Legrini et al. 1993; Oppenländer, 2003):



Mehanizam indirektnе fotolize uključuje pobuđivanje još jednog jedinjenja koje se zove fotosenzitizer (PS), koje u svom pobuđenom stanju može direktno da oksiduje molekule zagađivača. Drugi mogući mehanizam se odvija preko sekundarnog fotooksidanta koji nastaje u reakciji sa pobuđenim molekulom fotosenzitizera. Na primer, mogući mehanizam sa huminskim supstancama kao fotosenzitizerima uključuje formiranje vodonik-peroksida i hidroksilnih radikala:



Pored huminskih supstanci, kao fotosenzitizeri mogu delovati nitrati i nitriti, koji se obično nalaze u prirodnim vodama :

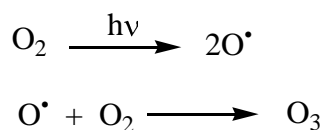


Sama fotoliza se pokazala manje efikasnom od drugih postupaka gde je UV-zračenje kombinovano sa ozonom, vodonik-peroksidom ili fotokatalizatorima.

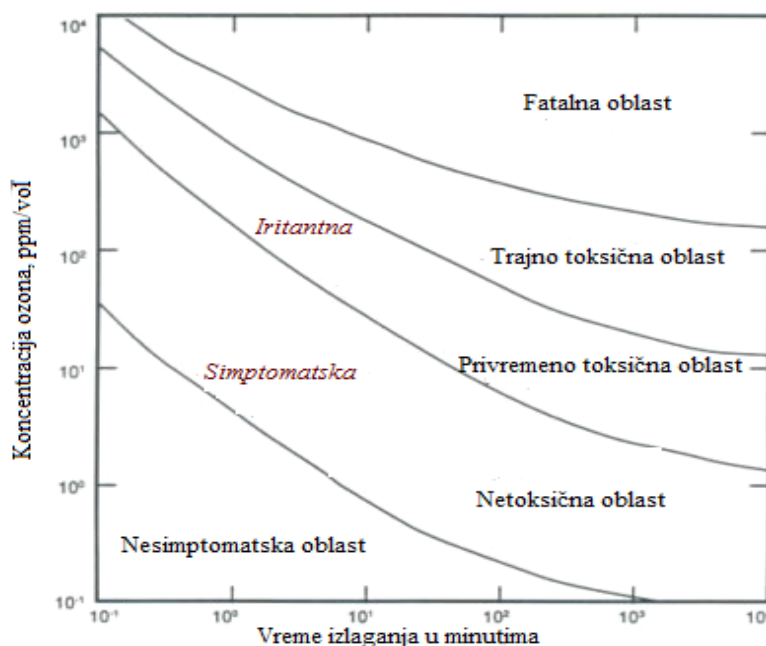
2.2.2 Ozonoliza (O₃)

Ozon spada u grupu najčešće korišćenih oksidacionih sredstava za različite oksidacione postupke. Može se koristiti zajedno sa drugim oksidacionim sredstvima kao što su vodonik-peroksid, UV zračenje, različiti katalizatori, itd.

Ozon je neorganski molekul sastavljen od tri atoma kiseonika. U prirodi nastaje u atmosferi fotolizom molekuskog kiseonika i daljom rekombinacijom atomskog i molekuskog kiseonika prema reakcijama:



Na ovaj način, ozon stvara sloj u stratosferi koji štiti žive organizme od štetnog UV-B i UV-C zračenja, sprečavajući da ono dospe do površine planete. Ozon može nastati i u reakcijama sagorevanja u automobilskim motorima. Izduvni gasovi automobila uglavnom sadrže azotove okside, koji pod dejstvom Sunčeve svetlosti u reakcijama fotolize daju nitrozo-oksid i atomski kiseonik. Atomski kiseonik dalje reaguje sa molekulskim kiseonikom, prema gornjoj reakciji, čime nastaje ozon u troposferi. Bez obzira na važnu ulogu ozona u stratosferi, u troposferi, u vazduhu koji udišemo, ozon je zagađivač (Tarr, 2003). Udisanje ozona u većim koncentracijama (> 50 ppm) i u dužem vremenskom periodu (> 30 min) može čak biti fatalno (Slika 12) (www.lenntech.com).



Slika 12. Ljudska tolerancija za ozon (www.lenntech.com)

Krajem devetnaestog veka ozon je počeo da se upotrebljava kao sredstvo za dezinfekciju. Sedamdesetih godina dvadesetog veka ozon počinje da se koristi u sve većoj meri za dezinfekciju pijaće vode, naročito od kada je otkriveno da organohalogenidi

nastaju u procesu hlorisanja, reakcijom hlora sa huminskim supstancama, koje su prisutne u prirodnim površinskim vodama. Organohalogenidi nastaju elektrofilnim napadom hlora na nukleofilne centre huminskih supstanci. Pošto je ozon snažan elektrofil, ukoliko se ozon upotrebi pre hlora, značajno se smanjuje formiranje organohalogenida. Uloga ozona u tretiranju pijaće i industrijske vode je višestruka: deluje kao sredstvo za dezinfekciju, koristi se kao oksidant za uklanjanje zagađivača i kao dodatno sredstvo za poboljšanje nekih operacija (taloženje, uklanjanje gvožđa i mangana, itd.).

Ozon je veoma reaktivna vrsta i u vodi i u vazduhu. Visoka reaktivnost proizilazi iz njegove elektronske konfiguracije, koja se može predstaviti pomoću četiri rezonancione strukture (Slika 13):

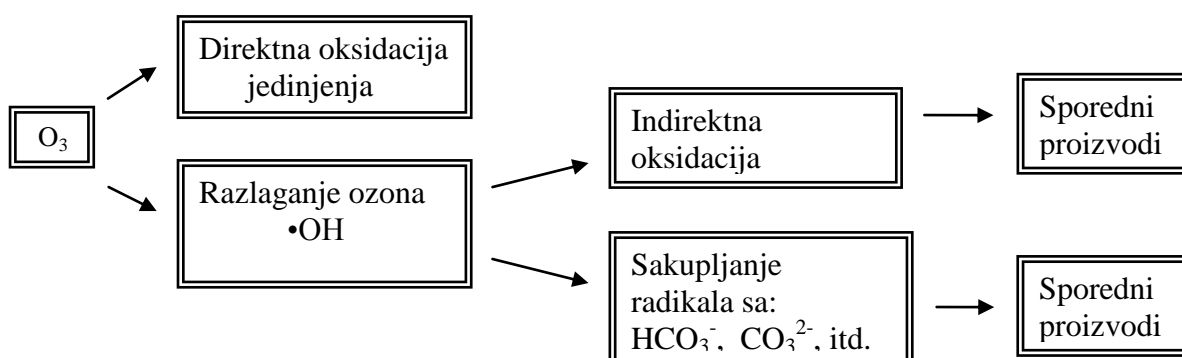


Slika 13. Rezonancione strukture ozona

U njegovoj elektronskoj strukturi nalazi se 18 elektrona, koji obrazuju rezonantne strukture za koje su karakteristični krajnji atomi kiseonika sa po 6 elektrona, što izražava dipolni karakter molekula kiseonika.

U vodenim rastvorima ozon može da reaguje na dva načina (Slika 14):

1. direktno, reakcije molekulskog ozona
2. indirektno, reakcije radikalskih vrsta koje nastaju u vodi razlaganjem ozona



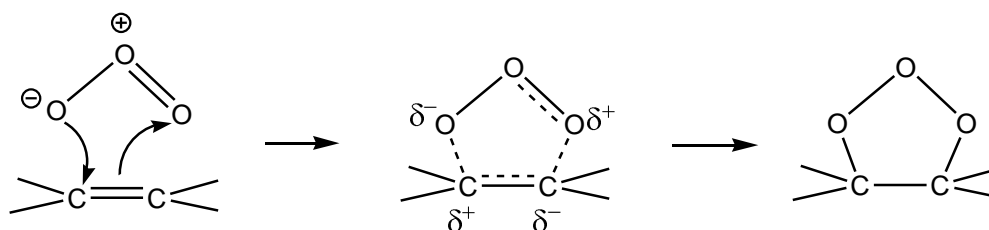
Slika 14. Mogući tipovi reakcija ozona

Ozon reaguje vrlo selektivno preko direktne reakcije sa jedinjenjima koja imaju specifične funkcionalne grupe, kao što su nezasićeni i aromatični ugljovodonici sa hidroksilnim, amino i drugim grupama. Sa druge strane, ozon može da reaguje indirektno

preko slobodnih radikala, naročito hidroksilnih radikala, koji nastaju u reakcijama dekompozicije ozona. Koji će od ova dva mehanizma biti favorizovan, zavisi od uslova, pre svega od pH, temperature i hemijskog sastava vode. U veoma kiselim rastvorima preovlađuje direktni mehanizam, dok u rastvorima sa većim pH do izražaja dolaze više indirektni mehanizmi (preko slobodnih radikala) (Tarr, 2003; Tang, 2004).

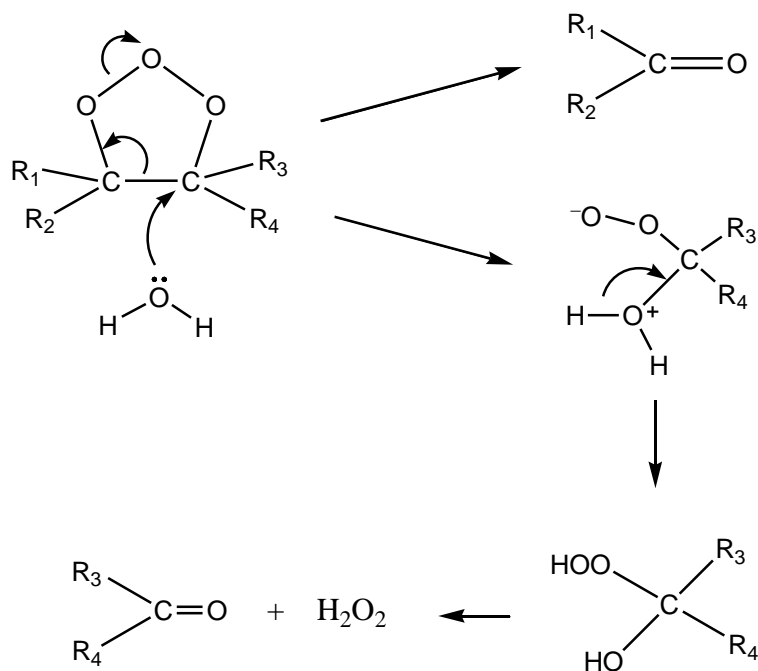
2.2.2.1 Direktna reakcija ozona u vodenim rastvorima

Na osnovu strukture molekula ozona može se zaključiti da ozon može da se ponaša kao 1,3-dipol, elektrofilni i nukleofilni agens u toku svojih reakcija sa različitim organskim jedinjenjima koja su prisutna u vodi. U reakciji sa nezasićenim organskim jedinjenjima, kao rezultat dipolne strukture molekula ozona, dolazi do 1,3-dipol cikloadicije na nezasićene veze, usled čega dolazi do formiranja primarnih ozonid (Slika 15) (Tang, 2004).



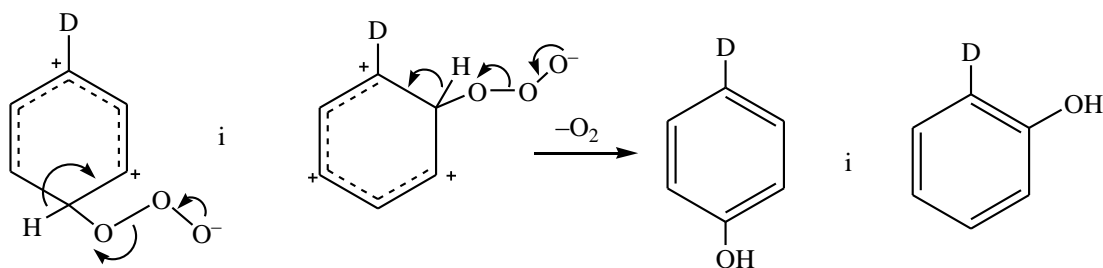
Slika 15. Dipolarna cikloadicija ozona na nezasićene veze

U polarnim rastvaračima kao što je voda, dolazi do raspada ovih jedinjenja i stvaranja aldehida ili ketona i "zwitter" jona, koji dalje mogu dati karbonilna jedinjenja i H₂O₂ (Slika 16) (Tang, 2004).



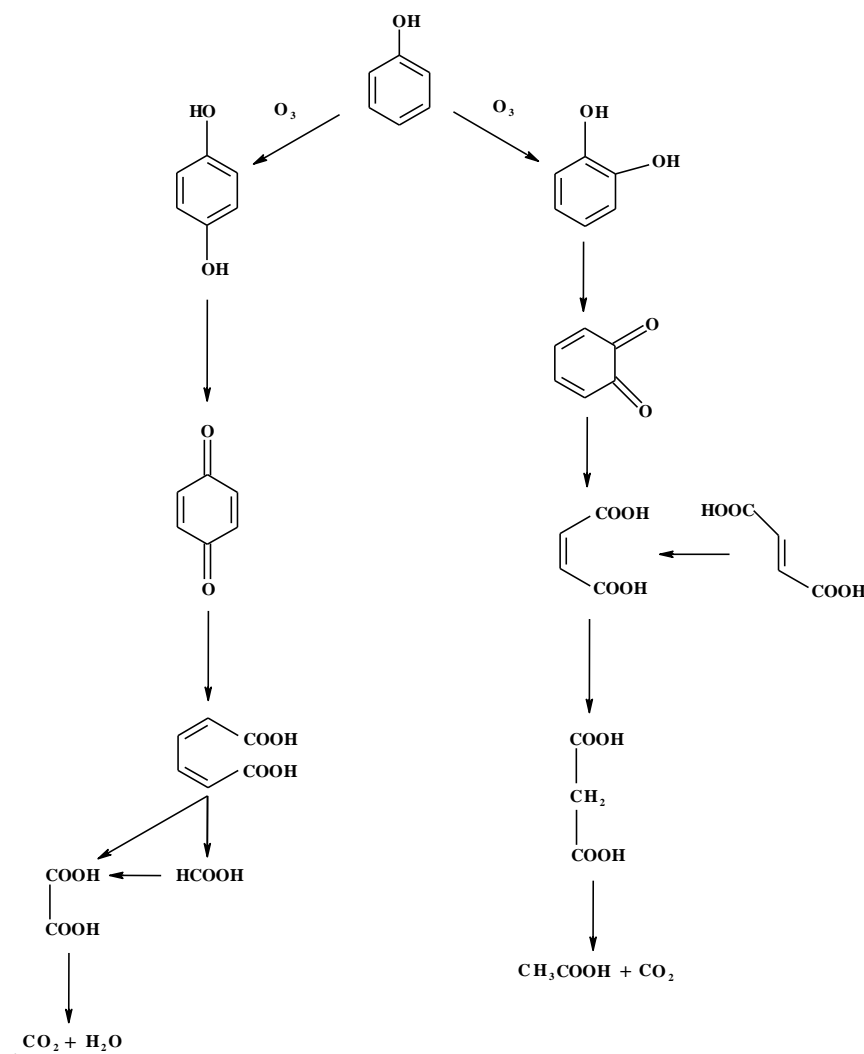
Slika 16. Criegee-ov mehanizam raspada ozonida

Elektrofilni napad ozona ograničen je na delove molekula sa izraženom gustinom elektrona, kao što su neka supstutuisana aromatična jedinjenja sa elektron donorskim grupama (npr. -OH, -NH₂) u orto i para položaju (Slika 17). Zbog toga, aromatična jedinjenja u tim pozicijama reaguju izuzetno brzo sa ozonom (Tang, 2004).



Slika 17. Elektrofilna reakcija ozona sa aromatičnim jedinjenjem

Amini i amino kiseline reaguju brzo sa molekulom ozona samo kada amino grupa nije protonovana. Protonovani amini praktično ne reaguju sa molekulom ozona. Na Slici 18 prikazan je napad molekula ozona na fenol, pri čemu nastaje orto- i para-hidroksilovani nusproizvod, koji podleže daljoj ozonizaciji.



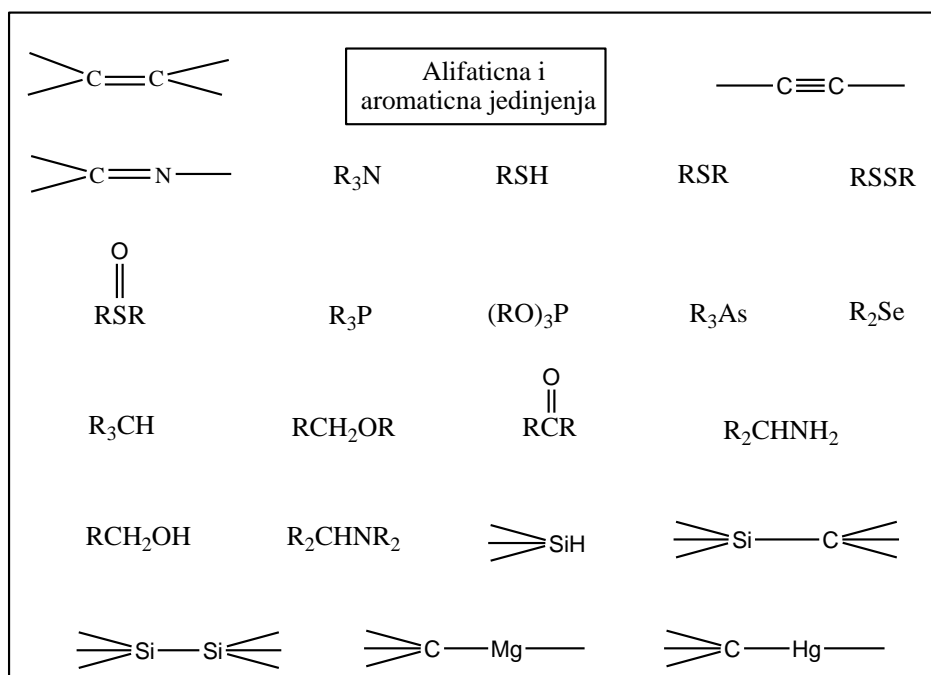
Slika 18. Reakcija između ozona i fenola

Ovakve strukture doprinose formiranju hinona, a nakon otvaranja prstena stvaraju se alifatični proizvodi sa karbonilnim i karboksilnim funkcionalnim grupama.

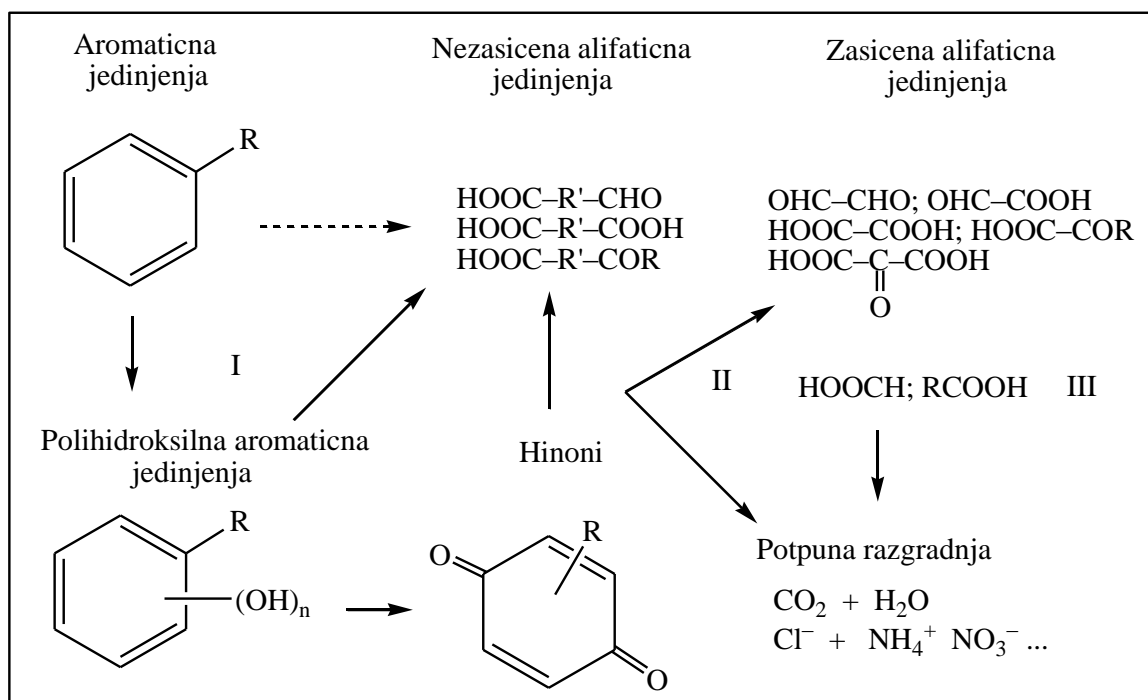
Nukleofilne reakcije ozona karakteristične su za delove molekula sa manje izraženom gustinom elektrona, kao što su aromatična jedinjenja supstituisana elektron –akceptorskim grupama ($-NO_2$, $-COOH$). Reakcija molekuskog ozona sa ovom grupom organskih jedinjenja je izuzetno spora. Organska jedinjenja koja su veoma rezistentna na napad molekuskog ozona su: aldehidi, zasićeni alkoholi, ketoni, karboksilne kiseline, itd.

Dakle, može se zaključiti da je direktna oksidacija organskih jedinjenja sa ozonom ima izuzetno selektivan reakcioni mehanizam, gde su favorizovane reakcije ozona sa organskim materijama koje sadrže nezasićene veze, aktivne aromatične grupe ili amine. Takođe, ozon reaguje brže sa jonizovanim i disosovanim organskim jedinjenjima u poređenju sa prirodnim organskim materijama koje su uglavnom nedisosovane.

Na Slici 19 date su organske grupe koje reaguju sa molekulom ozona, a mehanizam ozonizacije polarnih i jednostavnih aromatičnih jedinjenja dat je na Slici 20.



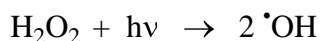
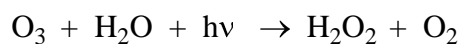
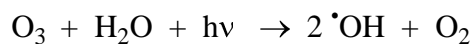
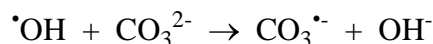
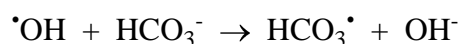
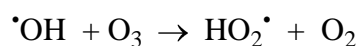
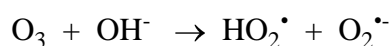
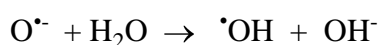
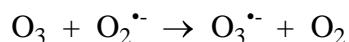
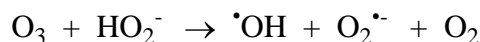
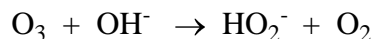
Slika 19. Organske grupe koje reaguju sa ozonom



Slika 20. Mehanizam ozonizacije aromatičnih jedinjenja

2.2.2.2 Indirektne reakcije ozona u vodenim rastvorima

Razlaganje ozona se odvija kao lančani proces, koji se može predstaviti sledećim fundamentalnim reakcijama.

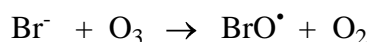
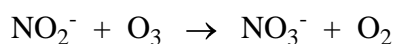
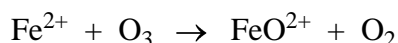
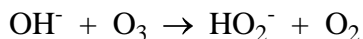


Stabilnost ozona u vodenoj sredini zavisi od prisustva supstanci koje deluju kao inicijatori, promoteri, i/ili inhibitori njegove dekompozicije. Inicijatori su jedinjenja koja imaju sposobnost stvaranja superoksid jona ($\text{O}_2^{\cdot-}$) iz molekula ozona. Takvi su hidroksilni joni, hidroperoksidni joni, huminske supstance, UV zračenje, itd. Promoteri su sva organska i neorganska jedinjenja koja imaju sposobnost regeneracije superoksidnih jona ($\text{O}_2^{\cdot-}$) iz hidroksilnih radikala, kao što su mravlja kiselina, primarni alkoholi, huminske kiseline, fosfati. Inhibitori su jedinjenja koja nakon reakcije sa hidroksilnim radikalima ne stvaraju superoksidne anjone, a takvi su na primer karbonati i bikarbonati.

Kao što se može videti, u reakciji dekompozicije nastaje vodonik-peroksid, koji zatim reaguje sa ozonom i daje hidroksilne radikale. Radikali potom iniciraju propagacionu fazu mehanizma. Zbog toga se ozonoliza može svrstati u unapređene oksidacione postupke, naročito na višim pH vrednostima rastvora.

2.2.2.3 Reakcije ozona sa neorganskim jedinjenjima jedinjenjima

Takođe, ozon direktno reaguje sa neorganskim vrstama, kao što su: Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , OH^- , HO_2^- . Ove reakcije se mogu definisati kao prenos atoma kiseonika sa ozona na neorgansko jedinjenje:



Oksidacija Fe(II) i Mn(II) u toku ozonizacije odigrava se uglavnom direktnom reakcijom sa ozonom. Za amonijak je karakteristično da jedini sporo reaguje i sa molekulom ozona i sa hidroksilnim radikalima. Karbonatni i bikarbonatni joni su u prirodnim vodama, vrlo često, prisutni u relativno velikim koncentracijama, pa bez obzira na relativno male konstante brzine, predstavljaju glavne sakupljače hidroksilnih radikala u vodenim rastvorima.

2.2.2.4 Rastvorljivost ozona

Da bi došlo do reakcije u vodenom rastvoru, potrebno je da se ozon rastvori u vodi. Kako bi se povećala efikasnost procesa, neophodno je da koncentracija ozona u vodi bude što viša. Rastvorljivost ozona zavisi od nekoliko faktora, kao što su temperatura, pH rastvora i sastav rastvora. Ovo je posledica nestabilnosti ozona u vodi. Na standardnom pritisku i temperaturi rastvorljivost ozona u vodi je trinaest puta manja od rastvorljivosti kiseonika. Rastvorljivost ozona u vodi može se izraziti preko Bunsen-ovog koeficijenta (litara gasa u jednom litru vode). Rastvorljivost gasova u vodi obično se objašnjava Henry-jevim zakonom. Prema ovom zakonu, količina rastvorenog gasa je proporcionalna parcijalnom pritisku datog gasa nad rastvorom, pri konstantnoj temperaturi (Rice, Netzer).

$$Y = HX$$

Y-parcijalni pritisak gasa nad rastvorom (Pa)

X-molarni udeo ozona (mol gasa/mol gasa + rastvor)

H-Henry-jeva konstanta koja zavisi od temperature (mm Hg/molarni udeo ozona)

Parametri u gornjoj jednačini mogu se prevesti u jedinice koncentracije:

Y-koncentracija gasa iznad rastvora koji je u ravnoteži sa rastvorenim gasom (mg/l)

X-koncentracija rastvorenog gasa koji je u ravnoteži sa gasom iznad rastvora (mg/l)

$H = \frac{[mg\ ozona/l\ gasa]}{[mg\ ozona/l\ rastvora]}$

Ovako, Henry-jev zakon jednostavno izražava odnos između koncentracije gasa iznad rastvora koja se mora postići da bi se dostigla željena koncentracija gasa u rastvoru. Što je niža vrednost za H, to je veća rastvorljivost gasa u vodi.

Tablica 6. Rastvorljivost ozona i kiseonika u vodi prema Henry-jevom zakonu

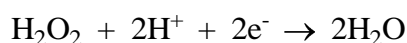
	Temperatura (°C)	H (mg gas/L vazduha ili mg gas/L vode)	Y (mg gas/L vazduha)	X (mg gas/L vode)
Kiseonik (vazduh)	0	20,4	299	14,6
	10	25,4	289	11,4
	20	29,9	279	9,3
	30	34,2	270	7,9
Ozon, 1,0 težinski %	0	1,56	12,9	8,3
	10	1,86	12,5	6,7
	20	2,59	12,1	4,7
	30	3,80	11,7	3,1

Stepen rastvorljivosti ozona u vodi može se povećati na nekoliko načina :

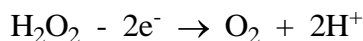
- povećanjem koncentracije ozona iznad rastvora
- povećanjem pritiska iznad rastvora
- smanjenjem temperature vode
- smanjenjem jonske sile rastvora
- smanjenjem pH vrednosti rastvora
- upotrebom UV-zračenja.

2.2.3 Oksidacije pomoću vodonik-peroksida (H₂O₂)

Kao i ozon, i vodonik-peroksid može da reaguje sa organskom materijom u vodi preko direktnog i indirektnog mehanizma. Preko direktnog mehanizma se odvijaju redoks reakcije, gde se vodonik-peroksid ponaša kao oksidant (Tarr, 2003):



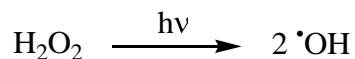
ili kao redukciono sredstvo :



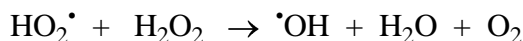
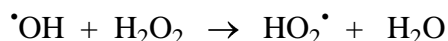
U indirektnom mehanizmu kao oksidaciono sredstvo deluju slobodni radikali, koji nastaju dekompozicijom vodonik-peroksida u vodi kada reaguje sa drugim neorganskim jedinjenjima, kao što je Fe^{2+} i ozon, ili nastaju u reakciji fotolize.

Primeri direktnih reakcija su uglavnom sa neorganskim jedinjenjima, kao što su cijanidi i sulfidi, ili Fe^{2+} i ozon. Reakcije ozona i Fe^{2+} sa vodonik-peroksidom predstavljaju inicijalni korak unapređenih oksidacionih postupaka: $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ i Fentonove oksidacije. Sam vodonik-peroksid ne reaguje sa većinom organskih jedinjenja. Što se tiče tretmana vode, od značaja su reakcije sa ozonom, Fe^{2+} i UV-fotoliza.

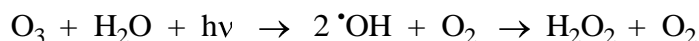
Direktnom fotolizom vodonik-peroksida nastaju hidroksilni radikali :



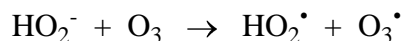
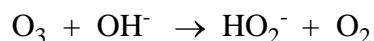
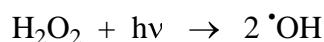
Osim direktne fotolize, paralelno se odvijaju reakcije koje uključuju hidroksilne i hidrogenperoksidne radikale:

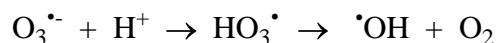
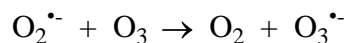


Fotoliza ozona započinje formiranjem vodonik-peroksida.



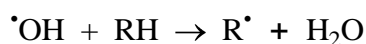
Mehanizmi unapređenih oksidacionih procesa koji uključuju ozon, vodonik-peroksid i UV-zračenje mogu se predstaviti opštim mehanizmom:



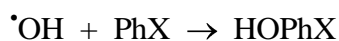


Reakcije u kojima nastaju hidroksilni radikali predstavljaju najbitnije reakcije mehanizma. Na ovaj način nastali hidroksilni radikali, koji pokazuju visoku oksidacionu moć, mogu na nekoliko načina da reaguju sa supstratima:

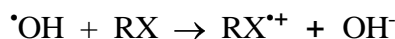
- 1) Apstrakcija vodonika



- 2) Elektrofilna adicija



- 3) Transfer elektrona



Radikali nastali u ovim reakcijama mogu da reaguju sa kiseonikom, pri čemu nastaju organski peroksidni radikali, koji dalje mogu da reaguju sa jedinjenjima iz rastvora uz oslobađanje superoksid jon radikala. U ovom slučaju, jedinjenje koje reaguje sa hidroksilnim radikalima je promotor dekompozicije ozona, jer superoksid jon radikali reaguju veoma brzo sa ozonom. Sa druge strane, organska jedinjenja sa hidroksilnim radikalima mogu dati neaktivne radikale. Tada je jedinjenje inhibitor dekompozicije ozona. Mnoge prirodne supstance, kao što su huminske supstance i karbonati imaju ovakva svojstva. U nekim slučajevima kada se koristi ozon, oksidacija pomoću hidroksilnih radikala može biti zanemarljiva ili se uopšte ne odvija, pošto je direktna ozonoliza veoma brza. To se dešava kod ozonolize fenolnih jedinjenja u neutralnim ili alkalnim uslovima.

Takođe, treba voditi računa o koncentraciji vodonik-peroksida. On u sistemu $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ima dvostruku ulogu, deluje kao inicijator i kao inhibitor. Vodonik-peroksid ne inhibira dekompoziciju ozona samo u slučajevima njegove niske koncentracije. To je zbog toga što se u reakciji vodonik-peroksida sa hidroksilnim radikalima oslobađa superoksid jon radikal, koji kasnije reaguje sa ozonom i stvara ponovo hidroksilne radikale.

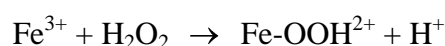
2.2.4 Fentonov reagens ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

Vodonik-peroksid je jak oksidans, ima oksidacioni potencijal 1,80 V (na pH=0) i 0,87 V (na pH=14). On ipak nije dovoljno jak da sam oksiduje organska jedinjenja, pa se zato kombinuje sa drugim hemijskim reagensima. Prilikom tih kombinacija formiraju se hidroksilni radikali. Korišćenje vodonik-peroksida ima brojne prednosti u odnosu na druge hemijske tretmane (kao što su hlorovanje ili ozonizacija): komerijalno je dostupan, termalno stabilan, neograničeno rastvorljiv u vodi.

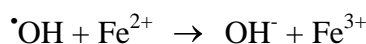
Jednu od kombinacija vodonik-peroksida sa drugim hemijskim reagensima predstavlja Fentonov proces (H_2O_2 u prisustvu soli Fe). Prvi put ga je upotrebio Fenton 1894. godine za oksidaciju tartarne kiseline do dihidroksimaleinske kiseline.^[12] Proces se bazira na formiranju reaktivnih oksidacionih vrsta koje mogu efikasno da degraduju zagađivače. Postoje tri glavna reaktivna radikala. Dva uključuju prisustvo hidroksilnih radikala u „slobodnoj“ ili „zatvorenoj“ formi, a treći je verovatno kompleks jona gvožđa (vodeni ili organo). Brzina reakcije jako zavisi od prisustva hvatača radikala kao što su *t*-butanol ili joni Cl^- .^[42]

Fentonov proces započinje razlaganjem vodonik-peroksida, koje je katalizovano gvožđem, tom prilikom nastaju hidroksilni radikali. Generisanje hidroksilnih radikala se odvija uz lančanu reakciju. Za inicijaciju reakcije je potreban proton, pa se zbog toga Fentonovi procesi odvijaju u kiseljoj sredini.

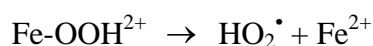
Jon Fe^{3+} može reagovati sa vodonik-peroksidom na sledeći način:



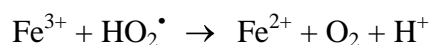
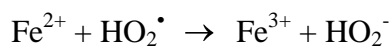
Hidroksilni radikali mogu da reaguju sa jonom Fe^{2+} , i tada dolazi do prekidanja lančane reakcije:



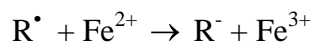
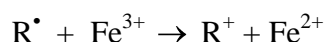
Dobijeni gvožđe(II)-hidroperoksil jon (Fe-OOH^{2+}) se razlaže na hidroperoksidni radikal i jon Fe^{2+} :



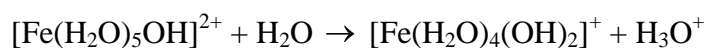
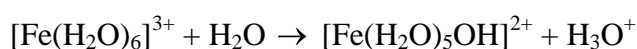
Hidroperoksidni radikali mogu reagovati sa feri ili fero jonima:



Organski radikali R^\bullet koji nastaju apstrakcijom protona, mogu biti oksidovani feri jonom ili redukovani fero jonom:



U ovoj reakciji se regenerišu fero joni i time se završava katalitički krug Fentonovog procesa. Sa druge strane, fero joni generisani tokom Fentonovog procesa mogu biti hidratizirani, i mogu reagovati sa hidrosilnim jonima i formirati ferihidroksno komplekse koji se talože na pH od 3 do 7:



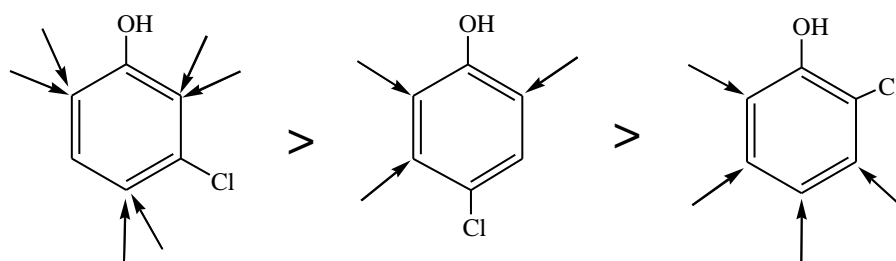
Zbog taloženja, feri jon je nedostupan za dalje reakcije. Mane Fentonovog procesa su to što se mora kontrolisati pH da ne bi došlo do ovih taložnih reakcija, i to što se otpadni mulj koji nastaje na kraju tretmana mora ukloniti.

Fentonov reagens se danas koristi za tretman i organskih i neorganskih supstanci u laboratorijskim uslovima kao i na terenu. Uspešno se koristi za dekolizaciju, uklanjanje mirisa, ukusa, za degradaciju toksičnih materija, (čineći ih pogodnijim za sekundarni biološki tretman), za degradaciju zemljišta zagađenog naftom, za uklanjanje boja, degradaciju organskih molekula (2,4,6-trinitrotoluena, 2,4-dinitrofenola, hlorbenzena, tetrahloretilena, hlorfenola, halometana). Treba napomenuti da Fentonov reagens nije univerzalni, postoje molekuli na koje on nema dejstva, kao što su sirćetna kiselina, aceton, ugljen-tetrahlorid, metilen-hlorid, n-parafini, maleinska kiselina, oksalna kiselina, trihloretani, itd. Postignut stepen degradacije se značajno može povećati kombinacijom sa drugim oksidacionim tehnikama, kao što su fotokataliza i ultrasonična iradijacija. Takođe, može se koristiti u kombinaciju sa fotokatalitičkim metodama (foto-Fenton).

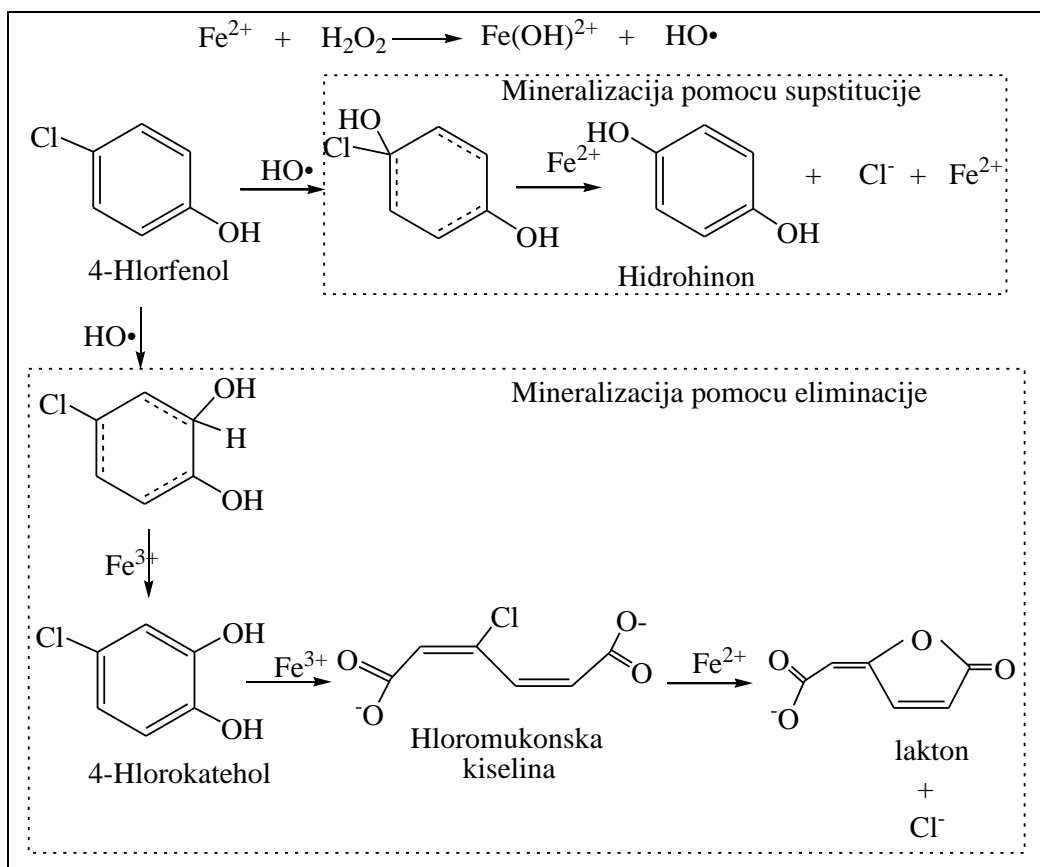
Optimalni pH za odvijanje Fentonove reakcije je oko 3. Na nižim vrednostima (pH=2,5) dolazi do formiranja feri hidroksno kompleksa koji sporije reaguju sa H_2O_2 pa samim tim ima manje reaktivnih hidrosilnih radikala, odnosno manji je stepen degradacije. Na jako niskim vrednostima pH dolazi do efekta hvatača hidrosilnih radikala od strane vodoničnih jona, a takođe je inhibirana reakcija Fe^{3+} sa H_2O_2 . Na pH vrednostima većim od 4 povećava se stepen degradacije, zbog smanjenja količine čestica

gvožđa u rastvoru, verovatno zbog formiranja Fe(II) kompleksa i taloženja gvožđe oksid-hidroksida koji inhibiraju regeneraciju jona gvožđa. Stepenn degradacije se obično povećava sa povećanjem koncentracije jona gvožđa. Sa druge strane prevelika količina gvožđa može dovesti do povećanja provodljivosti rastvora. Koncentracija vodonik-peroksida ima mnogo značajniju ulogu u procesu degradacije. Obično se stepenn degradacije povećava sa povećanjem koncentracije H₂O₂. Međutim, mora se voditi računa o primenjenoj koncentraciji, zbog toga što zaostali H₂O₂ povećava HPK vrednost. Takođe, prisustvo H₂O₂ je štetno po žive organizme, naročito ako se posle tretmana Fentonom primenjuje biološki tretman. Još jedna negativna posledica H₂O₂ je to što kada je prisutan u većim količinama ponaša se kao hvatač za generisanje hidroksilnih radikala (Neyens, Baeyens, 2003; Legrini et al., 1993; Gogate, Pandit, 2004a).

Kod reakcije Fentonovog reagesa sa monohlorovanim derivatima fenola, zbog dirigujućih efekata kod 3-hlorfenola, očekuje se veći stepenn degradacije, nego kod 4-hlorfenola i 2-hlorfenola. Kod 2-hlorfenola, postoje izvesne sterne smetnje, usled orto supstitucije, i sternog odbijanja između -OH i -Cl supstituenata, usled čega je stepenn degradacije kod 2-hlorfenola manji (Slike 21 i 22) (Tang, 2004).



Slika 21. Poređenje lakoće oksidacije hlorovanih fenola (3-hlorfenol, 4-hlorfenol, 2-hlorfenol)

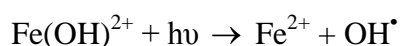


Slika 22. Mogući mehanizam degradacije 4-hlorfenola sa Fentonovim reagensom (Tang, 2004)

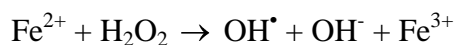
2.2.5 Foto-Fenton reagens ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

Stepen degradacije organske komponente Fentonovim procesom se povećava kada se upotrebi i UV-VIS zračenje. Ovaj modifikovani proces se naziva foto-Fentonov proces i odvija se u tri koraka. Mehanizam reakcije počinje fotolizom hidroksilnog feri kompleksa $[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$ do hidroksilnog radikala i fero jona, koje je praćeno Fentonovom reakcijom i oksidacijom organske komponente. Takođe, dolazi do rekombinacije slobodnih radikala i skavendzera u prisustvu H_2O_2 koji gradi $\text{OH}\cdot$ radikale.

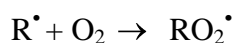
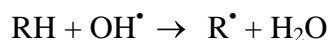
Korak 1: Fotoliza feri kompleksa do hidroksilnog radikala i fero jona :



Korak 2: Generisani Fe^{2+} joni reaguju sa H_2O_2 i dolazi do stvaranja slobodnih radikala. Fe^{3+} joni nastali u ovom procesu reaguju sa H_2O_2 i ponovo se regenerišu Fe^{2+} joni.



Korak 3: Hidroksilni radikali koji se formiraju su jako reaktivni oksidanti i iniciraju oksidativnu degradaciju polutanata, što može dovesti do totalne minerealizacije organskih polutanata.



Organski radikal, koji je nastao u ovoj reakciji odmah reaguje sa rastvorenim kiseonikom i gradi peroksidni radikal koji inicira slobodno radikalsku reakciju što dovodi do dalje oksidacije.

Za fotolizu kod foto-Fentonovog procesa se mogu koristiti tipične UV lampe, UV-A i VIS izvori svetlosti (polihromatske Hg lampe, sijalice crne svetlosti, fluorescente sijalice, vidljiva svetlost). Kao i kod Fentonovog procesa, potrebno je da se reakcija odvija u kiseloj sredini, a nakon tretmana je neophodno ukloniti mulj (Gogate, Pandit, 2004a ; Gogate, Pandit, 2004b).

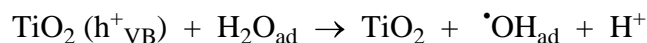
2.2.6 Fotokatalitička degradacija pomoću TiO_2 (TiO_2/UV)

Pod uticajem UV zračenja ($\lambda < 390$ nm) u prisustvu TiO_2 , nastaju hidroksilni radikali. Proces započinje stvaranjem para šupljina (h^+)/elektron (e^-).



gde je h^+_{VB} je šupljina u valentnoj traci, a e^-_{CB} je elektron u provodnoj traci.

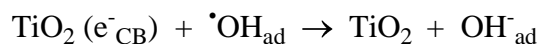
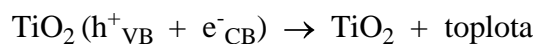
Oksidacija adsorbovane vode ili hidroksilnih jona od strane šupljina u valentnoj traci na ekscitovanoj površini, daje hidroksilne radikale.



Na površini katalizatora, kiseonik ili drugi elektron akceptori su redukovani.



Degradacija adsorbovanog jedinjenja je moguća ili direktnom oksidacijom na površini katalizatora ili oksidacijom od strane hidroksilnih radikala. Ova metoda ima nisku efikasnost zbog moguće rekombinacije h^+/e^- parova i redukcije adsorbovanih hidroksilnih radikala.



Postoje tri glavna problema za uspešnu primenu ove metode :

- dubina prodora ekscitovane svetlosti u vodenu suspenziju TiO_2 mora se povećati
- skupi procesi odvajanja TiO_2 nakon tretmana moraju se izbeći
- mora se postići povećanje niske kvantne efikasnosti degradacionog procesa na ekscitovanom katalizatoru .

Zato se TiO_2 imobilize na staklenim vlaknima u fotoreaktoru. Takođe je moguća modifikacija sa Al, Nb, itd., kako bi se dobilo više šupljina na površini fotokatalizatora (Tang, 2004).

2.3 Unapređeni oksidacioni procesi (AOP): neravnotežne plazme

Električna pražnjenja u gasovima su jedna od najfascinantnijih pojava u prirodi, pošto ih ljudi hiljadama godina posmatraju u vidu munja i gromova. Električna pražnjenja u gasovima, i njima prozvedena neravnotežna plazma čine posebnu klasu AOP-a i predmet su ovog rada. Zajedničko svojstvo električnih pražnjenja je formiranje plazme, tj. mešavine teških čestica (ekscitovanih i neekscitovanih molekula, pozitivnih i negativnih jona, slobodnih radikala) i lakih čestica (elektrona i fotona) koje su generisane tokom ekscitacije i jonizacije gasa pod dejstvom samog pražnjenja. Shodno tome, termin “plazma” opisuje stanje materije u kojoj teške vrste, tj. neutralne i jonizovane čestice potiču iz gasa u koji je uneto dovoljno energije. Plazma se može definisati i kao (kvazi) elektroneutralni jonizovani gas. Nju je moguće stvoriti izvan nezavisno i projektovati na metu ili je stvoriti nad vodom ili u vodi. U oba slučaja, visokoreaktivne oksidacione vrste koje se lokalno formiraju mogu da reaguju sa molekulima zagađivača (Moreau et al., 2008).

Termin “plazma” prvi je uveo Langmuir (Langmuir, 1929), koji je 1923. godine istraživao fiziku i hemiju svetlosti koju emituje sijalica sa volframovim vlaknom. Posmatrajući način na koji elektrificirani fluid nosi elektrone i jone, podsetilo ga je na krvnu plazmu koja nosi crvene i bele krvne ćelije. To su bili počeci razvoja fizike plazme, koja je tek početkom 1950-ih godina u potpunosti priznata kao posebna disciplina. Posle Langmuir-a, istraživanje plazmi se postepeno širi i u druge pravce, od kojih je najznačajnije otkriće Zemljine jonosfere i saznanje da se najveći deo Univerzuma sastoji od plazme.

Postoje dva tipa plazmi, odnosno one mogu biti **ravnotežne** (eng. *thermal*, što znači „u toplotnoj ravnoteži”) i **neravnotežne** (eng. *non-thermal* – „nije u toplotnoj ravnoži”) što zavisi od uslova u kojima su nastale. Klasifikacija plazmi je bazirana na temperaturama elektrona i teških vrsta u plazmi.

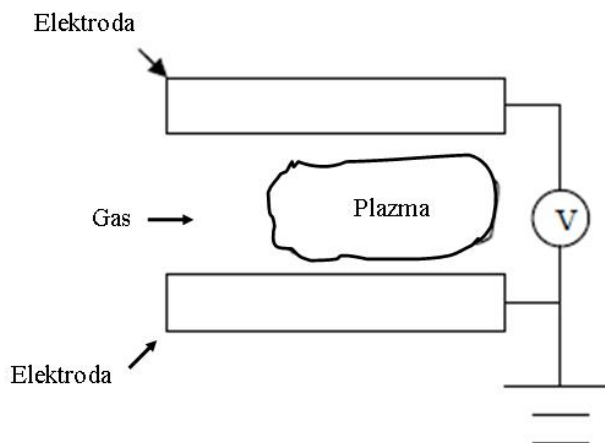
Ravnotežne plazme. Plazma, kao jonizovano stanje materije, sastoji se od kvazineutralne smeše neutralnih vrsta, pozitivnih i negativnih jona i elektrona sa prosečnom toplotnom energijom koja obično prelazi 0,5 eV (1 eV= 11500 K). Kod termalnih plazmi, gas se obično zagreva do temperature koja je dovoljno visoka da se gas delimično ili u potpunosti jonizuje (4000-20000 K). Dakle, sve vrste u plazmi su u toplotnoj ravnoteži jedna sa drugom, tj. njihove temperature su jednake, $T_i = T_e = T_g$ (i=jon,

e=elektron, g=neutralni gas). Elektronska i jonska gustina (n_e i n_i , respektivno) mogu se, ukoliko je temperatura dovoljno visoka, porediti ili čak premašiti gustine neutralnog gasa (n_g). Bez obzira na stepen jonizacije, a u navedenom opsegu temperatura, uvek će biti približno jednak broj elektrona i jona u plazmi ($n_e \simeq n_i$). Dakle, na značajnoj velikoj skali, plazma će sama po sebi izgledati kao neutralno naelektrisana.

2.3.1 Neravnotežne plazme

Neravnotežne plazme (hladne plazme) se generišu tokom električnih pražnjenja pri nižim pritiscima gasa i korišćenjem manje snage. Odlikuje ih temperatura elektrona koja je znatno viša od temperature gasa na makroskopskom nivou i samim tim ne postoji lokalna termodinamička ravnoteža. Takođe plazme, koje su formirane na pritiscima koji su bliski atmosferskom i na sobnoj temperaturi, od posebnog su interesa za primenu u tehnici i industriji, jer ne zahtevaju posebne uslove. Na primer, tipične neravnotežne plazme su korona pražnjenje, pražnjenje sa klizećim lukom (eng. *gliding arc discharge*) i dielektrično barijerno pražnjenje (DBD, eng. *dielectric barrier discharge*).

Jednostavno pražnjenje je šematski prikazano na Slici 23. Izvor visokog napona omogućava proticanje struje kroz gas koji je na niskom pritisku i koji se nalazi u prostoru između dve elektrode. Tokom tog procesa, gas se jonizuje i formira se plazma, koja je obično slabo jonizovana. Plazma nije u toplotnoj ravnoteži, jer je $T_e \gg T_g$ i $T_e > T_i > T_g$. Temperatura jona može da ima bilo koju vrednost između T_e i T_g , u zavisnosti od tipa plazme. Pored toga, stepen jonizacije kod neravnotežnih plazmi je obično mnogo manji nego što je to slučaj kod ravnotežnih plazmi. U Tabeli 7 sumirane su osnovne kvantitativne karakteristike ravnotežne i neravnotežne plazme, gde su prevashodno dati odnosi temperatura i gustina različitih vrsta koje čine plazmu.



Slika 23. Šematski prikaz pražnjenja

Tabela 7. Poređenje ravnotežne i neravnotežne plazme. Indeksi označavaju kvantitet: jona (i), elektrona (e) i gasa (g); ($x_{iz} = n_i / [n_g + n_i]$ = stepen jonizacije plazme)

	Ravnotežna plazma	Neravnotežna plazma
Temperatura	$T_i \approx T_e \approx T_g$ 4000-20000K	$T_e \gg T_g$, $T_e > T_i > T_g$ $T_e \sim 1-10\text{eV}$ (10^4-10^5 K)
Gustina / Jonizacija	$n_i \approx n_e, x_{iz} \leq 1$	$n_i \approx n_e \leq 10^{-4} n_g$
Toplotna ravnoteža	Da	Ne

2.3.1.1 Električna pražnjenja u gasu na visokom pritisku

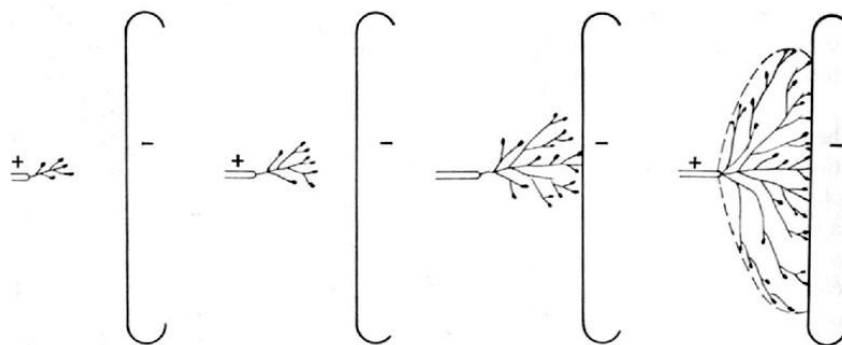
Generalno, električna gasna pražnjenja se mogu podeliti na ona koja se dešavaju na *niskim* pritiscima (1000 Pa i manje) kao što su tinjava (eng. *glow*) pražnjenja i ona koja se javljaju na *visokim pritiscima* (> 10.000 Pa) kao što su npr. korona i varnica. Lučno pražnjenje se može dešavati i u uslovima niskog i u uslovima visokog pritiska.

2.3.1.1.1 Korona pražnjenje

Korona pražnjenja imaju relativno malu snagu električnog pražnjenja i odvijaju se na atmosferskom pritisku ili blizu atmosferskog pritiska. Korona se generiše pomoću jakog električnog polja korišćenjem elektroda u obliku žice sa malim prečnikom, igle ili

elektroda sa oštirim ivicama. Korona pražnjenja postoje u više oblika u zavisnosti od polariteta polja i geometrijske konfiguracije elektroda. Nastaje u nehomogenom polju, pri čemu jedna ili obe elektrode imaju mali poluprečnik u odnosu na rastojanje između njih. Obično su potrebni visoki naponi (20 - 40 kV), ali ipak niži od onog potrebnog za pojavu varnice pri istom rastojanju između elektroda.

Pri korišćenju jednosmernog napona javlja se pozitivna ili negativna korona, odnosno svetljenje oko anode ili katode, u zavisnosti koja ima mali poluprečnik. U vazduhu se oko katode formiraju crveni pramenovi, a oko anode svetlo plava, homogena svetlost. Pri korišćenju naizmjeničnog napona pozitivna i negativna korona se smenjuju na elektrodi sa malim poluprečnikom.



Slika 24. Razvoj pozitivne korone

Formiraju se dve oblasti: koronalni sloj (oko elektrode sa malim poluprečnikom krivine - koronalna elektroda) i spoljašnji sloj. U koronalnom sloju dolazi do intenzivne ekscitacije i jonizacije atoma gasa. Kod negativne korone uz katodu formira se jako polje, pozitivni joni izbijaju sa katode sekundarne elektrone, koji se ubrzavaju i izazivaju jonizaciju, formirajući dovoljno jona za održavanje samostalnog pražnjenja. Kod pozitivne korone, elektroni ulaze u koronalni sloj i započinju lavinski proces. Slobodni elektroni se stvaraju u graničnoj oblasti spoljašnjeg sloja fotojonizacijom zračenjem iz koronalnog sloja. Koronalno pražnjenje se javlja kao nepotpuni proboj. Povećanjem napona koronalni sloj se širi i pražnjenje prelazi u varnični proboj i luk (visok pritisak) (Chang et al., 1991).

2.3.1.1.2 Dielektrično barijerno pražnjenje (DBD)

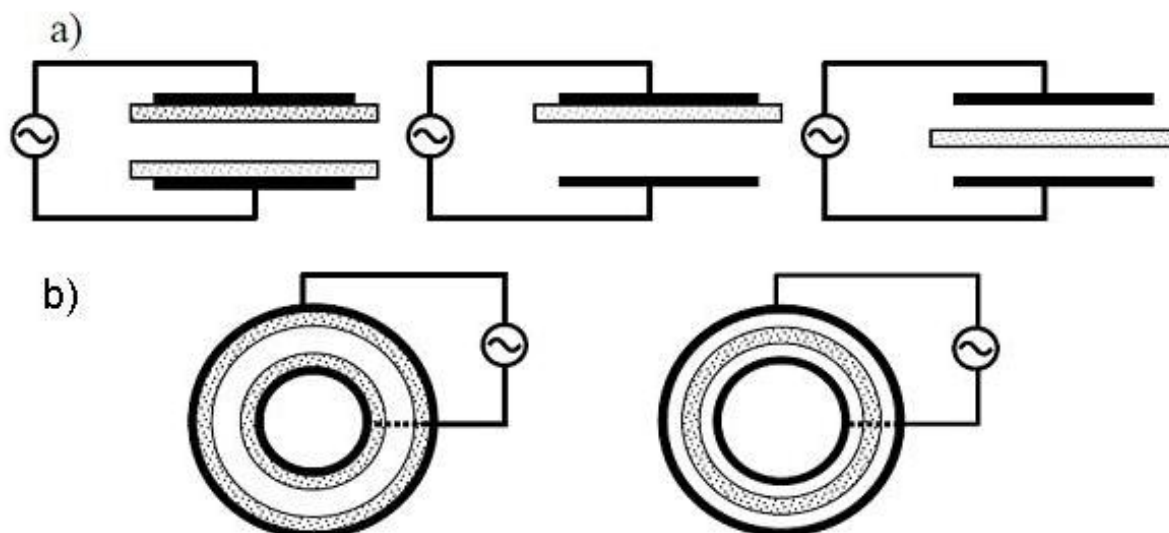
2.3.1.1.2.1 Konstrukcija i opis pražnjenja

Prelazak korona pražnjenja u varnicu, sprečeno je upotrebom nanosekundnog impulsnog napajanja. Drugi pristup, kojim se izbegava formiranje varničnih strimer kanala, (kraće – varnica), se zasniva na upotrebi dielektričnih barijera (izolatora). Dielektrično barijerno pražnjenje (eng. Dielectric Barrier Discharge – DBD) se zasniva na upotrebi dielektrične barijere koja se stavlja u prostor između elektroda, sa ciljem da se spreči formiranje varnice. Na taj način se dobija samogaseće pražnjenje koje održava nisku temperaturu teških čestica, tj tako dobijena plazma je neravnotežna i hladna. Dielektrična barijera može biti od stakla, kvarca, keramike ili drugih materijala. DBD pražnjenja rade sa nizmeničnim ili impulsnim izvorima visokog napona i obično rade na frekvencijama između 0,05 i 500 kHz. Srednja temperatura elektrona je od 20.000 do 50.000 °C. Druga zajednička karakteristika ovih pražnjenja je niska prosečna temperatura gasa, koja je bliska sobnoj temperaturi (300 K). Ova pražnjenja se ponekad nazivaju i tiha pražnjenja zbog odsustva varnice koju prati lokalno pregrevanje i generisanje lokalnih udarnih talasa i buka. Ova pražnjenja imaju veliki broj industrijskih primena, jer rade efikasno na atmosferskom pritisku različitih gasova, uključujući i vazduh, i pri prilično visokim nivoima snage, i (za razliku od pulsno korona) bez upotrebe sofisticiranog pulsno napajanja (Fridman et al., 2005).

DBD se široko primenjuje za generisanje ozona, za UV izvore i egzimerske lampe (eng. *excimer*, skraćenica od “*excited dimer*”, ekscitovanog dimera), tretman polimera (povećava se hidrofilnost, adhezivnost i mogućnost štampe), za kontrolu zagađivača i čišćenje izduvnih gasova od CO, NO_x, SO₂ i isparljivih organskih jedinjenja, za biološke i medicinske aplikacije, CO₂ lasere, za sagorevanje pomoću plazme, itd.

Dielektrična barijerna pražnjenja imaju oko 150 godina dugu tradiciju. Prva ispitivanja izveo je Siemens 1857. godine (Siemens, 1857) i ona su bila usmerena na generisanje ozona.

DBD konstrukcija može da sadrži jedan ili više slojeva dielektrika, koji se nalaze između metalnih elektroda. Dve specifične DBD konfiguracije, planarna i cilindrična (koaksijalna), date su na Slici 25.



Slika 25. Tipične konfiguracije dielektričnog barijernog pražnjenja (DBD):
a) Planarna geometrija; b) Cilindrična geometrija (Fridman, 2008).

Postoji veliki broj načina da se dobije DBD, ali u osnovi svake konstrukcije su dve elektrode između kojih je postavljena bar jedna barijera od dielektrika. Dielektrik je izolator i ne propušta jednosmernu električnu struju. Zato se kod DBD-a isključivo primenjuje naizmenična struja. Dielektrična konstanta i debljina dielektrika, kao i promena napona u jedinici vremena određuju struju koju on može da propusti. Dielektrik ne remeti električno polje, a ima veliki otpor koji sprečava mikropražnjenja. Električno polje između elektroda mora biti dovoljno veliko da bi izazvalo proboj u gasu. Pored tipičnih materijala koji se koriste za dielektrične barijere kao što su staklo, kvarc i keramika, koriste se takođe i različite folije, teflon i drugi izolacioni materijali, kao i feroelektrici.

Na visokom pritisku je mehanizam Tausendovog (Townsend) električnog proboja u gasu, karakterističan za niske pritiske, zamenjen strimerskim probojem, koji dovodi do stvaranja jednog ili više visokoprovodnih strujnih kanala. Zbog toga je nemoguće, pri sporom proticanju gasa, obrazovati tinjavo pražnjenje na atmosferskom pritisku između metalnih elektroda, jer, posle proboja, celokupna struja će proticati kroz lokalizovane strujne kanale, čije su karakteristike analogne jednosmernim lukovima. U DBD-u se posle proboja u gasu naelektrisanje skuplja na izolatorskim površima dielektrika kompenzujući spoljašnje električno polje koje je dovelo do proboja. Delujući kao negativna povratna sprega, dielektrik omogućava prekid proboja u gasu i stvaranje neravnotežne plazme

visokog pritiska. Tipična veličina prostora u kome se odvija pražnjenje (eng. *discharge gap*) varira u opsegu od 0,1 mm do nekoliko centimetara.

Uobičajeno, DBD radi u takozvanom filamentarnom modu. U ovom modu rada obrazovanje plazme je ograničeno na prostorno lokalizovanu oblast mikropražnjenja prečnika $\sim 0,1$ mm. Gas između mikropražnjenja nije jonizovan i služi kao rezervoar koji apsorbuje energiju oslobođenu u mikropražnjenju i kao kolektor dugoživećih čestica.

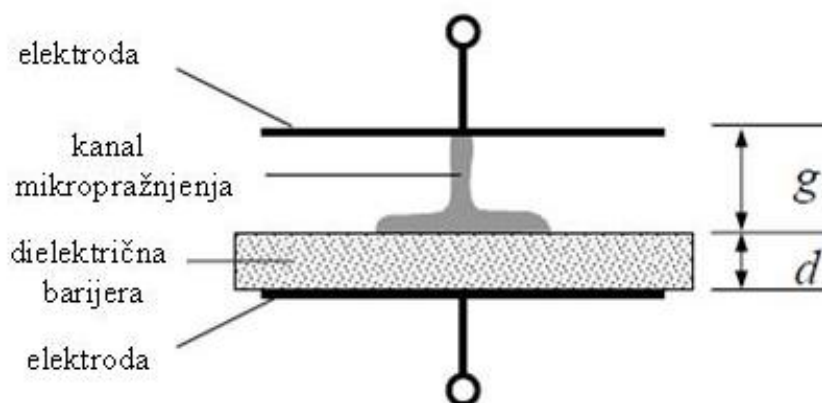
U DBD-u se stvaraju reaktivne čestice (molekuli, metastabili, radikali, joni) i UV i VUV zračenje koji su značajni za primenu, a mogu se kontrolisati pomoću parametara plazme, kao što su redukovano električno polje (E/N) i koncentracija elektrona. Poznavanje tih parametara je od suštinskog značaja za kontrolu procesa u plazmi.

Tipični uslovi za rad DBD-a su prikazani u Tabeli 8. DBP najčešće radi u filamentarnom režimu. Kad lokalno električno polje u prostoru između elektroda dostigne vrednost potrebnu za paljenje pražnjenja proboj nastaje na mnogo mesta i praćen je formiranjem filamenata, koji se nazivaju mikropražnjenja. Vreme trajanja mikropražnjenja je reda nanosekundi, i ona su ravnomerno raspoređena po dielektričnoj površini.

Tabela 8. Tipični uslovi za rad DBD-a u vazduhu (Eliasson et al.,1994)

Jačina električnog polja za prvi proboj E/N	~ 150 Td ($1 \text{ Td} = 10^{17} \text{ Vcm}^{-2}$)
Napon V_{pp}	3 - 20 kV
Frekvencija f	50 Hz - 10 kHz
Pritisak p	1 - 3 bar
Međuelektrodno rastojanje g	0,2 - 5 mm
Dielektrični materijal	staklo, Al_2O_3 , feroelektrici ...
Debljina dielektrika d	0,5 - 2 mm
Relativna dielektrična propustljivost ϵ_r	5 - 10 (staklo),...,7000 (feroelektrici)

Na Slici 26 dat je šematski prikaz DBD-a sa jednom dielektričnom barijerom. Kad napon u gasu dostigne vrednost napona proboja pali se pražnjenje kroz veliki broj mikropražnjenja. Proboj u gasu počinje skoro istovremeno u mnogim tačkama na površini dielektrika.

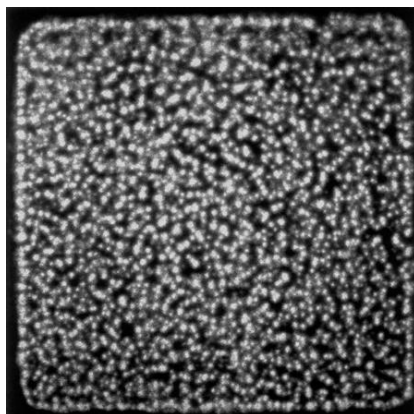


Slika 26. DBD sa jednim dielektrikom: (d-debljina dielektrika; g- debljina gasa)

Razvoj mikropražnjenja se može podeliti u tri karakteristične etape.

1. *Predprobojna faza.* Elektroni (i joni nastali zahvatom elektrona) se nagomilavaju ispred anode (prema polaritetu izvora napajanja u jednom polu-periodu) stvarajući negativno prostorno naelektrisanje. Zbog toga se obrazuje jako lokalno električno polje ispred anode. Ako polje dostigne kritičnu vrednost, počinje proboj sa anodne površi. Predprobojna faza traje najviše 0,5 μ s.
2. *Faza prostiranja.* U ovoj fazi se jonizacioni talas (tj. talas jakog lokalnog električnog polja) prostire ka katodi jonizujući gas koji mu se nalazi na putu. Ova faza traje 1 - 2 ns.
3. *Faza gašenja.* Karakteristika ove faze je nagomilavanje naelektrisanja na površini dielektrika, što dovodi do kompenzovanja spoljašnjeg električnog polja. U ovoj fazi dolazi do gašenja mikropražnjenja.

U drugom poluperiodu napona spoljašnjeg izvora obrazuje se mikropražnjenje u suprotnom smeru. Dielektrična barijera ograničava količinu proteklog naelektrisanja i energiju mikropražnjenja, čime je onemogućeno da pražnjenje pređe u luk. Na površini dielektrika, mikropražnjenje prelazi u površinsko pražnjenje pokrivajući površinu poluprečnika znatno većeg od poluprečnika filameta. Tipičan oblik filameta je šematski prikazan na Slici 26.



Slika 27. Snimak mikropražnjenja kroz transparentnu elektrodu DBD-a na atmosferskom pritisku u vazduhu (originalna veličina: 6x6 cm, vreme ekspozicije 20 ms)(Fridman, 2008).

Na Slici 27 su prikazana mikropražnjenja formirana u DBD-u sa vazduhom na atmosferskom pritisku i sa međubarijernim rastojanjem od 1 mm. Ovi "otisci" mikropražnjenja fotografisani kroz transparentnu elektrodu se nazivaju Lihtenbergove (*Lichtenberg*) figure. Istraživanje DBD je fokusirano na kreiranje karakterističnog mikropražnjenja, što se postiže upotrebom posebnih svojsava gasa, podešavanjem pritiska i temperature, optimizacijom geometrije elektroda, kao i osobinama dielektrika. Tipične osobine mikropražnjenja (filamenata) su prikazane u Tabeli 9. Prečnik propagacionog strimera, na primer, zavisi od gustine gasa i od njegovih jonizacionih karakteristika. Shodno tome, prečnici strimer kanala u različitim gasovima mogu biti grupisani po sledećem redosledu:

kiseonik < ugljen-dioksid < vazduh < azot < ksenon < helijum.

Tabela 9. Karakteristične osobine mikropražnjenja (Xu, 2001)

Trajanje	1-10 ns	Gustina elektrona	10^{14} - 10^{15} /cm ³
Poluprečnik filameta	100µm	Srednja energija elektrona	1-10 eV
Maksimalna jačina struje	0,1 A	Temperatura gasa	300 K
Gustina struje	100-1000 A/cm ²	Gustina energije	1-10 mJ/cm ³
Jonizacija	10^{-4}	Disipaciona energija	1 µJ
Protoklo naelektrisanje	0,1-1 nC		

Posebna DBD modifikacija, sastoji se od jedne elektrode koja je na visokom naponu i vodi se do spoljašnjih provodljivih objekata (kao što je ljudsko telo, za primenu u medicini) koji imaju funkciju druge elektrode, koja se zove plutajuća elektroda (FE-DBD, floating-electrode DBD) (Fridman, 2008; Xu, 2001; Eliasson et al., 1994).

2.3.1.1.2.2 Električna pražnjenja i neravnotežna plazma iznad vode - produkcija aktivnih hemijskih vrsta u gasnoj i vodenoj fazi

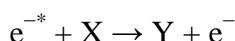
Električna pražnjenja, koja se dešavaju u vazduhu ili kiseoničnom okruženju, indukuju konverziju kiseonika u ozon. Pored ozona, električna pražnjenja u vazduhu proizvode različite aktivne hemijske vrste, kao što su: O^{\bullet} , $\bullet OH$, N^{\bullet} , O_3^* , N_2^* , N^* , OH^- , O_2^- , O^- , O_2^+ , N_2^+ , N^+ , O^+ , itd. Ove vrste su kratkoživeće i brzo se raspadaju kada se ozonom obogaćen vazduh/kiseonik uvodi u vodu. Međutim, ako je reaktor dizajniran tako da se pražnjenje odvija na bliskoj dodirnoj površini sa vodom, odnosno neposredno iznad nivoa vode, neke od ovih vrsta se mogu dobiti u vodi i uništavati zagađivače. Na taj način, jedinica za tretman vode postaje jednostavnija jer nema potrebe za posebnim reaktorom sa električnim pražnjenjem za sintezu ozona, kao ni dodatnih konstrukcionih elemenata za unošenje ozonom obogaćenog vazduha/kiseonika. Električna pražnjenja u vodenoj pari su takođe moguća i ona proizvode $\bullet OH$, H^{\bullet} , O^{\bullet} , HO_2^{\bullet} , HO_2^- , H^+ , O^- , OH , O_3 , H_2O_2 , itd. Većina ovih vrsta su među najačim oksidacionim sredstvima (Tabela 3). Dakle, umesto *ex situ* električnih pražnjenja za proizvodnju ozona, *in situ* električna pražnjenja u vodi mogu da obezbede uslove da se iskoristi većina ovih aktivnih hemijskih vrsta za remedijaciju zagađene vode. Osim toga, intenzivno električno polje koje je potrebno za električno pražnjenje, destruktivno je za nekoliko vrsta mikroorganizama koji se mogu naći u vodi. Električna pražnjenja u vodi, takođe, mogu da proizvedu UV zračenje i šok talase koji pomažu u uništavanju zagađivača. Iz tih razloga, direktna pražnjenja u vodi jedna su od najboljih tehnologija za preradu vode i ona su mnogo efikasnija za primenu u zaštiti životne sredine od konvencionalnih oksidanata i dezinfekcionih sredstava. Tehnike direktnih električnih pražnjenja u vodi i električnih pražnjenja u neposrednoj blizini površine vode brzo se razvijaju i testiraju u industrijskim razmerama za tretman vode i otpadnih voda.

Električna pražnjenja koja se često koriste za prečišćavanje vode su: a) dielektrična barijerna pražnjenja i b) impulsna korona pražnjenja.

U slučaju primene dielektričnih barijernih pražnjenja, jedan sloj dielektrika može da bude i sama voda koja se tretira. Pošto mikropražnjenje kod DBD traje kratko, samo elektroni kao najlakše naelektrisane čestice, mogu da dobiju visoke energije, dok ostatak težih vrsta i naelektrisanih vrsta, ostaje na temperaturi koja je bliska sobnoj. Slobodni elektroni mogu da pokrenu plazma hemijske reakcije koje su odgovorne za proizvodnju slobodnih radikala i jona, koji na kraju uništavaju zagađivače. Elektroodni material može

imati i katalitički efekat na reakcije koje se odvijaju tokom remedijacije vode. U slučaju hemijskih reakcija u gasnoj fazi, elektrode od bakra su bolje od elektroda od nerđajućeg čelika, verovatno zbog katalitičkog efekta bakra. Primećeno je da je elektrodni material ekscitovan tokom električnih pražnjenja u vodi. Međutim, eventualni katalitički efekat elektrodnog materijala na plazma hemijske reakcije u vodi još nije publikovan.

Visokoenergetski elektroni koji su proizvedeni u električnom pražnjenju, u neelastičnom sudaru sa ambijentalnim molekulima, kao posledicu imaju ili ekscitaciju, disocijaciju, zahvat elektrona ili jonizaciju ciljnog molekula, što je ilustrovano u Tabeli 10. Generalni tip ove reakcije bi bio:



gde e^{-*} označava visokoenergetsko stanje, X je reaktant i Y je produkt.

Tabela 10. Neki primeri ekscitacije, disocijacije, jonizacije i zahvata elektrona sa visokoenergetskim elektronima u električnom pražnjenju u vazduhu (Malik et al., 2001)

Ekscitacija	$e^{-*} + N_2 \rightarrow N_2^* + e^{-}$
Disocijacija	$e^{-*} + N_2 \rightarrow N^{\bullet} + N + e^{-}$
	$e^{-*} + O_2 \rightarrow O^{\bullet} + O + e^{-}$
	$e^{-*} + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + H + e^{-}$
Jonizacija	$e^{-*} + O_2 \rightarrow O_2^+ + 2e^{-}$
Apstrakcija elektrona	$e^{-*} + O_2 + M \rightarrow O_2 + M$

Na primer, atomski kiseonik (O^{\bullet}) brzo nestaje, odnosno njegovo vreme života u gasnoj fazi je kratko i može da bude 200 ili 300 μ s. Ovo ukazuje da će se atomski kiseonik pretvoriti u ozon u interakciji sa kiseonikom i da neće difundovati u vodu (Oda et al., 2006).

U slučaju električnih pražnjenja u vodi, primarni reaktant je H_2O . Glavne reakcije za proizvodnju slobodnih radikala i njihovu terminaciju u vodi su date u Tabeli 11. Slobodni radikali, a posebno O^{\bullet} i $\cdot OH$ u slučaju vazduha i $\cdot OH$ u slučaju vode, imaju glavnu ulogu u uništavanju zagađivača. H_2O_2 i O_3 mogu da oksiduju neka organska jedinjenja, ali njihove brzine reakcija su mnogo manje nego što je reakcija sa $\cdot OH$.

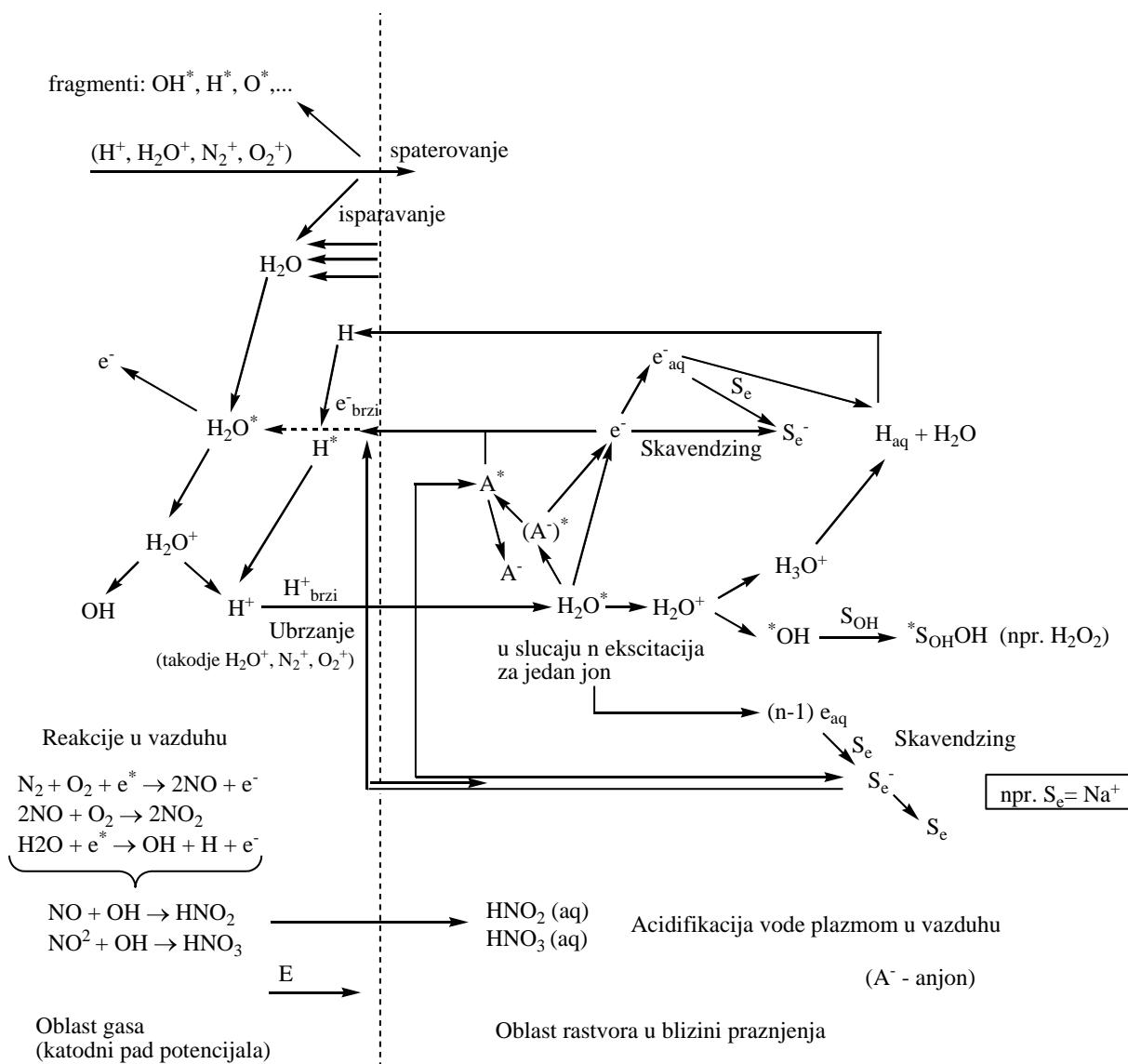
Tabela 11. Glavne reakcije koje su odgovorne za proizvodnju slobodnih radikala njihovu terminaciju u električnim pražnjenjima u vodi i njihove odgovarajuće konstante brzina (k) (Malik et al., 2001)

Reakcija	k
$H_2O \rightarrow HO^\bullet + H^\bullet$	$9,25 \times 10^{-10} \text{ M s}^{-1}$
$H_2O \rightarrow \frac{1}{2} H_2O_2 + \frac{1}{2} H_2$	$1,2 \times 10^{-6} \text{ M s}^{-1}$
$2H_2O \rightarrow H_3O^+ + e_{eq}^- \quad HO$	$2,35 \times 10^{-9} \text{ M s}^{-1}$
$H^\bullet + O_2 \rightarrow HO_2$	$1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$H^\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O \quad HO$	$1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O \quad HO_2$	$5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$e_{eq}^- + HO^\bullet \rightarrow HO$	$3 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$e_{eq}^- + H^\bullet + H_2O \rightarrow HO \quad H_2$	$2,5 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$e_{eq}^- + H_2O_2 \rightarrow HO^\bullet \quad HO$	$1,2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$H^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O$	$2,4 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$4,0 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$2HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2,0 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$H^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$H^\bullet \rightarrow H_2$	$1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$HO_2^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O \quad O_2$	$1,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
$H_3O^+ + HO^- \rightarrow 2H_2O$	$3,0 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

U slučaju električnih pražnjenja u vazduhu, azot može da se oksiduje do NO_2 i da se rastvori u vodi. Azotna kiselina koja nastaje kao proizvod smanjuje pH rastvora. U kakvom će odnosu nastati aktivne vrste u električnom pražnjenju u vodi i u pražnjenjima iznad vode, npr. $\bullet OH$, O^\bullet , H^\bullet , H_2O_2 i O_3 , zavisi od načina formiranja strimera i njihovog mehanizma širenja, na šta utiču mnogi parametri kao što su primenjen napon, oblik vrha igličaste electrode kod korona pražnjenja i performanse dielektrične barijere kod DBD. Pregled značajnih reakcija u plazma-tečnost katodnoj interakciji tokom pražnjenja u vazduhu date su na Slici 28.

Takođe, vrsta gasa, u kojem se odvija pražnjenje u sistemima pražnjenja iznad vode ili koji se produvava kroz rastvor u pražnjenjima pod vodom (korona), utiče na formiranje i odnos aktivnih oksidacionih vrsta. O_3 i H_2O_2 koji se proizvode tokom električnih pražnjenja prelaze u slobodne radikale kroz reakcije slične onima kod ostalih AOP-a. Pre svega, $\bullet OH$ je odgovoran za oksidaciju organskih jedinjenja, kako u slučaju ozonizacije

tako i u slučaju električnih pražnjenja u vodi ili iznad nivoa vode. Aditivi, kao što su H_2O_2 i O_3 , tokom električnog pražnjenja pokazuju sinergetski efekat na uništavanje organskih jedinjenja, pošto ova jedinjenja prelaze u slobodne radikale pod dejstvom strimera.



Slika 28. Pregled značajnih reakcija u plazma-tečnost katodnoj interakciji tokom pražnjenja u vazduhu (Bruggeman, Leys, 2009)

Električna pražnjenja u gasovima troše mnogo puta manje energije od električnih pražnjenja u vodi. Visokoenergetski joni i slobodni radikali koji su proizvedeni u gasu mogu lako da idu u vodu i da oksiduju zagađivače u takvim sistemima (Malik et al., 2001; Bruggeman, Leys, 2009).

U radu Grabovskog i saradnika (Grabowski et al., 2006) ispitivana je efikasnost rada reaktora na bazi korona pražnjenja iznad vode, na primeru degradacije fenola. Ovaj sistem pražnjenja je najbliži dielektričnom barijernom pražnjenju iznad vode, koje je ispitivano u okviru ovog rada. Grabovski je ispitivao uticaj dodatka H_2O_2 , FeSO_4 i NaOH na efikasnost degradacije. Smatra se da dodatak H_2O_2 i FeSO_4 (Fentonova reakcija) povećava udeo $\cdot\text{OH}$. Pri dodatku NaOH primećeno je veće rastvaranje O_3 iz gasne faze u vodenoj fazi, a razlog je verovatno pretvaranje ozona u hidroksilni radikal u baznim uslovima. Nasuprot tome, na niskim pH vrednostima koncentracija O_3 iznad tečnosti je viša nego u slučaju visokih pH vrednosti.

2.3.1.1.2.3 Dijagnostika plazma produkovanih aktivnih vrsta u rastvoru

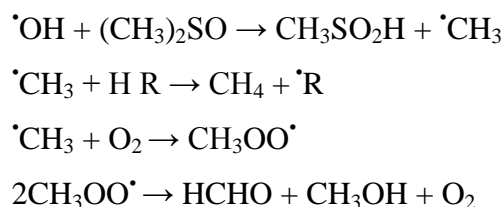
U literaturi se može naći nekoliko dijagnostičkih metoda koje se primenjuju za proučavanje tečnosti koja je bila u kontaktu sa električnim pražnjenjem, tj. plazmom. Pored praćenja promene pH i provodljivosti, postoji nekoliko metoda za karakterizaciju hemijske reaktivnosti tečnosti koja je bila u kontaktu sa plazmom za koje veliki broj prijavljenih rezultata omogućava istraživačima da uporede efikasnost rada svog reaktora sa efikasnošću rada reaktora drugih istraživača širom sveta. Tipično se za dijagnostiku koristi proizvodnja H_2O_2 , jer je dugoživeće hemijsko jedinjenje. Druge metode uključuju merenje efikasnosti degradacije jedinjenja kao što su fenol, metilensko-plavo ili drugih organskih boja. Koncentracija H_2O_2 obično se meri kolorimetrijski dodavanjem hemijskog jedinjenja koje reaguje sa vodonik-peroksidom dajući obojeni reakcioni proizvod čija se koncentracija može meriti apsorpcijom spektroskopijom (Eisenberg, 1943; Lukes, 2001; Lukes et al, 2008). Degradacija boja i metilenskog-plavog meri se apsorpcijom spektroskopijom, a uništavanje fenola se obično meri tečnom hromatografijom. Druge tehnike za identifikaciju i kvantifikaciju vrsta u tečnoj fazi koje su indukovane pomoću plazme, uključuju merenje koncentracije NO_x u rastvoru pomoću tečne hromatografije, praćenje degradacionih proizvoda metilenskog-plavog pomoću FTIR-a i elektron-spin rezonance (EPR) za detekciju $\cdot\text{OH}$ radikala i superoksidnih anjonskih radikala u rastvoru (Bruggeman, Leys, 2009).

Određivanje koncentracije hidroksilnih radikala ($\cdot\text{OH}$). Obzirom da hidroksilni radikali predstavljaju najvažniju reaktivnu vrstu u unapređenim oksidacionim procesima, veoma je važno određivanje njihove koncentracije.

Najčešće predlagana metoda je elektron spin-rezonantna spektroskopija (EPR). Pored toga, sama metoda zahteva skup aparat, pa nije primenjiva za rutinske analize.

Drugi metod je hidroksilacija aromatičnih jedinjenja, gde hidroksilni radikali reaguju sa aromatičnim jedinjenjima kao što su fenol, benzoeva ili salicilna kiselina, a zatim se hidroksilovani produkti razdvajaju i određuju gasnom ili tečnom hromatografijom i detektuju različitim detektorima. I kod ove metode se javljaju određeni problemi, kao što su ograničena rastvorljivost, stvaranje kompleksa sa gvožđem (II, III) i stvaranje superoksida.

Određivanje hidroksilnih radikala sa dimetil-sulfoksidom (DMSO) daje brojne prednosti. Kao prvo, DMSO je odlično rastvoran, a kao drugo, ne gradi komplekse sa gvožđem i drugim metalima, što bi stvaralo problem u slučaju Fenton-ove reakcije. Takođe, nije toksičan i visoko je reaktivan sa hidroksilnim radikalima pri čemu se formira metan-sulfinska kiselina (MSA), metil radikal i formaldehid:



U proteklom periodu, uglavnom je metan-sulfinska kiselina korišćena za određivanje koncentracije hidroksilnih radikala spektrofotometrijski ili sa HPLC. Međutim, istraživanja ukazuju da je metan-sulfinska kiselina samo intermedijer koji dalje reaguje sa hidroksilnim radikalima i gradi metan-sulfonsku kiselinu i sulfat.

Takođe, još jedna veoma osetljiva metoda može se koristiti, a zasnovana je na reakciji formaldehida sa 2,4-dinitro-fenilhidrazinom (DNPH), pri čemu nastaje hidrazon (DNPHo), koji se može određivati pomoću LC-UV. Kvantitativna analiza hidroksilnih radikala može da se uradi preko utvrđivanja koncentracije formaldehida. Ova metoda se može koristiti za utvrđivanje nivoa generisanog hidroksilnog radikala tokom različitih unapređenih procesa (Tai et al., 2004).

2.3.1.1.2. Ostale primene DBD

Glavne primene DBD su za generisanje ozona, otklanjanje zagađivača, tretman površina, egzimerske lampe, fluorescentne lampe bez žive i ravne plazma ekrane (Kogelschatz, 2004).

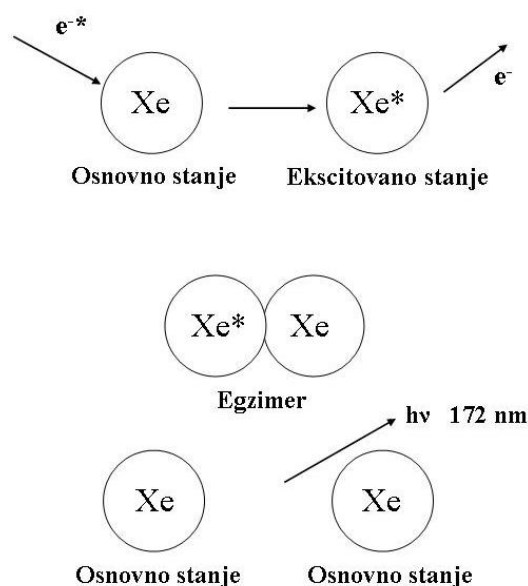
Generatori ozona. Formirane ozona na niskoj temperaturi je od suštinskog značaja, jer molekul O_3 brzo propada na povišenim temperaturama. Obično su generatori ozona cilindričnog oblika sa pražnjenjem u vidu prstena. Ulazni gas, kiseonik ili suv vazduh, prolazi kroz reaktor u aksijalnom pravcu i delimično se pretvara u ozon tokom interakcije sa velikim brojem mikropražnjenja. Veliki generatori ozona koriste nekoliko stotina cevi za pražnjenje, koje imaju dužinu od 1-2 m i proizvode do 100 kg ozona na sat. Ozon, kao jak oksidans, uglavnom se koristi za prečišćavanje vode i za izbeljivanje pulpe. U većini vodovoda instalirano je više generatora ozona. Obično je potrebna snaga od više megavata za rad generatora.

Uklanjanje zagađivača. Ove tehnologije zasnovane na neravnoj plazmi imaju prednosti kada treba da se uklone niske koncentracije zagađivača. Tipične ciljne supstance su isparljiva organska jedinjenja (VOC), kao što su ugljovodonici, hlorovani i fluorovani uljovodonici i ostali zagađivači vazduha. Kontaminacija otpadnog gasa sa VOC se javlja u mnogim industrijskim procesima, npr. u proizvodnji poluprovodnika, u raznim hemijskim procesima, u suvim sredstvima za čišćenje, u štamparijama i prodavnicama boja i lakova. Upotreba DBD ima primenu i na farmama za otklanjanje neprijatnog mirisa i u fabrikama za preradu ribe. U ovim slučajevima tretman podrazumeva uništavanje H_2S i NH_3 . Dosta se istražuje smanjenje NO_x iz automobilskih izduvnih gasova sa dizel motorima.

Tretman površina. Neravnotežne plazme se, takođe, koriste za modifikaciju i čišćenje različitih površina. Adhezija i hirofilnost polimernih površina može se poboljšati uvođenjem funkcionalnih grupa na površinu pomoću "korona tretmana", a veliki industrijski procesi danas uvek koriste DBD. Glavni istraživački napor su usmereni ka korišćenju barijernog pražnjenja za čišćenje i zaštitu od korozije čelika i aluminijuma. Takođe, istražuju se i biomedicinske aplikacije i procesi, kao što su sterilizacija i dekontaminacija površina.

Egzimerske lampe, fluorescentne lampe bez žive i ravni plazma ekrani. Formiranje egzimera (eng. *excimer*, skraćena od "excited dimer", ekscitovanog dimera) u DBD-u postao je predmet od velikog tehničkog značaja. Egzimer, prvobitno predložen za upotrebu za ultraljubičaste lampe sa velikom snagom, pronašao je još veliki broj aplikacija za egzimer bazirane fluorescentne lampe i za ravne plazma ekrane. Najvažniji predstavnik je Xe_2^* egzimer kompleks, koji se formira kada elektroni u pražnjenju imaju dovoljno energije da popune najniži elektronski nivo u ekscitovanom stanju atoma Xe i ako je u isto vreme pritisak dovoljno visok da konvertuje pobuđene atome Xe^* u dimere Xe_2^* u brzom troelementarnoj reakciji (Slika 29). U DBD ovi zahtevi mogu da budu ispunjeni. Na

atmosferskom pritisku nestabilni Xe_2^* kompleks se brzo raspada i oslobađa energiju u obliku uske oblasti VUV zračenja sa maksimumom na 172 nm. Teorijske simulacije predviđaju i do 60-80% efikasnosti za konverziju energije pražnjenja u VUV zračenje. Komercijalne Xe egzimer lampe su dostigle efikasnost od 40%. Analogni procesi se mogu koristiti sa Ar i Kr, što dovodi do još kraće talasne dužine svetlosti koja iznosi 126 i 146 nm, respektivno. Druge lampe koriste razređene gas/halogen mešavine: KrCl (222 nm), XeBr (282 nm), XeCl (308 nm). Spisak glavnih egzimer vrsta koji se stvaraju u DBD dat je u Tabeli 12 (Xu, 2001; Kogelschatz, 2003).



Slika 29. Shema formiranja egzimera Xe_2^*

Tabela 12. Spisak glavnih egzimer vrsta koji se stvaraju u DBD (Xu, 2001)

Egzimer	Talasna dužina (nm)	Egzimer	Talasna dužina (nm)
NeF*	108	XeI*	253
Ar ₂ *	126	Cl ₂ *	259
Kr ₂ *	146	XeBr*	282
F ₂ *	158	Br ₂ *	289
ArBr*	165	XeCl*	308
Xe ₂ *	172	Kr ₂ Cl*	325
ArCl*	175	I ₂ *	342
KrI*	190	XeF*	354
ArF*	193	HgI*	443
KrBr*	207	Xe ₂ Cl*	450
KrCl*	222	HgBr*	503
KrF*	249	HgCl*	558

Ove nove ultraljubičaste lampe našle su primenu za nagrivanje (eng. *etching*) površina, za UV fotopolimerizaciju lepka i boja kod štampe i za obradu materijala. VUV zračenje Xe_2^* dimera se takođe koristi za fluorescentne lampe bez žive i za plazma ekrane za velike površine televizora sa ravnim ekranom koji imaju dijagonalu 80-200 cm i debljinu od 10 cm. U oba slučaja VUV zračenje se konvertuje u vidljivu svetlost pomoću unutrašnjeg sloja od fosfora. Prednost ove nove tehnologije je da se elektrode nalaze izvan cevi za pražnjenje ili su obložene dielektričnim slojevima. Još jedna važna prednost je brz odgovor ovih lampi, za razliku od konvencionalnih fluorescentnih lampi na bazi živine pare koje zahtevaju neki period za zagrevanje i dobro definisane radne temperature. Uglavnom iz tog razloga, nove generacije mašina za kopiranje i skeniranje koriste egzimer lampe zbog značajne uštede energije, jer se lampa aktivira samo u toku skeniranja. Ravne planarne egzimer zasnovane fluorescentne lampe su razvijene za pozadinsko osvetljenje ekrana sa tečnim kristalima (LCD) i za laptop računare. Egzimer lampe obično rade sa sinusnim ili pulsničnim izvorom napona u opsegu frekvencija od 20 kHz do nekoliko stotina kHz, a unutrašnji pritisci su oko 100 kPa a razmak (eng. *gap*) je u milimetarskom opsegu. Slika na modernim plazma ekranima sastoji se od velikog broja piksela, obično 1280 x 720, od kojih je svaki minijatura egzimer lampa sa linearnom dimenzijom od 0,1 mm. Proizvodnja plazma ekrana je počela 1996. godine (Kogelschatz, 2004; Kogelschatz, 2003).

Detaljno ispitivanje DBD lampi ima za cilj komercijalnu upotrebu. Kod egzimer lampi mogu da se pumpaju velike gustine snage, tako da je moguće napraviti vrlo moćne i spektralno selektivne UV izvore koji mogu da indukuju fotohemijske i fotofizičke procese. Njihove nove primene se i dalje razvijaju. Predviđeno je da se u budućnosti koriste za UV indukovane fotodegradacione i fotooksidacione procese u kontroli zagađenja i monitoringa.

Jonske i ekscitovane atomske i molekulske vrste mogu pokrenuti hemijske reakcije koje kao krajnji rezultat u sintezi daju željene vrste (npr. ozon i ekscitovane dimere) ili uništavaju zagađivače (npr. isparljiva organska jedinjenja ili VOC, bojne otrove, mirise, NH_3 , H_2S , NO_x , CO_2 , itd.).

2.3.1.1.3 Otklanjanje zagađivača pomoću DBD

Tretman isparljivih organskih zagađivača

U literaturi se mogu naći primeri nekoliko uspešnih laboratorija i pilot postrojenja koja koriste DBD plazma remedijaciju gasova. Ispitivano je uništavanje metana (CH_4), butana (C_4H_{10}), propena (C_3H_6), benzena (C_6H_6), toluena (metilbenzena, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$), stirena (vinilbenzena, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_2$), ksilena (dimetilbenzena, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$), formaldehida (HCHO), acetaldehida (CH_3CHO), metanola (CH_3OH), propanola ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), ugljen-tetraclorida (CCl_4), dihlorometana, trihloroetana (TCA, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$), trihloroetilena (TCE, $\text{ClHC}=\text{CCl}_2$), perhloroetilena (PCE, C_2Cl_4), metilen-hlorida (CH_2Cl_2), hlorbenzena ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) i tetrafluorometana (CF_4) (reference u Kogelschatz, 2003).

Pošto se može reći da neravnotežne plazme koriste većinu energije pražnjenja za proizvodnju i ubrzanje elektrona, elektroni onda generišu visokoreaktivne slobodne radikale koji mogu selektivno da razlažu toksična jedinjenja. Ovo se može postići na niskim temperaturama gasa i na atmosferskom pritisku što predstavlja uslove od izuzetne važnosti za tretman dimnih gasova. Pri razblaženim koncentracijama zagađivača, obično manjim od 1000 ppm, tretman pomoću neravnotežne plazme zahteva znatno manje energije nego spaljivanje ili tretman termičkom plazmom. U mnogim slučajevima, to je znatno ekonomičnije od podizanja temperature celog gasa na temperature gde se postiže katalitička dekompozicija gasa (200-500 °C). Takođe, dielektrična barijera može biti premazana različitim katalitičkim materijalima za promociju željene reakcije, tako da se, na primer, dodatno povećava efikasnost dekompozicije zagađivača (Kogelschatz, 2003).

Kontrola izduvnih gasova

Nove tehnike za eliminisanje CO i ugljovodonika, iz izduvnih gasova iz automobilskih motora, koriste ubrizgavanje ozona u motor. U ovoj tehnici ozon se koristi kao vrsta oksidansa da pomogne da nafta bude spaljena u motoru u dovoljnoj meri. Ova tehnika istovremeno smanjuje ukupnu potrošnju goriva i CO i ugljovodonika u izduvnim gasovima. Mobilni generator ozona je napravljen na principu DBD i on radi pri normalnim uslovima. Injektovana količina ozona u motor je bila 13,7 mg/L. Motor tipa SH680K (Kogelschatz, 2003) radi sa istim nivoom snage i sa istim karakteristikama pri različitim brzinama motora. Normalnom brzinom od 650 obrtaja/min, posle injektovanja ozona, izduvni CO je smanjen u proseku sa 1,6 na 0,9 % i ugljovodonici sa 537 na 470 ppm. Ovaj

značajan rezultat pokazuje da ubrizgavanje ozona pomoću DBD ima pozitivan efekat na smanjenje otpada u izduvnim gasovima iz automobilskih motora (Xu, 2001; Kogelschatz, 2003).

Razni toksični zagađivači u otpadnoj vodi

U literaturi se mogu naći podaci o uništavanju velikog broja zagađivača u vodi i otpadnoj vodi pomoću ozonizovanog vazduha koji je proizveden pomoću dielektričnog barijernog pražnjena. To su sistemi gde se ozon u gasnoj fazi uvodi u tečnost pomoću različiten difuzera. Tu se praktično odvijaju klasične reakcije ozonizacije, a DBD se koristi kao generator ozona.

U ovom radu korišćen je DBD reaktor sa električnim pražnjenjem iznad vode koja se tretira. U ovom sistemu, aktivne oksidacione vrste su mnogobrojnije i reakcioni degradacioni mehanizmi su drugačiji u odnosu na klasične unapređene oksidacione procese. U literaturi se mogu naći podaci za korišćenje reaktora sa sličnim konstrukcionim rešenjima za uništavanje fenola (Hoeben et al., 1999; Bubnov et al., 2006; Grabowski et al., 2006), benzena (Baroch et al., 2008), hlorfenola (Kuraica et al., 2004; Manojlović et al., 2007; Dojčinović et al., 2008), farmaceutskih jedinjenja (Magureanu et al., 2010) i u manjoj meri organskih boja (Magureanu et al., 2008; Mok et al., 2008; Wang et al., 2008; Dojčinović et al., 2011).

2.4. Tekstilne boje

2.4.1 Interakcija svetlosti sa bojom

Boje su hemijska jedinjenja koja imaju svojstvo da apsorbuju svetlost u vidljivom delu elektromagnetog spektra zračenja, tj. od 400 do 700 nm. To je razlog zbog koga se čini da su ova jedinjenja obojena, jer ona apsorbuju jedan deo vidljive svetlosti koja je polihromatska (bela), a komparativni deo spektra propuštaju ili reflektuju što mi vidimo kao neku konkretnu boju.

Neki objekat će se videti u beloj svetlosti, koja se sastoji od svih talasnih dužina u vidljivoj oblasti (400-700 nm) u približno jednakim proporcijama, a pojaviće se u boji ako postoji selektivna apsorpcija nekih talasnih dužina i refleksija ili transmisija drugih talasnih

dužina. Objekti, koji imaju visoku refleksiju bele svetlosti, pojavice se kao beli, dok jaka apsorpcija svih taalsnih dužina proizvodi crnu boju. U Tabeli 13 data je lista boja koje posmatrač vidi kada boja u materijalu apsorbuje jedan opseg talasnih dužina od bele svetlosti. Zanimljivo je, da apsorpcija jedne grupe talasnih dužina ne može da proizvede zelenu boju od kombinacije neapsorbovanih talasnih dužina. Zbog toga, za proizvodnju zelene boje, moraju da postoje dve apsorpcione trake, jedna u crvenom opsegu iznad 600 nm, a druga u plavo-ljubičastom opsegu oko 450 nm. Boje sa dve takve apsorpcione trake se mnogo teže proizvode, pa samim tim postoji mnogo manje zelenih boja u odnosu na druge boje. Zbog toga, se zelena boja često proizvodi mešanjem žute (apsorbuje plavu) i plave (apsorbuje crvenu) boju. Kolorant je supstanca koja je sposobna da prenese boju na neku podlogu u kojoj je prisutna (Broadbent, 2001).

Tabela 13. Tipične spektralne oblasti boja i boje koje se vide posle apsorpcije materijala koji je osvetljen belom svetlošću (Broadbent, 2001)

Svetlost koju apsorbuje materijal		
Talasna dužina (nm)	Boja apsorbovane svetlosti	Boja koja se vidi
400-440	Ljubičasta	Zelenkasto-žuta
440-480	Plava	Žuta
480-510	Plavo-zelena	Narandžasta
510-540	Zelena	Crvena
540-570	Žuto-zelena	Ružičasta
570-580	Žuta	Plava
580-610	Narandžasta	Zelenkasto-plava
610-700	Crvena	Plavo-zelena

2.4.2 Klasifikacija boja, nomenklatura i proizvodnja

Postoji preko 13.000 različitih jedinjenja koja su klasifikovana kao boje u *Colour Index*-u (C.I.) 2001. godine. Oblasti njihove primene su dosta različite i koriste se za bojenje tekstila, kože, papira, polimera, hrane, *ink-jet* štampu, fotografije, kose, itd. Oko 8.000 jedinjenja iz ove grupe čine tekstilne boje i one imaju oko 40.000 komercijalnih imena u zavisnosti od proizvođača. *Colour Indeks* klasifikuje boje na osnovu dva kriterijuma i to prema: 1) hemijskoj strukturi (Tabela 14) i 2) metodi primene (Tabela 15). Za bojenje tekstila, značajnija je klasifikacija boja prema klasi primene.

Tabela 14. Klasifikacija boja na osnovu hemijske strukture

Boje na osnovu hemijske strukture	
nitrozo	indamin- i indofenolne
nitro	azinske
azo	oksantinske
hinolne	tiazinske
stilbenske	sulfidne
karotenske	hidroksiketonske
difenilmetanske	antrahinonske
triarilmetanske	indigo
ksantanske	ftalocijaninske
akridinske	organske prirodne
metinske i polimetinske	neorganski pigmenti
triazolne	
boje koje grade azo jedinjenja reakcijom na vlaknu	boje koje nastaju oksidacijom na vlaknu

Tabela 15. Klasifikacija boja na osnovu metode primene (Hunger, 2003)

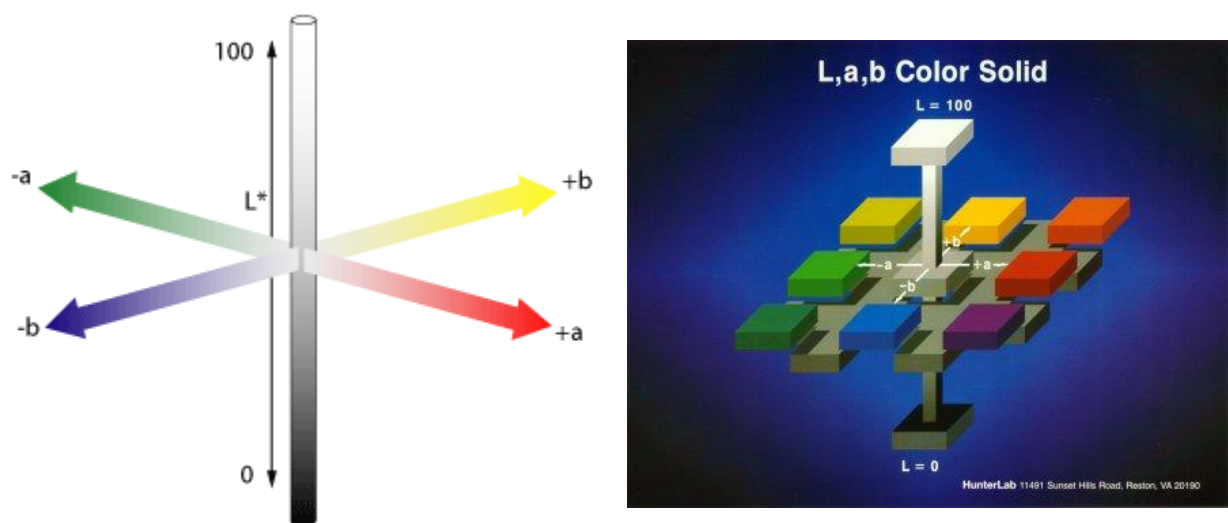
Klasa	Glavni supstrat	Metoda primene	Hemijski tip
Kisele	poliamid, vuna, svila, papir, mastilo i koža	obično od neutralnih do kiselih kupatila	azo (uključujući metalokomplekse), antrahinon, trifenilmetan, azin, ksantan, nitro i nitrozo
Azo komponente i smeše	pamuk, viskoza, acetat celuloze i poliestar	vlakna se impregniraju sa kuplujućim komponentama i tretiraju stabilizovanim rastvorom diazonijum soli	azo
Bazne	papir, poliakrilonitril, modifikovani poliamid, poliestar i mastilo	primenjuje se u kiselim kupatilima	cijan, hemicijan, diazahemicijan, difenilmetan, triarilmetan, azo, azin, ksantan, akridin, oksazin i antrahinon
Direktne	pamuk, viskoza, papir, koža i poliamid	primenjuje se u neutralnim ili blago alkalnim kupatilima uz dodatak elektrolita	azo, ftalocijan, stilben i oksazin

Tabela 15. Nastavak

Klasa	Glavni supstrat	Metoda primene	Hemijski tip
Disperzne	poliester, poliamid, acetate, akril i plastike	fine vodene disperzije se često primenjuju na visokoj temperaturi/ pritisku i niskoj temperaturi uz dodatak kerijera (nosača); tkanina se obloži bojom i peče se ili termofiksira	azo, antrahinon, stiril, nitro i benzodifuranon
Fluorescentni izbeljivači	sapuni i detergentsi, sva vlakna, ulja, slikarske boje i plastike	iz rastvora, disperzije ili suspenzije	stilben, pirazol, kumarin i naftilimid
Hrana, lekovi i kozmetika	hrana, lekovi i kozmetika		azo, antrahinon, karotenoid, triarilmetan
Hromne (močilske) boje	vuna, koža, eloksirani aluminijum	primenjuje se u kombinaciji sa solima Cr	azo i antrahinon
Oksidacione	kosa, krzno i pamuk	aromatični amini i fenoli se oksiduju na supstratu	anilinska crna i nedefinisane strukture
Reaktivne	pamuk, vuna, svila i poliamid	reaktivna grupa iz boje reaguje sa funkcionalnom grupom na vlaknu i daje kovalentnu vezu sa bojom pod uticajem toplote i pH (alkalno)	azo, antrahinon, ftalocijan, formazan, oksazin i bazne
Rastvorne	plastika, benzin, lakovi, mastila, mast i voskovi	rastvaranje u supstratu	azo, trifenilmetan, antrahinon, i ftalocijan
Sumporne	pamuk i viskoza	aromatični supstrat se natopi natrijum-sulfidom i reoksiduje do nerastvornog proizvoda na vlaknu koji sadrži sumpor	nedefinisane strukture
Redukcione	pamuk, viskoza i vuna	boje nerastvorne u vodi se rastvaraju redukcijom pomoću natrijum-hidrogensulfita, a zatim se iscrpljuju na vlaknu i nakon toga reoksiduju	antrahinon (uključujući policiklične hinone) i indigo

Svaka boja u *Colour Indeks*-u, pored C.I. naziva, ima i petocifreni C.I. broj, na osnovu koga se hemijska struktura boje može identifikovati. Na primer, jedna boja ima *Color Index* ime: C.I. Reactive Black 5 i *Color Index* broj: C.I. 20505.

Komercijalni nazivi boja se obično sastoje iz tri dela. Prva reč je žig, koji koristi određeni proizvođač, za određivanje samog proizvođača i klase boja, druga je boja, a treća je niz slova i brojeva koji se koriste od strane proizvođača da definišu preciznije nijanse i da ukažu na važna svojstva boje. Šifre od slova, koje koriste različiti proizvođači, nisu standardizovane. Najčešća slova koja se koriste za označavanje nijansi su R za crvenkaste, B za plavičaste i G za zelenkaste nijanse. Slovo W označava da se boja ne ispira pri pranju, dok slovo E označava da je sklona ispiranju. Za rastvorne i disperzivne boje, otpornost boja prema toploti je označena slobima A, B, C i D, gde A označava najmanje a D najviše otpornu boju. Kod reaktivnih boja za pamuk, potrebno zagrevanje pri bojenju označava se sa M za tzv. hladno bojenje (oko 40 °C) i H za toplo bojenje (oko 80 °C). Zbog ovih nestandardnih oznaka, jedna boja može da ima dva naziva, u zavisnosti ko je proizvođač. Zbog toga uvek treba konsultovati proizvođačku specifikaciju za boju. Kada je u pitanju boja stvarnih komada odeće (ili drugih predmeta), obojenost (boje) se mogu direktno porediti u smislu koordinata boja. U CIELAB sistemu, koji postaje standard, obojenost nekom bojom je definisana pomoću L , a i b koordinata (cilindrični koordinatni sistem) (Slika 30).

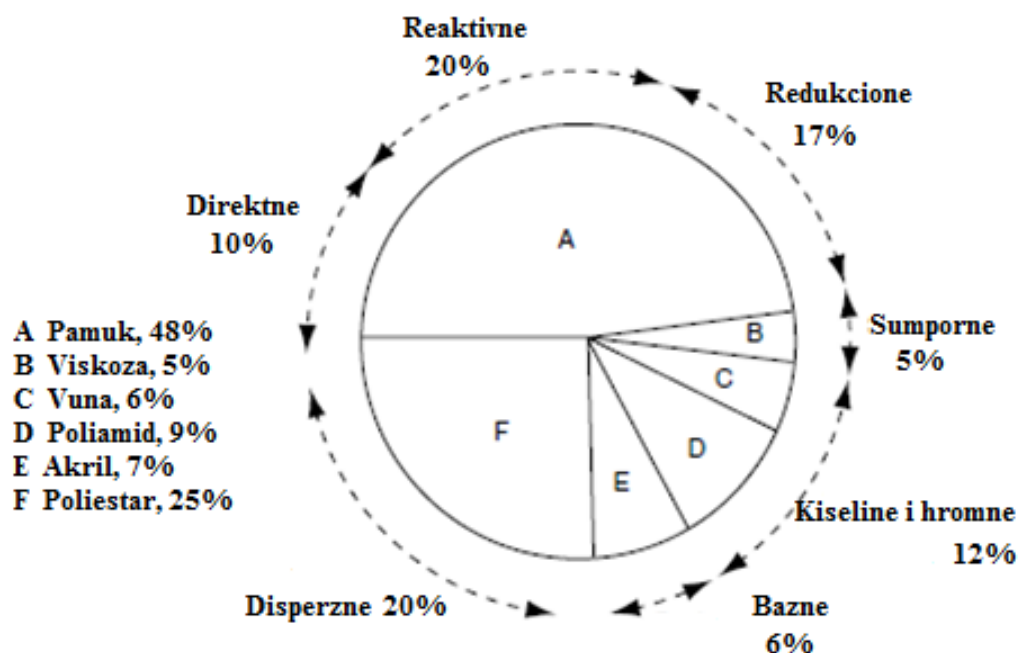


Slika 30. CIELAB koordinativni sistem za definisanje boja

Sintetička sredstva za bojenje tekstila, pored boje, sadrže različite aditive sa različitim namenama, npr. za povećanje roka trajanja, za poboljšanje rastvorljivosti u vodi i za smanjenja prašenja pri upotrebi.

Dva najvažnija tekstilna vlakna su pamuk i poliester, pa zbog toga proizvođači imaju tendenciju za proizvodnju boja za ova dva vlakna. Na Slici 31 ilustrovana je relativna

godišnja potrošnja vlakana i boja za 2000. godinu. Postoji bliska veza između relativne količine proizvedenih vlakana i količine svake vrste boje koja se koristi za bojenje.



Slika 31. Relativna godišnja globalna potrošnja vlakana i boje koja je procenjena za 2000. god. (proizvedenih vlakana: 5×10^{10} kg, potrošnja boja: 8×10^8 kg) (Broadbent, 2001)

U poslednje vreme se uočava brz porast upotrebe boja u visokim tehnologijama, posebno u *ink-jet* štampi. Iako je proizvodnja ovih specijalizovanih boja manja u odnosu na boje za tradicionalnu aplikaciju, njihova vrednost je značajna zbog veće cene ovih boja.

Englez Perkin, koji je radio kod nemačkog profesora Hoffman-a, otkrio je prvu sintetičku boju, pa čak i danas geografski fokus proizvodnje boja je u Nemačkoj (BASF, Dystar), Engleskoj (Avecia) i Švajcarskoj (Clariant, Ciba Specialties). Zemlje dalekog istoka, kao što su Japan, Koreja i Tajvan, kao i zemlje Indija, Brazil i Meksiko, proizvode velike količine boja (Hunger, 2003; Broadbent, 2001).

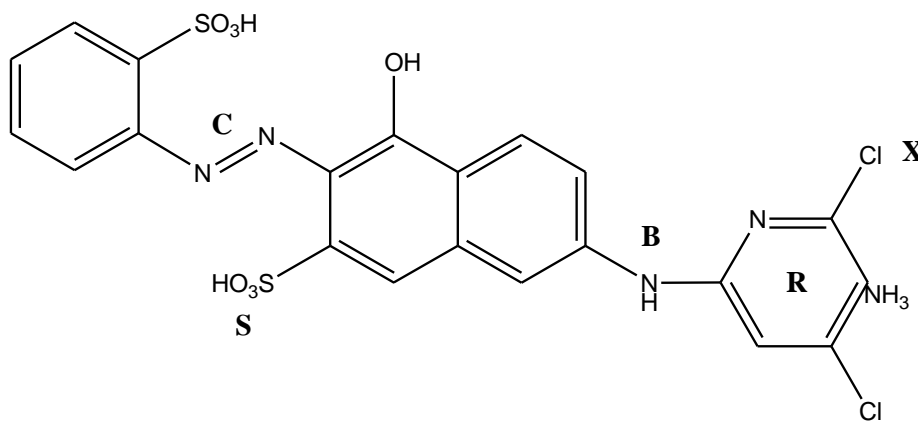
2.4.3 Reaktivne boje

Najvažnije svojstvo reaktivnih boja je u tome što formiraju kovalentnu vezu sa podlogom (vlaknom) koju boje. Dakle, molekul boje sadrži specifične funkcionalne grupe koje mogu da učestvuju u adicijama ili supstitucionim reakcijama sa $-OH$, $-SH$ i $-NH_2$

grupama koje su prisutne u tekstilnim vlaknima (celuloza, vuna, svila, poliamid) (Hunger, 2003; Broadbent, 2001; Chen, 2006).

2.4.3.1 Struktura reaktivnih boja

Struktura reaktivne boje C.I. Reactive Red 1 predstavljena je na Slici 32 i sastoji se od solubilne grupe (S), hromogena (C), grupe koja premošćava dva dela molekula (B) i reaktivne grupe (R) koja sadrži odlazeću grupu (X). Solubilna grupa čini boju rastvorljivom, što je važno za bojenje celuloze, a većinom je to $-\text{SO}_3\text{Na}$ grupa. Hromogen sadrži hromoforu (linearni ili ciklični sistem sa konjugovanim dvostrukim vezama) koja daje obojenje boji, i auksohromu (grupa koji intenzivira i produbljuje boju). Auksohrome su najčešće $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}$ i $-\text{SO}_3\text{Na}$ grupe. Takođe, auksohrome povećavaju ukupni polaritet molekula boje i povećavaju njegovu rastvorljivost u vodi i povećavaju interakcije i otpornost u sistemu vlakno-boja. Most izoluje konjugovani sistem od reaktivne grupe da bi se očuvala originalna boja jedinjenja. Svaki od ovih strukturnih delova molekula boje sa svojim svojstvima, može da utiče na bojenje i otpornost. Ovakav molekul može selektivno da apsorbuje i reflektuje upadnu vidljivu svetlost.



Slika 32. Struktura reaktivne boje C.I. Reactive Red 1

Reaktivne grupe su u stanju da reaguju sa nukleofilnim grupama ($-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$ i $-\text{OH}$) iz tekstilnih vlakana (pamuk, vuna, svila, najlon) preko adicijonih ili supstitucionih reakcija tako da će odlazeća grupa biti zamenjena nukleofilnom grupom iz vlakna (Ahmed, 1995).

2.4.3.2 Reaktivne grupe

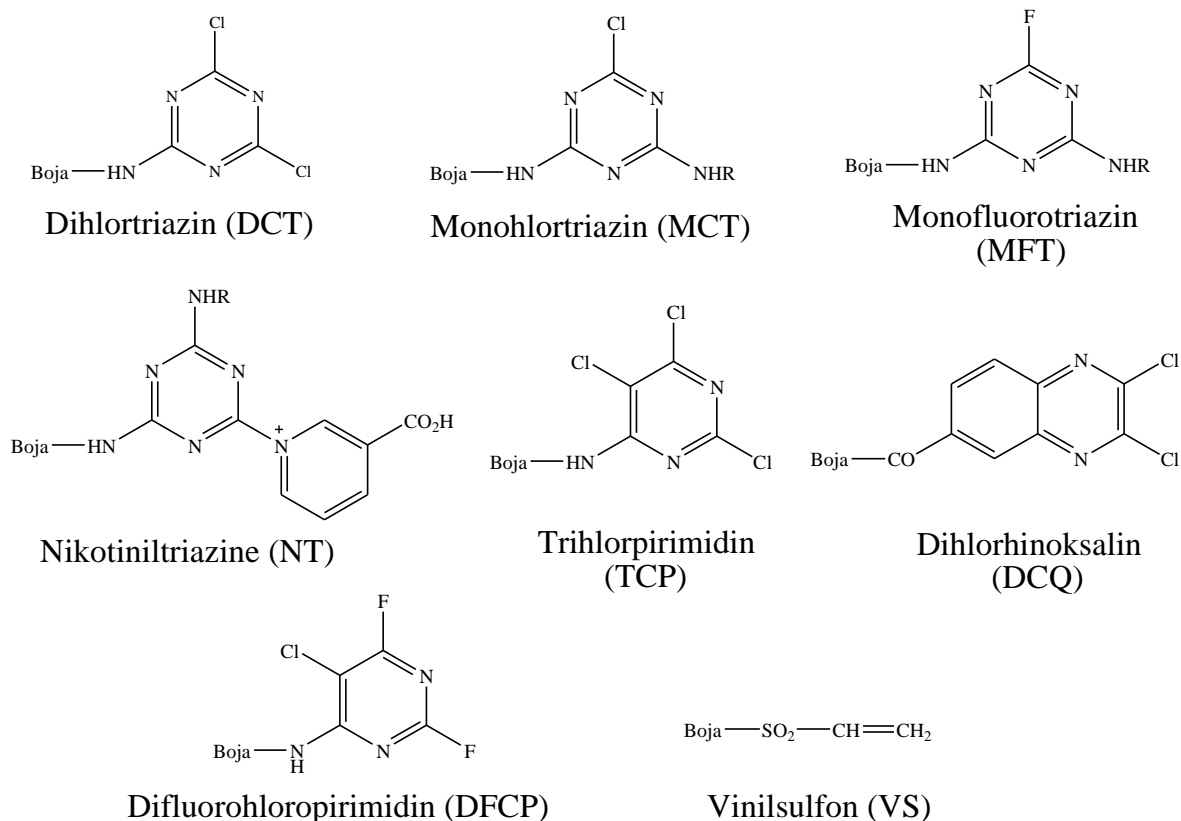
Za razliku od drugih grupa boja, reaktivne boje imaju poznate hromogene sisteme (Poglavlje 2.4.3.3), ali imaju različite reaktivne delove u molekulu. Važne reaktivne grupe, uključujući i monofunkcionalne i bifunkcionalne sisteme, navedene su u Tabeli 16. Strukturne formule tipičnih reaktivnih grupa u komercijalnim reaktivnim bojama predstavljene su na Slici 33.

Tabela 16. Važni reaktivni sistemi u bojama

Reaktivne grupe	Komercijalno ime
Monofunkcionalne	
Dihlorotriazin	Procion MX
Monohlorotriazin	Procion H
Monofluortriazin	Cibacron F
Trihlorpirimidin	Drimarene X
Difluorohloropirimidin	Drimarene K
Dihlorohinoksalin	Levafix E
Sulfatoetilsulfon	Remazol
Sulfatoetilsulfoamid	Remazol D
Bifunkcionalne	
Bis(monohlorotriazin)	Procion HE
Bis(mononikotinotriazin)	Kayacelon React
Monohlorotriazin-sulfatoetilsulfon	Sumifix Supra
Monofluortriazin-sulfatoetilsulfon	Cibacron C

Monofunkcionalni reaktivni sistemi mogu da reaguju samo sa jednom nukleofilnom grupom u vlaknu. Ovi reaktivni sistemi mogu da budu triazinski, vinilsulfonski, pirimidinski i benzopirazinski (eng. hinoksaline). Najveći broj monoreaktivnih boja su derivati 2,4,6-trihloro-1,3,5-triazina (eng. *cyanuric chloride*), koji ima širok sintetički potencijal zato što se tri atoma hlora na triazinskom prstenu razlikuju u svojim reaktivnostima. Prvi atom hlora menja se sa nukleofilom u vodi na 0-5 °C, drugi na 35-40 °C, a treći na 80-85 °C. Pažljivim izborom reakcionih uslova može da bude sintetisan

širok spektar boja. Kondenzacija 2,4,6-trihloro-1,3,5-triazina sa hromoforom ("Boja") koja sadrži amino grupu, doprinosi visokoj reaktivnosti molekula boje koja ima dihlortriazinsku reaktivnu grupu (DCT, Slika 33). Ove veoma reaktivne boje mogu da hidrolizuju, pa im se obično dodaje pufer koji povećava stabilnost.



Slika 33. Tipične reaktivne grupe u komercijalnim reaktivnim bojama

Kada se dva atoma hlora zamene sa amino ili alkoksi grupom, dobija se boja koja ima monohlorotriazinsku reaktivnu grupu (MCT, Slika 33). To su znatno manje reaktivne boje i sa celulozom reaguju na visokim temperaturama (80 °C). Takve boje su posebno pogodne za štampanje.

Reaktivnost monohlorotriazinskih boja se može povećati zamenom hlora fluorom (MFT, Slika 33), što omogućava da se proces bojenja završi na 40 °C.

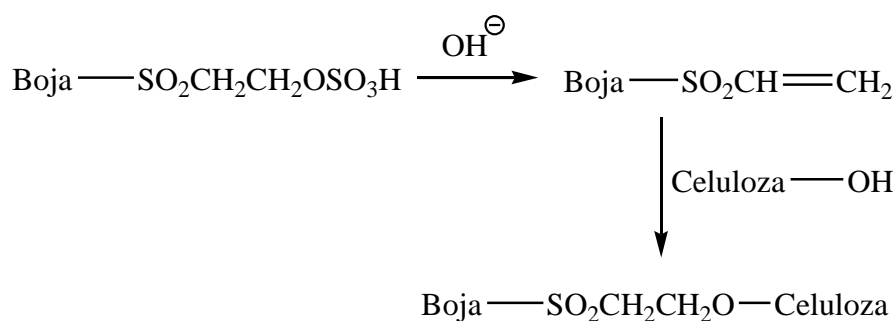
U reakciji monohlorotriazinskih boja sa tercijarnim aminima dobijaju se visokoreaktivne boje, npr. nikotiltriazin (NT, Slika 33). Uvođenje amonijum grupe u ove boje značajno povećava njihovu rastvorljivost u vodi. Reaktivnost ovih boja dosta zavisi

od izbora tercijarnog amina. Nikotinska kiselina se preferira jer je dobra odlazeća grupa. Amonijum ostatak je takođe bolja odlazeća grupa od, npr. hlora i omogućava da se proces bojenja izvodi na 40-60 °C. Za razliku od triazinskih boja koje sadrže halogene, ove boje ne zahtevaju alkalne uslove pri procesu primene, tako da se bojenje može izvoditi u neutralnim uslovima.

Pored 1,3,5-triazina, za bojenje pamuka su značajne i druge klase heterocikličnih jedinjenja. Posebni značaj imaju halopirimidinske boje (npr. TCP, Slika 33). Ove boje su manje reaktivne od triazinskih, jer dodatni atom ugljenika smanjuje sposobnost prstena da stabilizuje negativno naelektrisanje. Reaktivnost sistema se može povećati uvođenjem elektronakceptorskih grupa kao što su cijano, fluoro ili metilsulfonyl grupe.

Takođe, kao značajan heterociklični reaktivni intermedijer koristi se dihlorohinoksalin (DCQ, Slika 33).

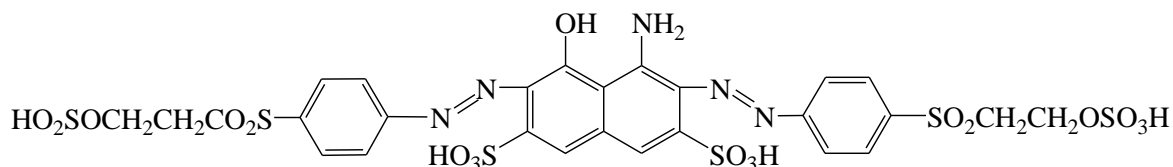
Najveći uticaj na tržištu imala je 2-sulfoksietilsulfonska grupa (eng. 2-sulfoxyethylsulfonyl group). Ako se ona tretira alkalijama, dolazi do eliminacije sumporne kiseline i formira se vinilsulfonyl grupa (VS, Slika 33) koja reaguje sa pamukom i stvara se veza boja-vlakno (Slika 34).



Slika 34. Reakcija boje sa sulfoksietilsulfonskom reaktivnom grupom sa celulozom

Bifunkcionalni reaktivni sistemi. Nedovoljan stepen fiksacije boje za vlakno je jedan od problema pri bojenju, pa su potrebne visoke vrednosti za procenat reakcije između boje i vlakna postignute uvođenjem dva ili više reakcionih sistema u molekul boje. Bifunkcionalne reaktivne boje sadrže dva odvojena reakciona centra koja mogu da reaguju sa hidroksilnim grupama na celuloznom lancu. Bifunkcionalne reaktivne boje mogu se podeliti u dve klase: *homobifunkcionalne* boje sa dve iste reaktivne grupe i *heterofunkcionalne* boje sa dve različite reaktivne grupe u molekulu boje.

Boja C.I. Reactive Black 5, koja je korišćena i u ovom radu, kategorija je reaktivne boje koja sadrži dve vinilsulfonil ili 2-sulfoksietilsulfonske grupe i ima visok stepen fiksacije i takođe dostupan sintetički put koji je jednostavan i ekonomičan.



C.I. Reactive Black 5

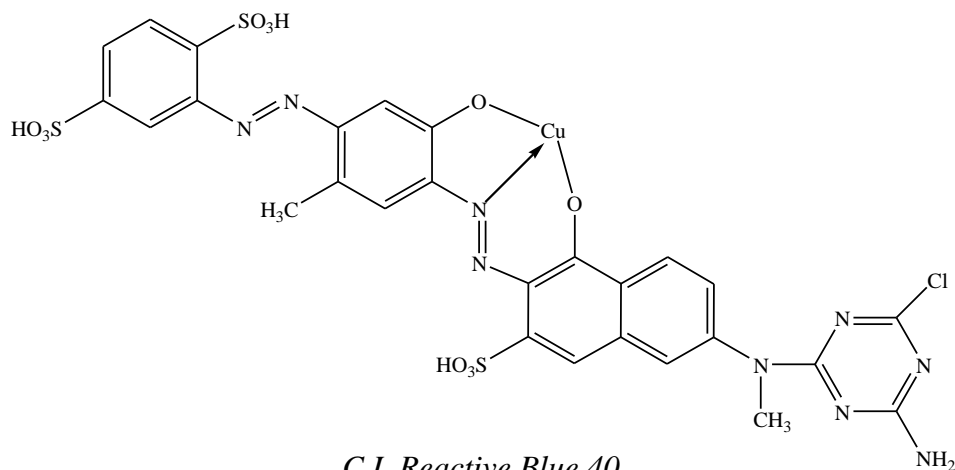
Heterobifunkcionalne reaktivne boje imaju nekoliko prednosti u odnosu na tradicionalne monofunkcionalne i homobifunkcionalne reaktivne boje. One su manje osetljive na temperaturu i mnoge slične boje mogu se mešati zajedno da bi se dobile različite nijanse. Takođe, ove boje pokazuju nisku osetljivost prema temperaturi i količini soli pri bojenju. Kombinacija različitih reaktivnih grupa takođe pruža dobru otpornost u širokom opsegu pH vrednosti. Postoji veći broj kombinacija reakcionih sistema kod heterobifunkcionalnih reaktivnih boja, ali bez obzira na njihov veliki značaj, samo monohlorotriazinil/vinilsulfonil i monofluorotriazinil/vinilsulfonil su komercijalno značajne (Hunger, 2003; Broadbent, 2001; Chen, 2006).

2.4.3.3 Hromogen

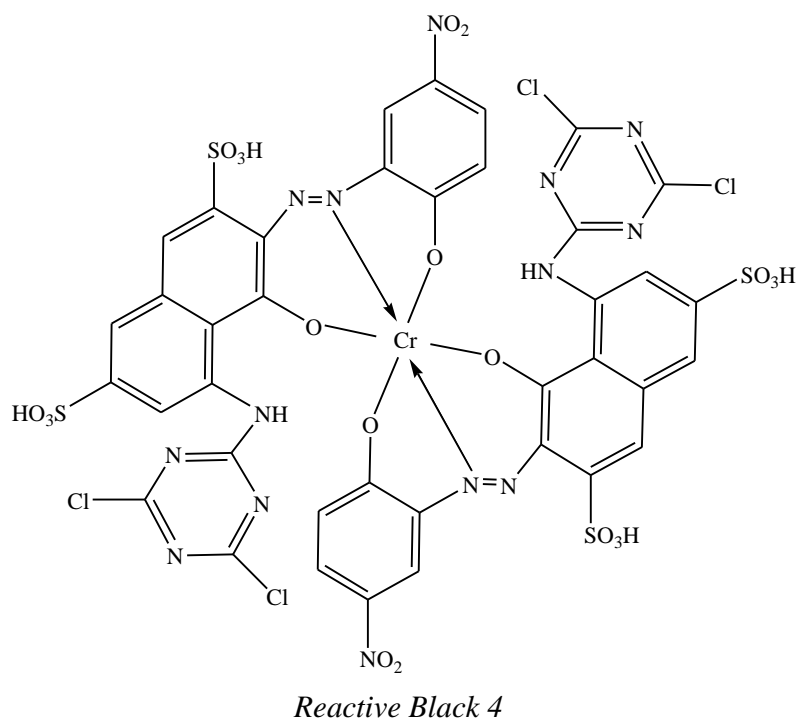
Hromogen je obojeni deo molekula reaktivne boje i njegov pravilan izbor ima suštinski značaj za postizanje željene nijanse kod komercijalnih reaktivnih boja. Veličina hromogena često određuje difuziona svojstva reaktivne boje. Kod reaktivnih boja hromogeni sistemi mogu biti monoazo, diazo, metalni kompleksi azo boja, antrahinonski, formazanski, ftalocijanski i trifenodioksazinski (Hunger, 2003; Broadbent, 2001; Chen, 2006).

Azo boje. Većina reaktivnih boja pripada kategoriji azo boja. Azo boje su jedinjenja koja sadrže azo grupu (-N=N-) koja je povezana sa sp^2 hibridizovanim ugljenikovim atomima. Najčešće su azo grupe vezane za benzenov ili naftalenski aromatični prsten. Takođe, ponekad su azo grupe vezane za aromatične heterocikle. Na osnovu broja azo grupa, ove boje mogu biti mono-, di-, tri-, (itd.) azo boje. Praktično svaka boja u spektru boja može se postići odgovarajućim strukturnim modifikacijama mono- ili diazo boja koje uključuju jedan ili više aromatičnih i heterocikličnih prstenova.

Metalokompleksne azo boje. Izuzetno proširenje spektra boja (batohromno) dobijeno je kompleksiranjem monoazo ili diazo boja sa metalima. Bakarni kompleksi azo jedinjenja daju široku paletu boja (žuta, rubin, ljubičasta, plava, teget, braon, maslinasta, crna). U najvećem broju slučajeva, bakar je u molekulu boje vezan kovalantno sa dva atoma kiseonika i koordinaciono sa azo grupom (primer: C.I. Reactive Blue 40):

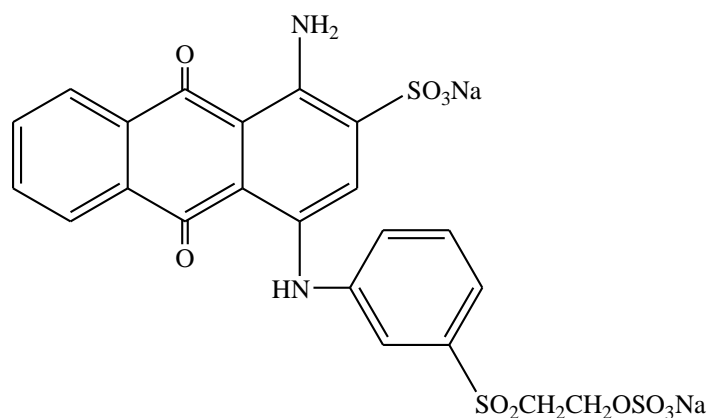


Kompleksi kobalta i hroma se koriste za proizvodnju sive i crne boje. Ove boje imaju velike molekule jer oktaedarski prostorni raspored helata oko hroma i kobalta zahteva da se metal kombinuje sa dva hromogena molekula, što se može ilustrovati na primeru boje Reactive Black 4. Ovakve boje su uglavnom nepolarne i uglavnom se koriste za štampu.



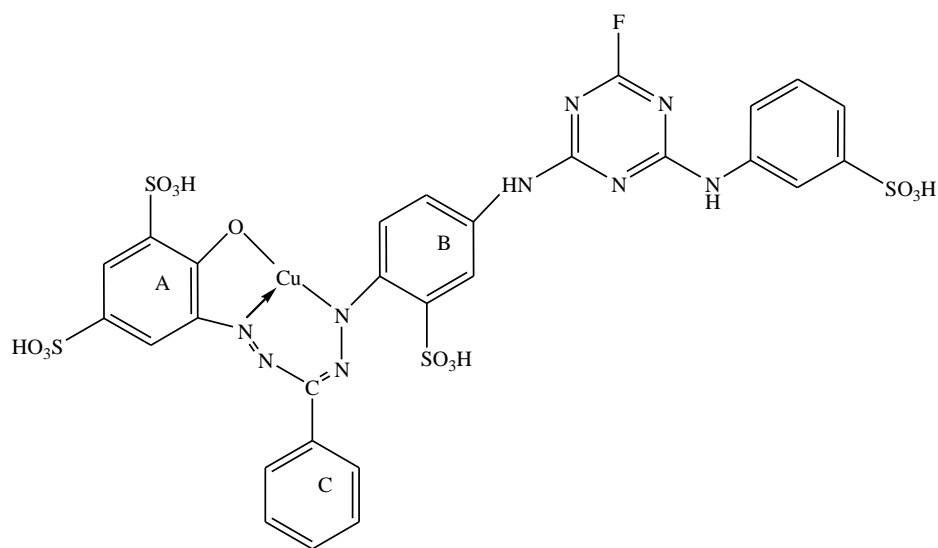
Antrahinonske boje. Antrahinonske boje su druge po svom značaju, odmah posle azo boja. Boje na bazi antrahinona su značajne zbog svog sjaja, ne blede, a hromofore su

stabilne i u kiseloj i u baznoj sredini. Razne nijanse komercijalnih antrahinonskih boja su u rasponu od ljubičaste do plave. Tipičan primer antrahinonske reaktivne boje je C.I. Reactive Blue 19:

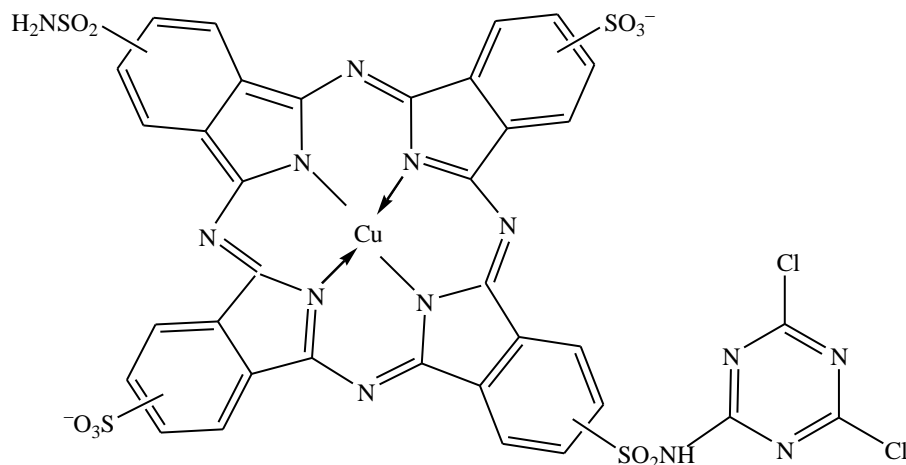


C.I. Reactive Blue 19

Formazanske boje. Serija boja na bazi kompleksa bakra sa formazanom su alternativa reaktivnim antrahinonskim bojama, jer one mogu imati boje od crvenih do zelenkastih nijansi. Ove boje imaju visoku snagu bojenja i dobru rastvorljivost i reaktivnost. Primer formazan reaktivne boje je:

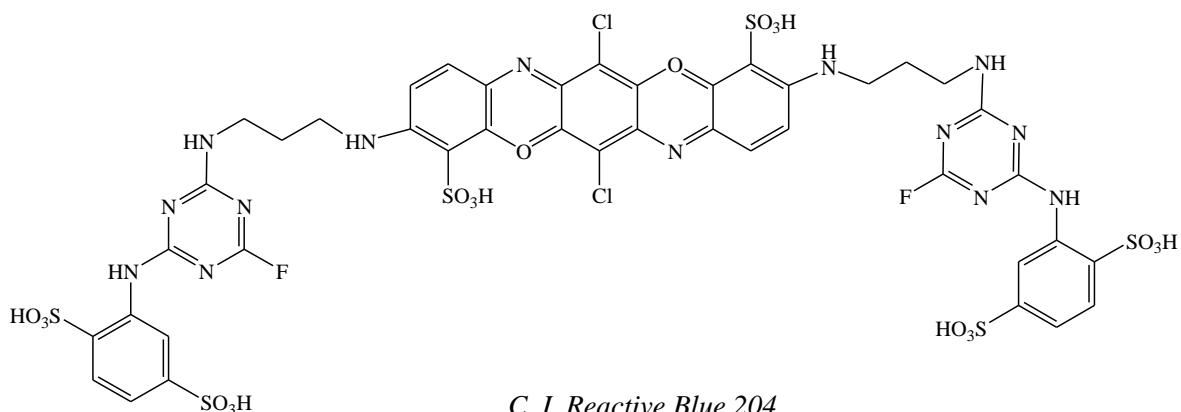


Ftalocijaninske boje. Ftalocijaninske boje su rastvorljive u vodi i značajne su zbog svetlo tirkiznih i zelenih nijansi koje nisu dostupne u drugim klasama boja. Ftalocijaninska struktura obično sadrži bakar ili nikel kao centralni atom. Boja C.I. Reactive Blue 15 je primer za ovu vrstu boja:



C.I. Reactive Blue 15

Trifenodioksazinske boje. Trifenodioksazinske boje se koriste za proizvodnju svetlo plavih boja za pamuk, jer boje jače od antrahinonskih boja i čine 10 % reaktivnih plavih boja na tržištu. Primer ovog tipa boja je C.I. Reactive Blue 204 (Hunger, 2003; Broadbent, 2001; Chen, 2006):



C. I. Reactive Blue 204

2.4.3.4 Most grupe

Grupa za premošćenje je grupa koja povezuje dva dela molekula boje: reaktivni sistem i hromogen. Ove grupe su neophodne iz sintetičkih razloga, a takođe utiču na reaktivnost, stepen fiksacije, stabilnost veza boja-vlakno, kao i na migraciju boje kroz vlakno u fazi bojenja. Tipična grupa za premošćenje je imino grupa (-NH-). Ispitana je i upotreba etarskih i merkapto grupa, ali generalno ove veze nemaju prihvatljivu stabilnost. Takođe, one se teže formiraju od imino grupe. Karboksamidne i sulfonamidne grupe su stabilne i koriste se za premošćavanje u ograničenom obimu (Zollinger, 1991).

2.4.3.5 Solubilne grupe

Dobra rastvorljivost boja u vodi je jedna od važnih karakteristika za dobru reaktivnost boja. Solubilne grupe takođe promovišu migraciju i fiksaciju boje i isključuju ispiranje boje. Dominantna solubilizujuća grupa je $-\text{SO}_3\text{H}$ (Zollinger, 1991).

2.4.4 Bojenje reaktivnim bojama – faze bojenja

Proces bojenja celuloznih vlakana reaktivnim bojama sastoji se iz tri dela: sorpcija, reakcija i pranje nefiksirane boje. Operacija bojenja se može izvesti u bač (eng. *batch*), semikontinualnom i kontinualnom procesu. U prvom stepenu se odvija sorpcija iz neutralne sredine, boja difunduje iz rastvora u vlakno i fiksira se putem sekundarnih veza (elektrostatičke sile, Van der Waals-ove sile, vodonična veza i hidrofobne interakcije). Dodatak neutralnog elektrolita tokom procesa (generalno NaCl ili Na_2SO_4 u koncentraciji do 100 g/L) olakšava sorpciju, izazivajući neutralizaciju elektronegativnog potencijala vlakna, i smanjuje odbijanje između boje i vlakna. Kada se dostigne sorpciona ravnoteža, hemijska reakcija (skoro ireverzibilna) inicira se dodatkom alkalija, obično Na_2CO_3 (pH između 8 i 12). Na ovaj način, reaktivna grupa reaguje sa jonizovanom hidroksilnom grupom iz celuloznog supstrata, Cel-O^- . Temperatura tokom procesa bojenja može da bude u opsegu od ambijentalne do temperature ključanja. U zavisnosti od reaktivne grupe, vezivanje za boju može se ostvariti jednim od dva reakciona mehanizma: nukleofilnom supstitucijom i nukleofilnom adicijom.

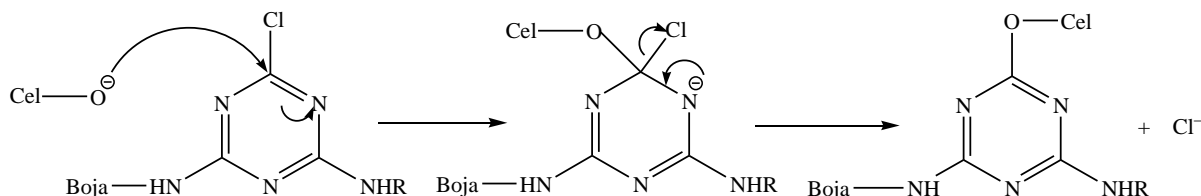
U trećem stadijumu, deo nefiksirane boje, alkalije i elektroliti se odstranjuju pranjem, generišući veliku količinu otpadne vode. U zavisnosti od intenziteta boje koji se želi postići ili od procesa koji se sprovodi, koncentracija boje u rastvoru za bojenje je u opsegu od 10 do 10.000 mg/L. Posle procesa pranja, rastvor boje se razblaži između 20 i 40 %. Naime, često manje od 70 % od originalne boje reaguje sa vlaknima. Značajne koncentracije boja u otpadnim vodama iz tekstilne industrije su veliki ekološki problem koji je dodatno povećan i visokom koncentracijom soli koje su, takođe, prisutne. Novija istraživanja reaktivnih boja, posebno onih sa više od jedne reaktivne grupe koje daju veću fiksaciju, imaju delimičnog uspeha u rešavanju problema prisustva boje u efluentu. Neki proizvođači imaju reaktivne boje koje zahtevaju manje soli tokom bojenja (Broadbent, 2001).

2.4.4.1 Fiksacija reaktivnih boja za vlakno

Fiksacija reaktivnih boja za vlakno i formiranje kovalentne veze boja-vlakno, može se ostvariti pomoću dva reakciona mehanizma i to reakcijom nukleofilne supstitucije ili reakcijom nukleofilne adicije.

2.4.4.1.1 Nukleofilna supstitucija

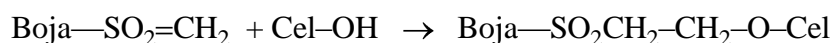
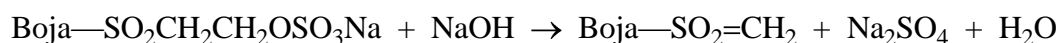
Nukleofilna supstitucija se javlja kada odlazeća grupa iz reaktivnog sistema ode kao rezultat napada celuloznog anjona (Cell-O^-). Reakcija monohlortriazinske reaktivne boje sa celulozom je tipičan primer ovog procesa, a reakcioni mehanizam je prikazan na Slici 35 (Hunger, 2003; Chen, 2006):



Slika 35. Mehanizam reakcije monohlortriazinske reaktivne boje sa celuloznim jonom

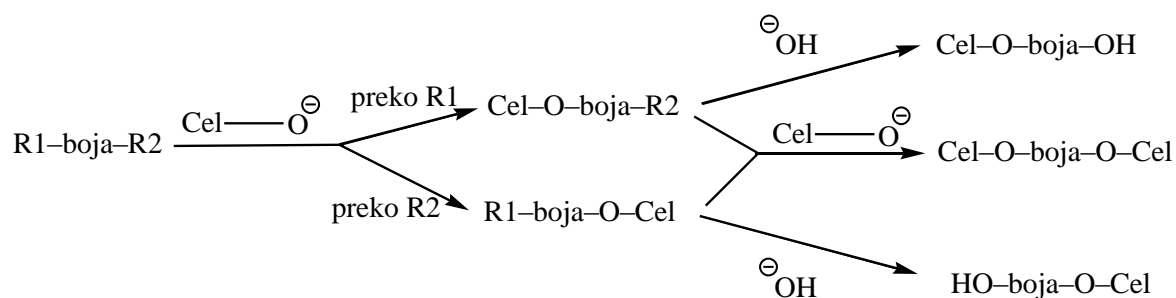
2.4.4.1.2 Nukleofilna adicija

Reaktivne boje koje učestvuju u reakcijama nukleofilne adicije su pozitivno polarizovane i nezasićena veza $-\text{C}=\text{C}-$ u reaktivnoj grupi može biti napadnuta od strane nukleofilnog celuloznog anjona. Većina reaktivnih sistema koji se koriste u ovim bojama sadrže vinilsulfonske grupe ili neki njen derivat. Vinilsulfonska reaktivna grupa obično nije prisutna u komercijalnim bojama, pa se više koristi stabilan prekursor koji ima β -sulfatoetilsulfonsku grupu. Ove boje reaguju sa celulozom u baznim uslovima koji uključuje dve faze (Hunger, 2003; Chen, 2006):



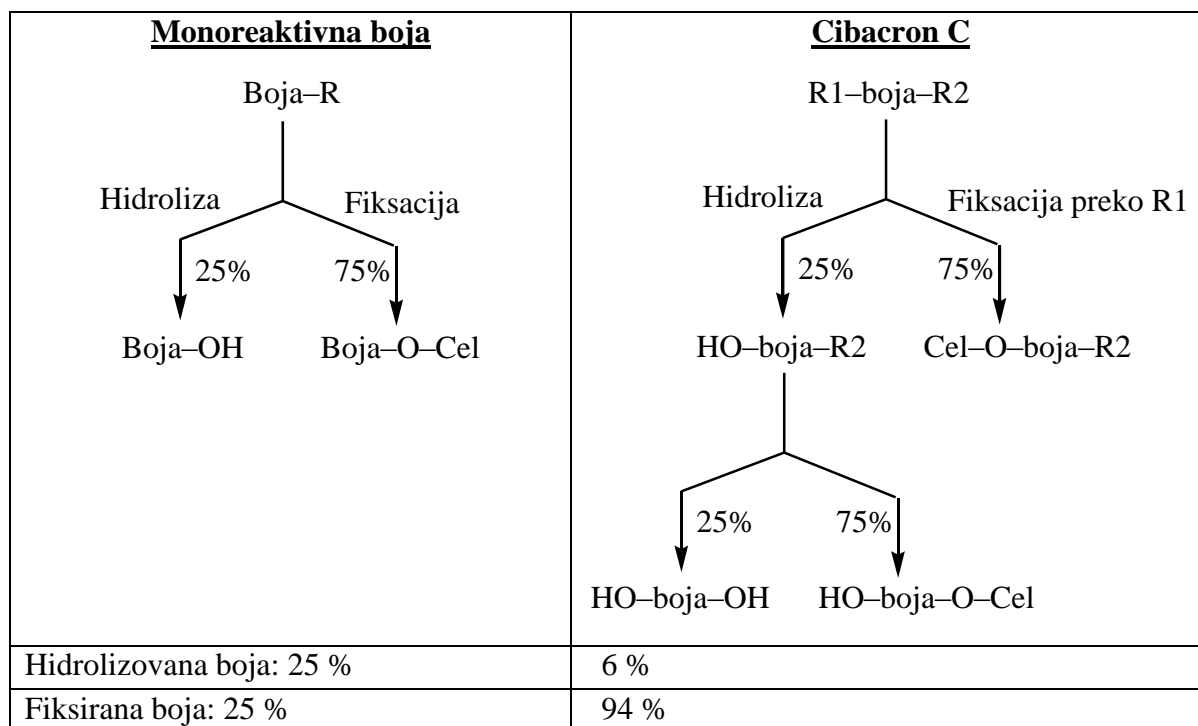
2.4.4.2 Fiksacija bifunkcionalnih reaktivnih boja

Bifunkcionalne reaktivne boje imaju znatno veću verovatnoću fiksacije od konvencionalnih monofunkcionalnih reaktivnih boja. Obe reaktivne grupe kod bifunkcionalnih boja, R_1 i R_2 , imaju brzine reakcija sa celuloznim jonima koje odgovaraju njihovim reaktivnostima. Reaktivnija grupa određuje put reakcije (Slika 36).



Slika 36. Fiksacija bifunkcionalne reaktivne boje za celulozu pri alkalnim uslovima

Ako bifunkcionalna reaktivna grupa formira vezu sa vlaknom preko jedne reaktivne grupe, druga reaktivna grupa može da formira drugu vezu sa vlaknom, ali ako je to nemoguće zbog sternih razloga, može biti hidrolizovana. Naime, bifunkcionalne boje mogu biti vezane za vlakno na tri načina: preko R_1 , preko R_2 ili preko R_1 i R_2 , dok monoreaktivne boje imaju samo jedan način vezivanja za vlakno. Na Slici 37 shematski je predstavljeno zašto tipična bifunkcionalna reaktivna boja daje veći procenat fiksacije od konvencionalnih monoreaktivnih boja. Na primer, u jednom tipu reaktora za bojenje, monofunkcionalne reaktivne boje postižu najbolju prosečnu fiksaciju od 75 %. Preostalih 25 % boje je hidrolizovan i biva transportovan u otpadnu vodu. U slučaju bifunkcionalnih reaktivnih boja, jedna reaktivna grupa (R_1) može da reaguje kao monoreaktivna boja, tj. 75 % sa vlaknom, a 25 % sa vodom. Međutim, delimično hidrolizovana, ali još uvek reaktivna boja može da reaguje dalje preko reaktivne grupe R_2 . Dakle, oko 94 % ($75\% + 25\% \times 75\%$) od ukupne boje je povezano za vlakno, a samo 6 % je izgubljeno (Hunger, 2003; Chen, 2006).



Slika 37. Svojstva fiksacije konvencionalnih monoreaktivnih i bireaktivnih boja

2.4.5 Toksikologija i toksikološke procene

Pre više od 30 godina i mnogo pre nego što su postojali hemijski i ekološki propisi, prerađivačke industrije boja u zapadnoj Evropi, počele su da istražuju toksikološka i ekološka svojstva boja (pigmenata). Danas brojni zakoni i propisi zahtevaju od proizvođača da proceni potencijalnu opasnost svake od svojih supstanci. Toksikološke studije se bave različitim aspektima, pre svega sa: 1) Akutna toksičnost, 2) Iritacija kože i očiju, 3) Toksičnost posle ponovljenih primena, 4) Senzitivnost, 5) Mutagenost i 6) Kancerogenost.

U okviru Evropske unije, hemijska kontrola se zasniva na tri koraka : 1) Procena opasnosti, 2) Procena rizika, i 3) Upravljanje rizicima. Procena opasnosti obuhvata klasifikaciju supstanci i preparata opasnih po životnu sredinu. Za klasifikaciju i obeležavanje odgovarajućih preparata, moraju biti generisani ekotoksikološki i ekološki podaci. Pri klasifikaciji, glavni parametri koji se razmatraju su biorazgradivost i toksičnost za vodene organizme (ribe, bakterije, Daphnia, alge). Boje uopšte nisu lako biorazgradive. Svi oksidacioni tretmani otpadnih voda koje sadrže boje imaju za cilj da smanje toksičnost i da povećaju biorazgradivost boja (Hunger, 2003).

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1 MATERIJALI

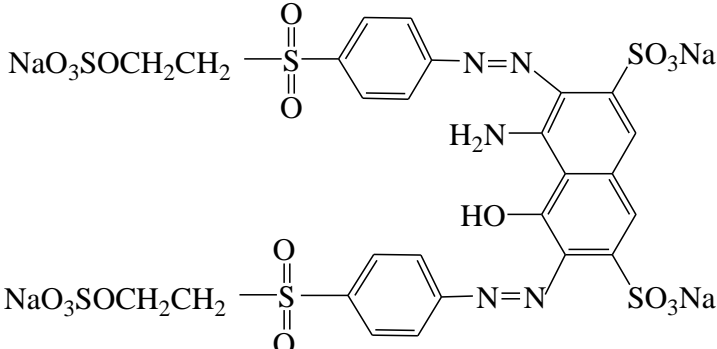
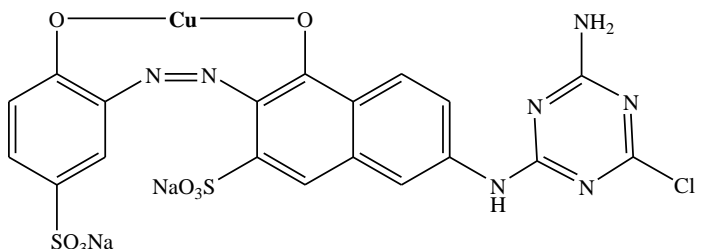
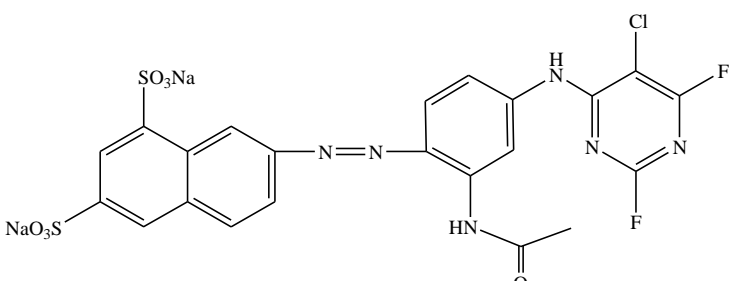
3.1.1 Reaktivne tekstilne boje

Za ispitivanje su korišćene četiri komercijalne reaktivne azo boje, **Reactive Black 5**, **Reactive Blue 52**, **Reactive Yellow 125** i **Reactive Green 15**, proizvođača Clariant (Švajcarska), iz originalnih pakovanja bez prethodne pripreme. Molekulska struktura i karakteristike ovih boja su prikazane u Tabeli 17. Pre ispitivanja efikasnosti dekolorizacije, snimljeni su UV-VIS spektri vodenih rastvora, u cilju provere talasnih dužina pri kojoj je apsorpcija najveća, λ_{\max} (Poglavlje 3.3.1). Čistoća korišćenih boja određena je merenjem sadržaja natrijuma i bakra kao konstitucionih elemenata boja. Pored toga, određen je i sadržaj ostalih mikroelemenata (Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sr, Ti, Zn) koji se kao nečistoće nalaze u bojama, da bi stekao uvid u njihovo eventualno katalitičko dejstvo. Za određivanje metala je korišćena analitička tehnika i to induktivno kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom, ICP-OES (Poglavlje 3.3.2). U Prilogu I je data fotografija obojenog uzorka pamuka sa bojama iz klasa K i X. Boje koje su zaokružene su korišćene za ispitivanje u ovom radu.

3.1.2 Homogeni katalizatori

Kao homogeni katalizatori u reakcijama dekolorizacije boja u DBD reaktoru korišćeni su vodonik-peroksid, H_2O_2 , 30% m/m (Carlo Erba, Italija), gvožđe(II)-sulfat heptahidrat, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Nemačka), bakar(II)-sulfat pentahidrat, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Nemačka), gvožđe(III)-sulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, >97 % (Sigma–Aldrich, Španija) i mangan(II)-sulfat monohidrat, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, >99 % (Sigma–Aldrich, Španija). Sve navedene hemikalije bile su analitičke čistoće.

Tabela 17. Hemijska struktura i karakterizacija reaktivnih tekstilnih boja

C.I. (Color Index) naziv boje Komercijalno ime CAS registracioni broj Hemijska priroda λ_{\max}	Hemijska struktura
C.I. Reactive Black 5 Drimaren Black K-3B CAS No.: 17095-24-8 Diazo $\lambda_{\max} = 590 \text{ nm}$	
C.I. Reactive Blue 52 Drimaren blue X-3LR CAS No.: 12225-63-7 Azo $\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$	
C.I. Reactive Yellow 125 Drimarene Gold Yellow K-2R CAS No.: 68155-62-4 Azo $\lambda_{\max} = 390 \text{ nm}$	
C.I. Reactive Green 15 Drimarene Green X 2BL CAS No.: 61969-07-1 Azo (formazan) bakar kompleks $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$	<p style="text-align: center;">-</p>

3.1.3 Neorganske soli

Za ispitivanje uticaja neorganskih soli na efikasnost dekolorizacije boja u DBD reaktoru korišćeni su natrijum-hlorid, NaCl, natrijum-sulfat, Na₂SO₄ i natrijum-karbonat, Na₂CO₃ (Merck, Nemačka). Sve navedene hemikalije bile su analitičke čistoće.

3.1.4 Jaja *Artemia salina* i morska so

Jaja *Artemia salina* (Artemia-mix) i morska so (Tropic Marin[®] Sea salt) su proizvod kompanije Sera[®], Nemačka. Artemia-mix u svom sastavu sadrži liofilizovana jaja i hranu. Veštačka morska voda je pravljen rastvaranjem 100 g morske soli u 3 L dejonizovane vode.

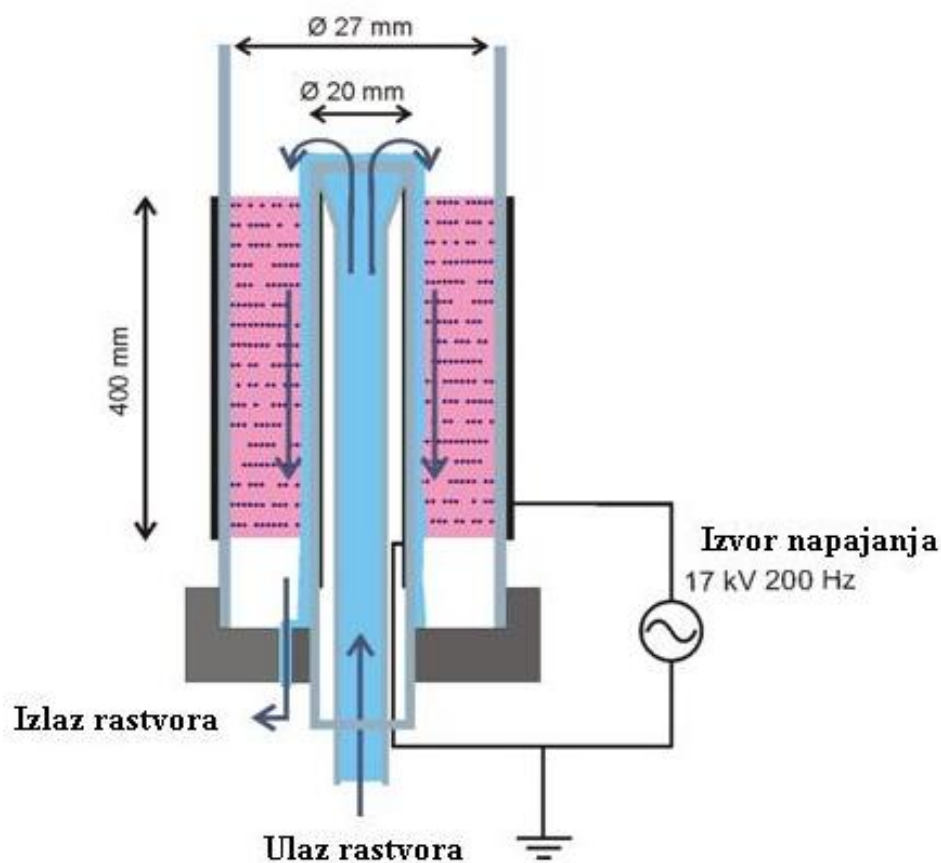
3.1.5 Ostale hemikalije

Sve ostale hemikalije koje su korišćene bile su analitičke čistoće. Svi rastvori su pravljeni u dejonizovanoj vodi koja je imala provodljivost od 0,5 do 1,0 μS/cm.

3.2 DBD REAKTOR

Reaktor, koji radi na principu dielektričnog barijernog pražnjenja (*eng. Dielectric Barrier Discharge, DBD*) sa koaksijalnom geometrijom elektrodnog sistema, dizajniran je kao neravnotežni plazma reaktor koji radi na atmosferskom pritisku, a koristi se za tretman različitih vodenih rastvora (Kuraica et al, 2004). U tom reaktoru se formira tanak vodeni film koji je u direktnom kontaktu sa plazmom, Slika 38. Koaksijalni DBD je izvor velikog broja različitih reaktivnih vrsta koje se formiraju i u gasnoj i u tečnoj fazi. Ovo pražnjenje je u stanju da proizvede O₃, H₂O₂, [•]OH kao i druge aktivne vrste. Ozon se smatra jednim od najefikasnijih oksidacionih molekulskih vrsta zbog dugog vremena poluživota i visokog oksidacionog potencijala. U ovako dizajniranim pražnjenjima, radikali se prenose iz plazme u tečnu fazu u kojoj se reakcije sa zagađivačima i odvijaju. Pored toga, ovo pražnjenje generiše UV zračenje, kao i jone (OH⁻, O₂⁻, O⁻, O₂⁺, N₂⁺, N⁺, O⁺) i elektrone. Na Slici 38 data je šema DBD reaktora koji je korišćen u ovom radu. Cilindrični reaktor je napravljen od Pirex stakla koji ima unutrašnji prečnik cevi od 27,0

mm i dužinu od 600 mm. Spoljašnja elektroda je napravljena od aluminijumske folije koja je zalepljena sa spoljašnje strane staklene cevi na dužini od 400 mm. Unutrašnja elektroda je stakleni cilindar prečnika 20,0 mm koji je posrebn sa unutrašnje strane, Slika 38. Barijerno pražnjenje se generiše između unutrašnjeg i spoljašnjeg stakla ove dve koaksijalne cevi. Pomoću peristaltičke pumpe, voda koja se tretira dovodi se kroz treću centralnu cev na vrh reaktora. Voda se sa vrha reaktora preliva u vidu tankog filma preko unutrašnjeg staklenog dielektrika pri čemu i sama tretirana voda predstavlja jedan sloj dielektrika. Tretirana voda se skuplja u recipientni sud na dnu reaktora. Konstantnim dovođenjem vode na vrh reaktora, tanak vodeni film se neprestano obnavlja, tj. reaktor radi na principu protočnog reaktora.



Slika 38. Šema koaksijalnog DBD reaktora. Dimenzije: unutrašnja staklena barijera (prečnik 20,0 mm, dužina 500 mm, debljina 1,5 mm); spoljašnja staklena barijera (prečnik 30,0 mm, dužina 600 mm, debljina 1,5 mm); spoljašnja metalna elektroda u vidu aluminijumske folije (prečnik 30 mm, dužina 400 mm)

Za napajanje je korišćen visokonaponski transformator koji je povezan sa invertorom frekvencije i omogućava sinusoidalnu varijaciju napona sa frekvencijom do 500 Hz. Frekvencija za plazma reaktor je bila postavljena na eksperimentalno određenu optimalnu

vrednost od 200 Hz. Pražnjenje se generiše u gasu između stakla i vodenog sloja na rastojanju od 3,5 mm primenom napona od 17 kV. Da bi se povećao ukupan protok tretirane vode, za konstrukciju reaktora su upotrebljena tri seta cevi koje su povezane paralelno, Slika 39a. Fotografija pražnjenja koje se odvija na rastojanju od 3,5 mm, sa pogledom odozgo, data je na Slici 39b. Snaga je bila 150 W za ovaj sistem pražnjenja.

a)



b)



Slika 39. a) Fotografija tri paralelno vezana DBD reaktora;
b) Fotografija pražnjenja sa pogledom odozgo

Rastvori boja su pumpani na vrh reaktora kroz unutrašnju cev pomoću peristaltičke pumpe. Od vrha unutrašnje elektrode, rastvor teče u tankom sloju preko elektrode. Posle tretmana, rastvor se prikuplja u recipijentni rezervoar na dnu reaktora. Ukupni protok kroz tri paralelna DBD reaktora je bio 210 mL/min. Prikupljeni rastvor, posle jednog prolaska tretirane vode kroz plazma region, je ponovo vraćan na drugi plazma tretman, odnosno recirkulisan je. Trenutno tretirani rastvor nikada nije bio pomešan sa rastvorom koji je tretiran u predhodnom prolazu. Gustina energije od ~ 45 kJ/L je uvedena u rastvor pri jednom prolasku rastvora kroz reaktor. Uvedena gustina energije u rastvor je povećavana višestrukim prolascima rastvora kroz reaktor. Svaki rastvor je recirkulisan sedam puta što

je ekvivalentno unetoj (primenjenoj) gustini energije od 315 kJ/L. U svakoj seriji eksperimenata, polazna zapremina rastvora boje je bila 2 L (određene koncentracije i pH vrednosti). Posle svake recirkulacije, 100 mL rastvora je uzorkovano za analizu u trenutku kada je u recipijentnom sudu bilo 500 mL tretirane vode koja je prošla kroz DBD reaktor. Svaka sledeća recirkulacija je rađena odmah po završetku predhodne tako što je recipijentni sud prebacivan na mesto suda odakle se rastvor vodi u DBD reaktor na ponovni tretman.

3.3 EFIKASNOST DEKOLORIZACIJE I METODE ANALIZE

Sposobnost plazma reaktora za dekolorizaciju četiri reaktivne azo boje: Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15 je testirana u triplikatu. Svaki rastvor boje je pripreman rastvaranjem komercijalne boje u dejonizovanoj vodi. U svim eksperimentima, vodeni uzorci koji sadrže različitu koncentraciju boje (40-1000 mg/L) propuštani su uzastopno sedam puta kroz pražnjenje, što je ekvivalentno primenjenoj gustini energije od 315 kJ/L. Efikasnost dekolorizacije se definiše kao procenat smanjenja apsorbance i računa se po jednačini:

$$\text{Dekolorizacija \%} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100$$

gde je A_0 apsorbance na talasnoj dužini svetlosti kada je apsorbance početnog rastvora boje maksimalna (λ_{\max}), a A je apsorbance na λ_{\max} rastvora boje nakon tretiranja plazmom. Spektrofotometrijska određivanja izvedena su na spektrofotometru GBC Cintra 6 (GBC Scientific Equipment Pty Ltd., Australija) sa kvarcnim kivetama kod kojih je dužina optičkog puta 1 cm.

3.3.1 Karakterizacija reaktivnih boja UV-VIS spektrofotometrijom

Karakterizacija reaktivnih boja je urađena UV-VIS spektrofotometrijskom analizom, pri čemu je proverena talasna dužina svetlosti na kojoj je apsorbance vodenog rastvora boja maksimalna, λ_{\max} . Koncentracija boja je iznosila 40,0 mg/L, a pH rastvora je bio nativni, tj. nije dodatno korigovan.

3.3.2 Određivanje makro i mikroelemenata u bojama pomoću ICP-OES tehnike

Sve četiri boje koje su korišćene sadrže natrijum u svom sastavu (boje su organo-natrijumove soli), dok su boje Reactive Blue 52 i Reactive Green 15 i metalokompleksi i imaju bakar u svom sastavu. U rastvorima boja od 40,0 mg/L određen je sadržaj Na i Cu kao konstitucionih makroelemenata, kao i sadržaj mikroelemenata koji su prisutni u vidu nečistoća. Za određivanje sadržaja metala korišćena je induktivno kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom, ICP-OES (eng. *inductively coupled plasma- optic emission spectrometry*). ICP-OES je analitička tehnika koja se upotrebljava za istovremenu multielementarno određivanje, odnosno za kvantitativno i kvalitativno određivanje makro i mikro elemenata u uzorcima. Analize je rađena na instrumentu **Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, Belika Britanija)**. On koristi poboljšani *charge injection device* (CID) detektor koji omogućava bolju rezoluciju i niži šum signala u odnosu na predhodnu generaciju detektora. Za kalibraciju aparata korišćen je sertifikovani multielementarni ICP-OES standard **Multi-Element Plasma Standard Solution 4, Specpure®**, proizvođač Alfa Aesar GmbH & Co KG (Nemačka), kataloški broj 42885, LOT HC825498. Optički sistem je bio ispran sa argonom, a Echelle polihromator je termostatiran na 38 °C. Instrumentalni operacioni uslovi su optimizovani za dobijanje dovoljne osetljivosti i preciznosti i prikazani su u Tabeli 18.

Tabela 18. Instrumentalni operacioni uslovi za ICP-OES snimanje elemenata

Parametar	Vrednost
Snaga radiofrekventnog generatora (RF)	1150 W
Orijentacija plazme	Aksijalno
Raspršivač	Standardni koncentrični (stakleni)
Raspršivačka komora	Standardni ciklonski (stakleni)
Creva za pumpu (Tygon)	Uzorak (Narandžasto-Belo) Otpad (Belo-Belo)
Centralna keramička cev	2 mm
Noseći gas	Argon
Protok argona kroz raspršivač	0,50 L/min
Protok argona za formiranje plazme	0,5 L/min
Protok argona za hlađenje	12 L/min
Vreme ispiranja	40 s
Broj obrtaja pumpe tokom analize	50 rpm
Vreme integracije	
Niske (166 -230 nm)	15 s
Visoke (230-847 nm)	5 s
Brzina analize	Brza (eng. <i>speed</i>)
Program	iTEVA

3.3.3 Promena parametara dejonizovane vode nakon tretmana u DBD reaktoru

Dejonizovana voda je uzastopno propuštena sedam puta kroz DBD reaktor pri čemu je ukupna uneta gustina energije iznosila 45-315 kJ/L. Posle 5 minuta od tretmana plazmom, u tretiranom uzorku je određen pH, sadržaj NO_2^- (Greenberg et al., 1985), NO_3^- (EPA-Method-3521) i H_2O_2 (Eisenberg, 1943; Lukes et al., 2008) i provodljivost.

3.3.3.1 Određivanje pH vrednosti

Sva pH merenja izvedena su na pH-metru (Microcomputer pH-vision 6071, JENCO Electronics. Ltd., Tajvan) sa kombinovanom elektrodom tipa HI 1131 (Hanna Instruments). Za kalibraciju pH-metra korišćeni su biftalatni (pH 4,01) i fosfatni (pH 7,00) puferi (Carlo Erba, Italija).

3.3.3.2 Određivanje sadržaja NO_2^- i NO_3^-

Određivanje NO_2^- . Nitriti su određeni Griess-ovom metodom koja se zasniva na reakciji nitrita sa sulfanilnom kiselinom i azo-kuplovanju sa 1-naftilaminom. Nitriti su određeni spektrofotometrijski na 410 nm. Opseg određivanja je 0 do 0,7 mgNO_2^-/L .

Postupak: Odmeriti 50 mL uzorka vode i sipati u čašu od 150 mL. Dodati 1 mL 0,5% kompleksona III i 1mL 0,6% sulfanilne kiseline. Nakon 5 minuta dodati 1mL 0,6% 1-naftilamina i 1 mL pufera 2M natrijumacetata, (Prilog II, priprema reagenasa). Posle 15 minuta, na 510 nm, izmerena je apsorbancu rastvora na spektrofotometru, prema slepoj probi koja je tretirana na isti način. Sadržaj nitrita je očitana sa kalibracione krive (Prilog III).

Određivanje NO_3^- . Metoda za određivanje nitrata u vodi zasniva se na reakciji brucina sa nitratima u koncentrovanoj sumpornoj kiselinu. Metoda je pogodna za određivanje 1 do 50 mg/L nitrata u vodi. Nitrati su određeni spektrofotometrijski na 410 nm.

Postupak: U čašu od 50 mL je sipano 5,0 mL uzorka vode i dodat je 1,0 mL reagensa brucin-sulfanilna kiselina, (Prilog III, priprema reagensa). U drugu čašu je odmereno 10 mL koncentrovane sumporne kiseline. Sadržaji su pomešani pažljivo, dodajući sadržaj prve čaše u čašu sa sumpornom kiselinom. Rastvor je presipan iz jedne u drugu čašu šest puta da bi se sadržaji dobro izmešali. Rastvor je ostavljen 10 minuta na tamnom mestu. Dok se

boja razvijala, dodato je 10 ml destilovane vode u praznu čašu. Nakon razvijanja boje, dodato je 10 mL destilovane vode u uzorak. Ovako pripremljeni rastvori, ostavljeni su 20 minuta na tamnom mestu a potom je izmerena apsorbancija prema slepoj probi, koja je tretirana na isti način osim dodatka reagensa. Sadržaj nitrata je očitavan sa kalibracione krive (Prilog III).

3.3.3.3 Određivanje sadržaja H₂O₂

Koncentracija vodonik-peroksida je određena korišćenjem reakcije H₂O₂ sa titanil jonom pri kojoj se razvija žuta boja. Apsorbancija rastvora je merena na 407 nm. Boja, za spektrofotometrijsko merenje, je razvijana mešanjem 10 mL tretirane vode i 5 mL reagensa titanil-sulfata.

Reagens titanil-sulfat je pravljen modifikovanom metodom, koju je opisao Eisenberg (Eisenberg, 1943). Metoda za pravljenje reagensa je značajno ubrzana i optimizovana u ovom radu. Za pravljenje reagensa korišćena je mikrotalasna digestija u aparatu tipa **ETHOS 1**, Advanced Microwave Digestion System, MILESTONE, Italija sa segmentiranim rotorom HPR-1000/10S. U politeflonske kivete od 100 mL odmereno je po 250 mg TiO₂ (P25, Degusa, Japan) i sipano je 25 mL koncentrovane H₂SO₄ (Carlo Erba, Italija). Sadržaj je u zatvorenoj kiveti na visokom pritisku (do 100 bara) postepeno zagrevan 15 minuta do 220 °C, a potom je 20 minuta održavan na konstantnoj temperaturi od 220 °C. Posle hlađenja sadržaja u kiveti do sobne temperature, kivete su otvorene i sadržaj je pomešan sa bidestilovanom vodom u zapreminskom odnosu od 1:4. Ovako pripremljen reagens je korišćen za dalji rad. Za kalibraciju je korišćen H₂O₂ (30% m/m, Carlo Erba, Italija). Kalibraciona kriva je konstruisana u opsegu od 0,1 do 100 mg/L H₂O₂ (Prilog III).

3.3.3.4 Određivanje provodljivosti

Provodljivost je merena pomoću konduktometra Cond 330i/SET, WTW Wissenschaftlich, Nemačka. Pre merenja, svi rastvori su bili termostirani na 25 °C. Za kalibraciju je korišćen rastvor KCl koji ima provodljivost 1330 µS/cm (Carlo Erba, Italija).

3.3.4 Uticaj početnog pH rastvora na efikasnost dekolorizacije

Uticaj početne pH vrednosti rastvora boje na efikasnost dekolorizacije, ispitana je za boje: Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15. Početna koncentracija boja je bila 40,0 mg/L. Za svaki rastvor boje, početna pH vrednost je podešena na tri različite vrednosti i to na 9,00, 7,00 i 5,00 dodatkom sumporne kiseline (0,05 M) ili natrijum-hidroksida (0,05 M). Efikasnost dekolorizacije je merena posle 5 min i posle 24 h za svaki prolaz rastvora boje kroz DBD reaktor. Snimljeni su kontinualni UV-VIS spektri posle svake recirkulacije za sve četiri boje i za sve tri polazne pH vrednosti rastvora. U toku ovih ispitivanja određena je pH vrednost i provodljivost svakog rastvora.

Uticaj Cu^{2+} kao homogenog katalizatora, koji je prisutan u nekim bojama (Reactive Blue 52, Reactive Green 15), na efikasnost dekolorizacije ispitan je dodavanjem $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u rastvore boja u ekvimolarnoj količini u odnosu na boje koje ne sadrže bakar u svojoj strukturi (Reactive Black 5 i Reactive Yellow 125). Bakar-sulfat pentahidrat je dodat u rastvor boje pre tretmana, a koncentracije boje su bile 40,0 mg/L.

3.3.5 Uticaj korekcije pH posle svake recirkulacije na efikasnost dekolorizacije

Tokom predhodnih eksperimenata je uočeno da pH vrednost opada tokom tretmana plazmom. U cilju utvrđivanja ovog uticaja, testitana je promena efikasnosti dekolorizacije sa i bez korekcije pH vrednosti posle svake recirkulacije. Uticaj korekcije pH vrednosti je testiran na primeru boje Reactive Black 5, $c_0 = 40,0$ mg/L posle 5 min od vremena tretmana. Početna pH vrednost rastvora za obe serije je bila 9,00. U jednoj seriji eksperimenata, pH vrednost rastvora posle svake recirkulacije je dodatkom rastvora natrijum-hidroksida dovedena na početnu vrednost $\text{pH} = 9,00$. U drugoj seriji eksperimenata, recirkulacije su rađene bez korekcije pH. Efikasnost dekolorizacije i promena pH su mereni u obe serije.

3.3.6 Uticaj vremena stajanja na absorbanču posle tretmana plazmom

Sve četiri boje ($c_0 = 40,0$ mg/L, početno $\text{pH} = 9,00$) su propuštene dva puta kroz DBD reaktor. Oba rastvora od svake boje (45 i 90 kJ/L) su ostavljeni da stoje. U određenim vremenskim intervalima, posle tretmana plazmom merena je apsorbanca rastvora na λ_{max} , tj, ispitan je uticaj vremena stajanja rastvora posle tretmana na promenu absorbance

rastvora. Absorbanca tretiranih rastvora boje je u početku merena posle svakih 5-10 min, potom na svakih sat vremena i na kraju posle svakih 24 h tokom 5-6 dana.

3.3.7 Uticaj homogenih katalizatora na efikasnost dekolorizacije

Da bi utvrdili uticaje dodatka H_2O_2 u početni rastvor na efikasnost dekolorizacije, H_2O_2 je dodat u rastvor boje neposredno pre tretmana plazmom. Različite koncentracije H_2O_2 su dodate u boju Reactive Black 5 ($c_0= 80,0$ mg/L; H_2O_2 : 0, 2, 10 i 40 mM). Takođe, ispitan je dodatak H_2O_2 u rastvor boje Reactive Green 15 ($c_0= 40,0$ mg/L; H_2O_2 : 0, 10, 20, 40, 60 i 80 mM). Početna pH vrednost je bila 9,00.

Ispitan je i uticaj dodatka Fe^{2+} (1, 2, 5 i 10 mg/L) na efikasnost dekolorizacije Reactive Black 5 ($c_0= 40,0$ mg/L, početno pH= 3,00) posle tretmana plazmom.

Takođe, ispitan je uticaj uporednog dodatka Fe^{3+} i Mn^{2+} na efikasnost dekolorizacije Reactive Black 5 ($c_0= 40,0$ mg/L, početno pH= 3,00) posle tretmana plazmom. Koncentracije i Fe^{3+} i Mn^{2+} su bile po 5 mg/L.

Efikasnost dekolorizacije u svim sistemima je merena 5 min i 24 h posle tretmana plazmom i upoređena je sa sistemima u koje nisu dodavani ovi homogeni katalizatori.

3.3.8 Uticaj visokih koncentracija neorganskih soli na efikasnost dekolorizacije

Ispitan je uticaj dodatka neorganskih soli NaCl, Na_2SO_4 i Na_2CO_3 na efikasnost dekolorizacije Reactive Black 5, $c_0= 40,0$ mg/L, tokom tretmana plazmom. Ispitivane koncentracije soli su bile: NaCl 10 i 50 g/L, Na_2SO_4 10 i 50 g/L i Na_2CO_3 0,1, 10 i 50 g/L. Zbog poređenja efikasnosti dekolorizacije, urađen je jedan eksperiment bez dodatka soli. Početna pH vrednost rastvora nije korigovana. Urađeno je sedam recirkulacija rastvora boje kroz DBD reaktor, što odgovara primenjenoj gustini energije od 45-315 kJ/L. Efikasnost dekolorizacije je merena 5 min i 24 h posle tretmana plazmom. Provodljivost i pH vrednost rastvora su merene posle svake recirkulacije rastvora.

Rastvor NaCl koncentracije 50 g/L, bez dodatka boje, tretiran je na isti način. Posle 5 min od tretmana plazmom, u rastvoru je određena koncentracija hipohlorita i vodonik-peroksida (po metodi iz Poglavlja 3.3.3.3).

3.3.8.1 Određivanje sadržaja hipohlorita jonskom hromatografijom (IC) i pomoću DPD

Jonska hromatografija (IC) je korišćena za kvalitativno i kvantitativno određivanje hipohlorita koji je formiran propuštanjem NaCl (50 g/L) kroz DBD reaktor. Za određivanje je korišćen aparat Dionex ICS-3000 koji je bio povezan sa jednokanalnom pumpom, konduktometrijskim detektorom (ASRS ULTRA II (4 mm), recycle mode), generatorom eluenta (KOH) Chromeleon® Chromatography Workstation i kompijuterskim programom Chromeleon 6.7 Chromatography Management Software. Sva razdvajanja su urađena na IonPac AS15 Analytical, 4 x 250 mm i IonPac AG15 Guard, 4 x 50 mm koloni. Protok mobilne faze je bio 1,20 mL/min, a sastav mobilne faze je menjan tokom analize sledećim redosledom: 0-15 min 10mM KOH; 15-25 min 10-45mM KOH; 25-26 min 45mM KOH; 26-31 min 45-10mM KOH; 31-36 min 10mM KOH. Retenciono vreme za hipohlorit je bilo 5,60 min. Temperatura kolone je bila 30 °C, dok je konduktometrijska ćelija bila termostatorana na 35 °C, a jačina supresor struje je iznosila 134 mA. Povratni pritisak (eng. *backpressure*) je bio ~18 MPa.

Standardni rastvor hipohlorita je pripreman svež razblaživanjem ~15% rastvora NaClO, analitičke čistoće (Carlo Erba, Italija), koji je predhodno standardizovan jodometrijski.

Zbog eventualne nestabilnosti hipohlorita, njegova koncentracija je uporedno određena i spektrofotometrijskom metodom pomoću N,N-dietil-*p*-fenilendiamina (DPD). Za razvijanje boje je korišćena komercijalno pripremnjena smeša DPD i sredstava za puferisanje rastvora, proizvođača HACH, USA. Jedna kesica DPD je dodavana u 10 mL uzorka u kome se određuje sadržaj hipohlorita. Posle 2 min od izazivanja boje, apsorbanca rastvora je merna na 515 nm u kivetama sa dužinom optičkog puta od 1 cm. Kalibraciona prava je bila u opsegu od 0,2-3 mg/L (Prilog III). Ova terenska metoda je u korelaciji sa metodom po Greenberg-u i saradnicima (Greenberg et al., 1998).

3.3.9 Ispitivanje efikasnosti dekolorizacije i degradacije pri visokim koncentracijama boje Reactive Black 5

U ovoj seriji eksperimenata, varirana je početna koncentracija boje Reactive Black 5. Početne koncentracije boje su bile 40, 80, 200, 500 i 1000 mg/L, a primenjena gustina energije bila je u opsegu od 45 – 765 kJ/L. Početna pH vrednost rastvora boje nije dodatno

podešavana. Efikasnost dekolorizacije boje je merena posle 5 min i posle 24 h od tretmana u DBD reaktoru. Takođe, za ove uzorke je urađeno merenje HPK vrednosti, HPLC analiza i određivanje neorganskih i organskih anjona jonskom hromatografijom (IC).

3.3.9.1 Određivanje hemijske potrošnje kiseonika (HPK)

Hemijska potrošnja kiseonika (HPK, mgO_2/L) je merena za polazne uzorke boje Reactive Black 5 iz predhodne serije eksperimenata, tj. za rastvore koji su imali polazne koncentracije boje od 40, 80, 200, 500 i 1000 mg/L . Takođe, HPK vrednost je izmerena za plazma- tretirane uzorke boja pri primenjenim gustinama energije od 135 i 495 kJ/L i to za svaku ispitivanu polaznu koncentraciju boje osim za 40 mg/L . Merenje HPK vrednosti je rađeno dva dana nakon plazma- tretmana uzoraka.

Jedan od ciljeva ovog dela rada je bio da se skрати vreme sa 2 h koliko je potrebno da se celokupna organska supstanca oksiduje prilikom pripreme uzorka za određivanje HPK vrednosti (Metoda je opisana u Prilogu IV) (Greenberg et al., 1998). Za pripremu uzoraka, za određivanje HPK vrednosti, upotrebljena je mikrotalasna digestija (MW, eng. *microwave*) na povišenoj temperaturi i na povišenom pritisku (do 100 bara). Mikrotalasni digestor bio je ETHOS 1, Advanced Microwave Digestion System, Milestone, Italija sa segmentiranim rotorom HPR-1000/10S. U ovom tipu aparata, u politeflonskim kivetama, istovremeno se može raditi deset uzoraka, što takođe značajno ubrzava proces rada. U kivete je stavljena $\frac{1}{4}$ količine uzorka i reagenasa koji su opisani u originalnoj klasičnoj metodi. Optimizovano je vreme grejanja, dok je temperatura iznosila 150 °C. Optimizacija je rađena sa rastvorom koji ima tačno poznatu vrednost za HPK (HPK= 900 mgO_2/L). Za pravljenje rastvora korišćena je osušena standardna supstanca kalijum-hidrogenftalat. Ispitana su tri temperaturna režima, tj. njihov uticaj na tačnost metode. U sva tri ispitivana režima korišćeno je postepeno grejanje rastvora tokom 7 min do 150 °C, a potom vreme digestije na konstantnoj temperaturi od 150 °C se razlikovalo i iznosilo je 10, 20 i 25 min. Posle hlađenja uzorka, sadržaj iz kiveta je kvantitativno prenošen u erlenmajer i titrovan sa standardnim rastvorom gvožđe(II)-amonijum-sulfata uz feroin kao indikator po standardnoj metodi.

3.3.9.2 Određivanje degradacionih proizvoda boje pomoću HPLC tehnike

Analiza polaznog rastvor boje Reactive Black 5 ($c_0 = 200$ mg/L) i rastvora posle tretmana plazmom, pri primenjenim gustinama energije od 135 i 495 kJ/L, urađena je pomoću HPLC (eng. *high-performance liquid chromatography*) analitičke tehnike. Za analizu je korišćen aparat Waters 1525 Binary HPLC, koji je opremljen binarnom pumpom i UV detektorom (Waters 2487, Dual λ Absorbance Detector). Za analizu je korišćena kolona Symetry® 5 μ m C18, Waters (4,6 x 150 mm), veličine čestica 5 μ m, dužine 150 mm i unutarnjeg prečnika 4,6 mm. Injektovana zapremina je iznosila 10 μ l. Eluent je bio binarna smeša metanola i amonijum-acetata koncentracije 5 mM u zapreminskom odnosu od 80:20, a eluiranje je izvođeno u izokratskom režimu rada pri protoku eluenta od 0,5 mL/min. Detektor je bio podešen na fiksnu talasnu dužinu svetlosti od 254 nm. Uzorci su filtrirani kroz filter koji je imao veličinu pora od 0,45 μ m.

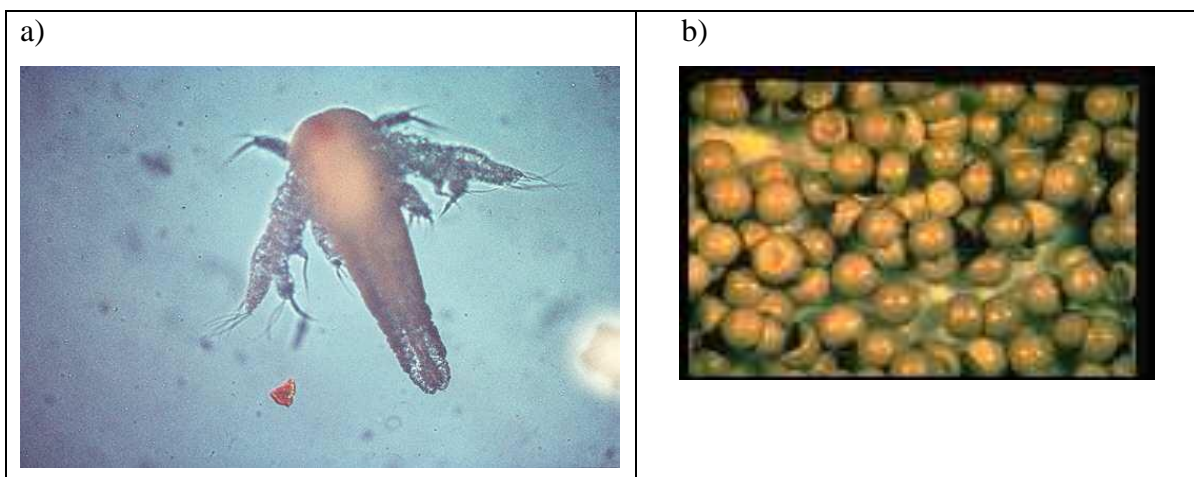
3.3.9.3 Odeđivanje neorganskih i organskih anjona jonskom hromatografijom (IC)

Jonska hromatografija (IC) je korišćena za kvalitativno i kvantitativno određivanje neorganskih i organskih anjona za polazne uzorke boje Reactive Black 5 iz predhodne dve serije eksperimenata, tj., za rastvore koji su imali polazne koncentracije boje od 40, 80, 200, 500 i 1000 mg/L. Takođe, jonska hromatografska analiza je urađena i za plazma tretirane uzorke boja pri primenjenim gustinama energije od 135 i 495 kJ/L. Za određivanje je korišćen aparat Dionex ICS-3000 koji je bio povezan sa jednokanalnom pumpom, konduktometrijskim detektorom (ASRS ULTRA II (4 mm), recycle mode), generatorom eluenta (KOH) Chromeleon® Chromatography Workstation i kompijuterskim programom Chromeleon 6.7 Chromatography Management Software. Sva razdvajanja su urađena na IonPac AS15 Analytical, 4 x 250 mm i IonPac AG15 Guard, 4 x 50 mm koloni. Protok mobilne faze je bio 1,00 mL/min, a sastav mobilne faze je menjan tokom analize sledećim redosledom: 0-3,5 min 0,75 mM KOH; 3,5-7 min 7,5 mM KOH; 7-20 min 60 mM KOH; 20-25 min 60 mM KOH; 25-30 min 60-0,75 mM KOH i 30-35 min 0,75 mM KOH. Tempertura kolone je bila 30 °C, dok je konduktometrijska ćelija bila termostatirana na 35 °C a jačina supresor struje je iznosila 149 mA. Povratni pritisak (eng. *backpressure*) je bio ~18 MPa.

Standardni rastvor je sadržao devet anjona i to: acetate, formijate, hloride, malonate, nitrate, maleinate, sulfate, oksalate i fumarate. Standard je pravljen od odgovarajućih hemikalija analitičke čistoće. Dobijeni hromatogram za standard dat je u Prilogu V gde su koncentracije anjona bile različite. Takođe, data su retencona vremena za svaki anjon.

3.3.10 Ispitivanje toksičnosti boja pomoću *Artemia salina* test organizama

Toksikološki test za sve četiri boje urađen je sa rakovima *Artemia salina* koji u prirodi žive u slanim vodama. Jaja *Artemia salina* su inkubirana u veštačkoj morskoj vodi. Za vreme inkubacije, sadržaj je konstantno bio osvetljen pomoću volframove lampe i blago aerisan. Pomoću grejača sa termoregulatorom, temperatura je održavana u optimalnom opsegu od 26-28 °C, koja je potrebna za razvoj organizama koji traje 24 h. Toksikološki test je urađen sa rastvorima boja Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15 čija je polazna koncentracija bila 200 mg/L. Toksičnost je ispitana na polaznim uzorcima i na uzorcima gde je dekolorizacija bila 50 i 90% posle 24 h od tretmana. Toksikološki test sa ovim uzorcima je rađen posle sedam dana od tretmana plazmom. Pre testiranja, pH vrednosti rastvora boja korigovane su na 7,00, a salinitet na 3% pomoću čvrstog NaCl. U epruvetu je sipano 4,5 ml morske vode, 0,5 ml rastvora sa rakovima (oko 30 jedinki *Artemia salina*) i 5 mL rastvora boje ili za nižu ispitivanu koncentraciju boje stavljeno je 2,5 mL rastvora boje i 2,5 mL morske vode. Konačna zapremina u epruveti je bila 10 mL. Finalne koncentracije boje u medijumu za testiranje iznosile su 100 i 50 mg/L, respektivno. U svaku epruvetu je dodatno stavljena jedna kap rastvora pekarskog kvasca *Saccharomyces cerevisiae*. Rastvor je napravljen rastvaranjem 3 g suvog kvasca u 5 ml vode i služio je kao hrana za organizme *Artemia salina*. Rastvori su ponovo osvetljeni pomoću volframove lampe i termostirani tokom 24 h na 25°C. Za svaki uzorak boje, test je urađen u triplikatu. Takođe, uporedo je rađena i kontrolna proba. Posle 24 h, određen je procenat mortaliteta (Metcalf et al., 2002; Sauer et al., 2006). Na Slici 40 date su fotografije izleglog raka i jaja *Artemia salina* (Dvořák, 1999).



Slika 40. Fotografski snimak a) izlegle jedinke raka *Artemia salina*;
b) jaja organizama *Artemia salina* (Dvořák, 1999).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

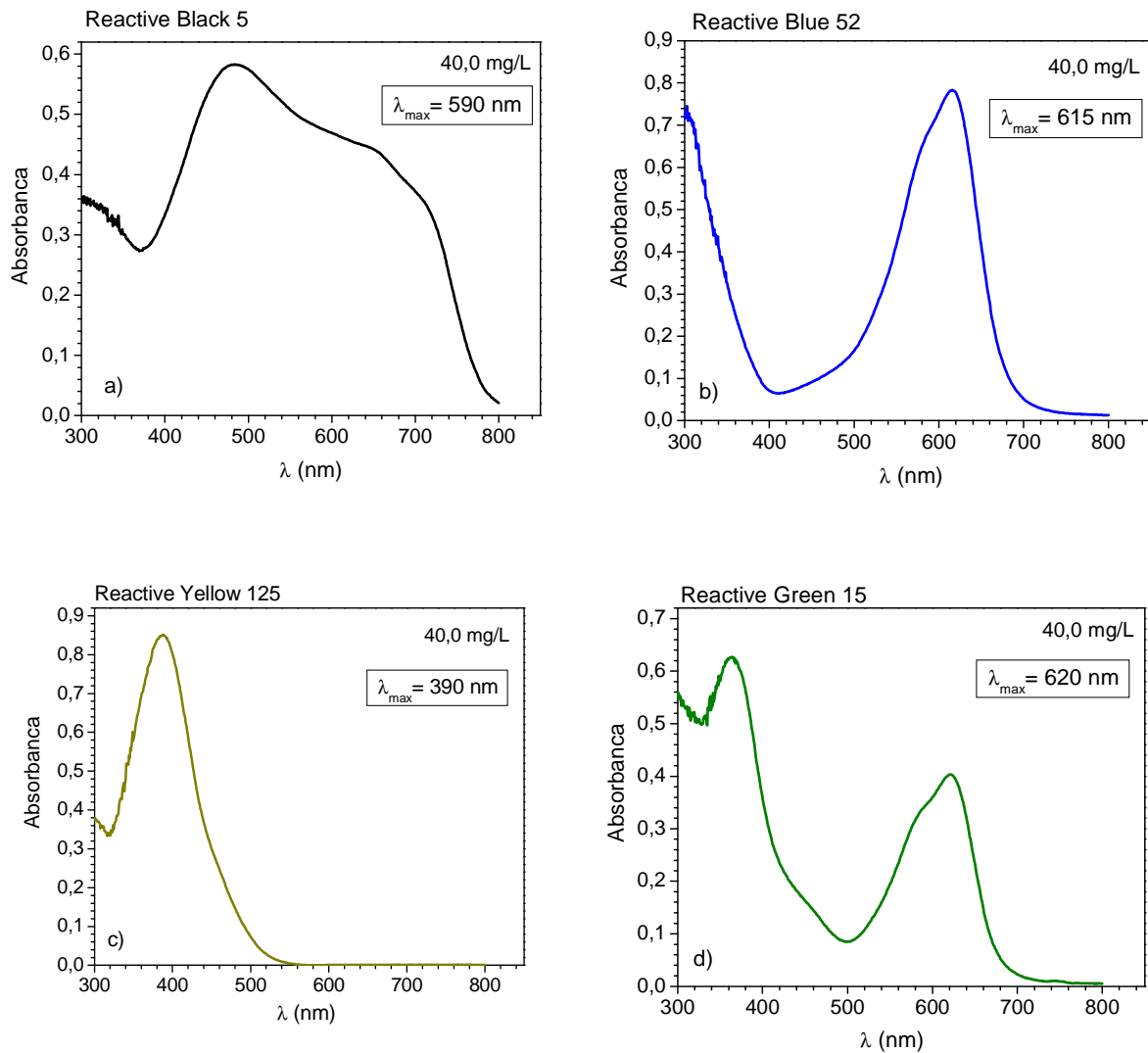
U ovoj disertaciji ispitana je dekolorizacija vodenih rastvora reaktivnih boja Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15 pomoću reaktora koji radi na principu dielektricitnog barijernog pražnjenja sa tankim vodenim filmom rastvora koji se tretira (eng. *dielectric barrier discharge with water falling film*, DBD). Vodeni film se konstantno obnavlja, tako da reaktor radi po principu protočnog reaktora.

Cilj eksperimentalnog rada bio je određivanje uticaja različitih polaznih parametara kao što su početna pH vrednost, dodatak homogenih katalizatora i visokih koncentracija neorganskih soli, korekcija pH vrednosti kao i vremena stajanja na efikasnost dekolorizacije. Efikasnost degradacije i mogući putevi degradacije praćeni su merenjem HPK vrednosti, jonskom hromatografijom (IC) i HPLC tehnikom. Polazna toksičnost i toksičnost rastvora boja posle tretmana plazmom, ispitana je pomoću *Artemia salina* test organizama.

4.1 Karakterizacija reaktivnih boja UV-VIS spektrofotometrijom

Karakterizacija reaktivnih boja Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15, čija je molekulska struktura data u Tabeli 16 (Poglavlje 3.1.1), je urađena UV-VIS spektrofotometrijskom analizom (Slika 41, a-d). Apsorbanca vodenog rastvora boja je merena od 300 do 800 nm. Koncentracija boja je iznosila 40,0 mg/L, a pH rastvora je bio nativni, odnosno nije dodatno korigovan. Nativna vrednost pH rastvora boja pri ovim koncentracijama je bila: pH=7,74 za Reactive Black 5, pH=5,02 za Reactive Blue 52, pH=5,08 za Reactive Yellow 125 i pH=6,09 za Reactive Green 15. Određena je talasna dužina svetlosti na kojoj je apsorbanca vodenog rastvora boja maksimalna, λ_{\max} . Boja Reactive Black 5 ima dva maksimuma u vidljivoj oblasti i to na 590 i 488 nm. Za praćenje procesa dekolorizacije merena je apsorbanca na λ_{\max} od 590 nm, jer je apsorbanca na ovoj talasnoj dužini manje osetljiva na promene pH vrednosti rastvora (Gibbs et al., 2004; Song et al., 2007) koje se dešavaju tokom oksidacije boje. Boja Reactive Blue 52 ima λ_{\max} na

615 nm, dok boja Reactive Yellow 125 ima λ_{\max} na 390 nm i boja Reactive Green 15 ima λ_{\max} na 620 nm. Vrednosti za λ_{\max} se ponekad za istu boju razlikuju u zavisnosti od proizvođača komercijalne boje. Vrednosti za λ_{\max} za ove četiri boje koje su korišćene u ovom radu su u dobroj korelaciji sa vrednostima koje se navode u literaturi.



Slika 41. UV-VIS spektrofotometrijska analiza reaktivnih boja:
a) Reactive Black 5, b) Reactive Blue 52, c) Reactive Yellow 125 i d) Reactive Green 15;
(koncentracija boje 40,0 mg/L, pH nativno)

4.2 Određivanje makro i mikroelemenata u bojama pomoću ICP-OES tehnike

Kvalitet boja Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15 proveren je merenjem sadržaja natrijuma i bakra kao konstitucionih elemenata boja. Takođe, određen je i sadržaj mikroelemenata koji se kao nečistoće nalaze u bojama. Za određivanje metala je korišćena analitička tehnika induktivno kuplovana plazma sa optičkom emisionom spektrometrijom, ICP-OES. Određivanje mikroelemenata je bilo od velikog značaja zbog njihovog mogućeg katalitickog ili ometajućeg (inhibirajućeg) efekta u procesima dekolizacije koji su bili predmet istraživanja u okviru ove disertacije. Kvalitativna i kvantitativna analiza boja pomoću ICP-OES spektrometrije je rađena snimanjem rastvora boja čija koncentracija je bila 40,0 mg/L. Potvrđeno je prisustvo natrijuma u svim bojama i bakra u bojama Reactive Blue 52 i Reactive Green 15. Takođe, potvrđeno je prisustvo ugljenika, sumpora i azota kao makroelemenata u bojama. Kvantitativna analiza je urađena za natrijum i bakar i za još dvadeset mikroelemenata koji se nalaze kao nečistoće u bojama. Emisione talasne dužine svetlosti na kojima je rađena kvantifikacija elemenata, a koje su bile spektroskopski najbolje za dati matriks, su date u Tabeli 19. Oznake I i II ukazuju da emitovana svetlost nekog elementa potiče od atoma ili jona, respektivno. U ovom tipu plazme, koja ima temperaturu od 10000 K, mogu se postići samo atomske (I) i jonske (II) emisije pojedinačnih elemenata. Na primer, emisiona linija kadmijuma Cd I 228,802 nm ukazuje da je svetlost od 228,802 nm emitovana od atoma Cd, dok emisiona linija gvožđa Fe II 259,837nm ukazuje da je svetlost od 259,837nm emitovana od jona Fe⁺. Sve kalibracione prave su imale koeficijent korelacije veći od 0,99. Izmerene koncentracije elemenata su preračunate i izražene kao broj miligrama elementa po jednom gramu čvrste boje (mg/g) i date su u Tabeli 20. Na osnovu dobijenih vrednosti za sadržaj elemenata u čvrstom uzorku boje može se videti da su u uzorcima prisutni natrijum i bakar (Reactive Blue 52 i Reactive Green 15) kao makroelementi.

Tabela 19. Emisione talasne dužine svetlosti na kojima je snimano

Element	Atom/Jon	Talasna dužina (nm)
Ag	I	328,068
Al	I	394,401
B	I	208,893
Ba	II	455,403
Bi	I	222,825
Ca	II	315,887
Cd	I	228,802
Co	II	237,862
Cr	II	283,563
Cu	II	224,700
Fe	II	259,837
K	I	769,896
Li	I	670,784
Mg	I	285,213
Mn	II	257,610
Na	I	589,592
Ni	II	231,604
Pb	II	220,353
Si	I	212,412
Sr	II	215,284
Ti	II	351,084
Zn	II	202,548

U bojama su u minimalnoj količini prisutni kalcijum, kalijum i silicijum. Poznato je da ovi elementi nisu katalitički aktivni, tako da se ne očekuje generalno neka smetnja tokom ispitivanja različitih procesa dekolizacije pomoću unapređenih oksidacionih procesa (AOP-a). Sadržaj svih ostalih elemenata je izetno nizak, čak za većinu elemenata je ispod granice detekcije ($<0,1 \mu\text{g/L}$ u rastvoru).

U Tabeli 21 dat je uporedni prikaz teorijskog i izmerenog procentnog sadržaja natrijuma i bakra u bojama. Na osnovu dobijenih rezultata može se videti da izmereni sadržaji ovih elemenata odgovaraju teorijskim vrednostima u granicama eksperimentalne greške.

Eksperimentalnom proverom sadržaja natrijuma i bakra u bojama i na osnovu snimljenih UV-VIS spektara može se zaključiti da korišćene boje odgovaraju teorijskoj strukturnoj formuli.

Tabela 20. Sadržaj elemenata u čvrstim uzorcima boja (mg/g)

Element	Reactive Black 5	Reactive Blue 52	Reactive Yellow 125	Reactive Green 15
	mg/g			
Ag	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Al	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
B	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Ba	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Bi	<0,002	<0,002	0,07	<0,002
Ca	0,37	0,85	0,62	0,68
Cd	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Co	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Cr	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Cu	0,09	94,18	0,09	56,48
Fe	0,04	<0,02	0,51	0,05
K	<0,002	1,88	0,93	4,04
Li	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Mg	0,04	0,13	0,07	0,10
Mn	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Na	93,00	62,18	71,05	128,65
Ni	<0,002	0,06	<0,002	<0,002
Pb	<0,002	0,07	<0,002	0,03
Si	2,15	1,32	1,43	1,18
Sr	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Ti	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002
Zn	<0,002	0,17	<0,002	0,08

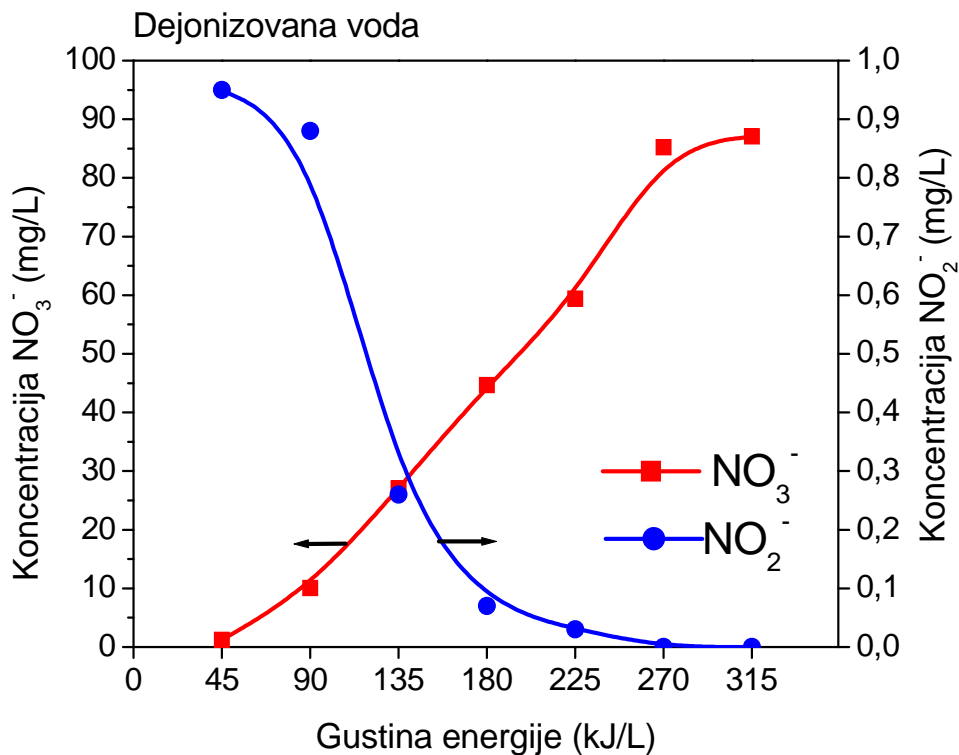
Tabela 21. Teorijski i izmereni procentni sadržaj natrijuma i bakra u bojama (%)

Naziv boje Bruto formula Molekulska masa	Teorijski sadržaj		Izmereni sadržaj	
	Na	Cu	Na	Cu
	%			
Reactive Black 5 C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆ M= 991,82 g/mol	9,28	-	9,30	-
Reactive Blue 52 C ₁₉ H ₁₀ ClCuN ₇ Na ₂ O ₈ S ₂ M= 673,43 g/mol	6,83	9,44	6,22	9,42
Reactive Yellow 125 C ₂₂ H ₁₃ ClF ₂ N ₆ Na ₂ O ₇ S ₂ M= 656,93 g/mol	7,00	-	7,11	-
Reactive Green 15 - -	-	-	12,87	5,65

4.3 Promena parametara dejonizovane vode nakon tretmana u DBD reaktoru

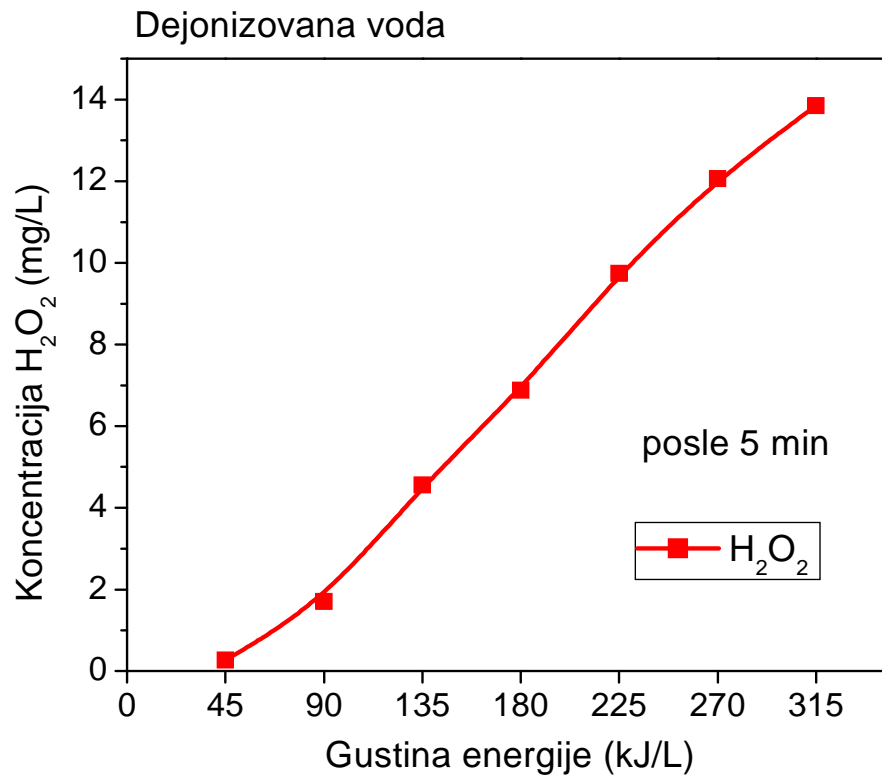
Dejonizovana voda je uzastopno propuštena sedam puta kroz DBD reaktor pri čemu su uzorci uzimani posle svakog prolaza. Pražnjenje u DBD reaktoru se odvija u atmosferi vazduha. Uneta gustina energije po jednom prolasku rastvora kroz DBD reaktor iznosila je ~45 kJ/L. Ukupna uneta gustina energije u rastvor za sedam uzastopnih prolazaka iznosila je 45-315 kJ/L. Posle 5 minuta od tretmana plazmom, u tretiranom uzorku je određen pH, sadržaj NO_2^- , NO_3^- , H_2O_2 i provodljivost.

Na Slici 42. data je promena koncentracije NO_2^- i NO_3^- u zavisnosti od gustine energije (45-315 kJ/L), koje su dobijene propustanjem dejonizovane vode kroz DBD reaktor. Koncentracija NO_2^- je bila najviša u prvom prolazu (45 kJ/L) i iznosila je 0,95 mg/L. Sa povećanjem broja recirkulacija rastvora kroz DBD reaktor, odnosno sa povećanjem količine unete gustine energije, koncentracija NO_2^- je postepeno opadala tako da je posle petog prolaza (270 i 315 kJ/L) bila ispod granice detekcije (<0,01 mg/L NO_2^-). Koncentracija NO_3^- je postepeno rasla od 1,18 mg/L za gustinu energije od 45 kJ/L do 87,04 mg/L (1,4 mmol/L) za gustinu energije od 315 kJ/L.



Slika 42. Promena koncentracije NO_2^- i NO_3^- u zavisnosti od gutine energije (dejonizovana voda)

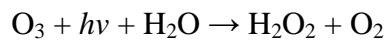
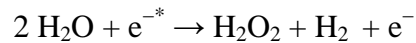
Na Slici 43. data je promena koncentracije H_2O_2 u zavisnosti od gustine energije (45-315 kJ/L), koje su dobijene propustanjem dejonizovane vode kroz DBD reaktor. Koncentracija H_2O_2 je postepeno rasla od 0,27 mg/L za gustinu energije od 45 kJ/L do 13,85 mg/L (0,41 mM) za gustinu energije od 315 kJ/L.



Slika 43. Promena koncentracije H_2O_2 u zavisnosti od gutine energije (dejonizovana voda)

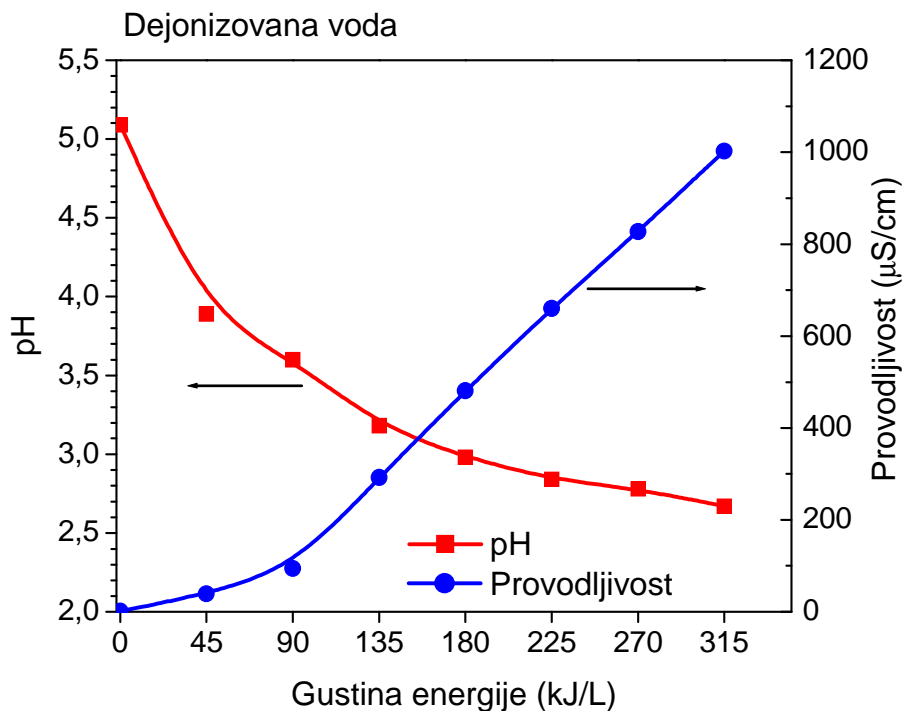
U cilju određivanja mogućih smetnji, odnosno interferencija pri spektrofotometrijskom određivanju H_2O_2 , napravljeni su nezavisni uzorci koji su sadržali HNO_3 , O_3 , H_3PO_4 , Fe^{2+} i Fe^{3+} i u koji je dodat H_2O_2 tako da je finalna koncentracija H_2O_2 bila 5,0 mg/L. Ozon je uveden u dejonizovanu vodu kroz difuzer prodivavanjem ozonizovanog vazduha. Ozonizovani vazduh je dobijen u klasičnom ozonizatoru tipa Lifepool 1.0 (Lifetech, Češka Republika), koji produkuje 1 gram O_3 za jedan sat. Ozonizator radi na principu električnog pražnjenja kroz vazduh, pri čemu se iz kiseonika, koji je prisutan u vazduhu stvara ozon u gasovitom stanju. Izmerena koncentracije H_2O_2 u ovako pripremljenim uzorcima je bila u granicama eksperimentalne greške, tako da se može zaključiti da ovi testirani parametri ne smetaju pri spektrofotometrijskom određivanju H_2O_2 .

Vodonik-peroksid u DBD reaktoru nastaje u reakcijama (Malik et al., 2001; Zhang et al., 2008):



gde je e^{-*} visokoenergetski elektron.

Na Slici 44. su prikazani promena pH vrednosti i provodljivosti tokom tretmana dejonizovane vode u DBD reaktoru. Tokom tretmana plazmom, pH vrednost dejonizovane vode postepeno opada od pH=5,07 (0 kJ/L) do pH=2,67 (315 kJ/L). Nešto veće opadanje pH vrednosti je bilo u prvim prolazima, dok je posle trećeg prolaza (135 kJ/L) opadanje pH vrednosti bilo malo manje. Varijaciju pH vrednosti izaziva nekoliko kiselih supstanci kao što su azotna i azotasta kiselina koje nastaju tokom pražnjenja u vazduhu (Zhang et al., 2007).



Slika 44. Promena pH vrednosti i provodljivosti u zavisnosti od gutine energije (dejonizovana voda)

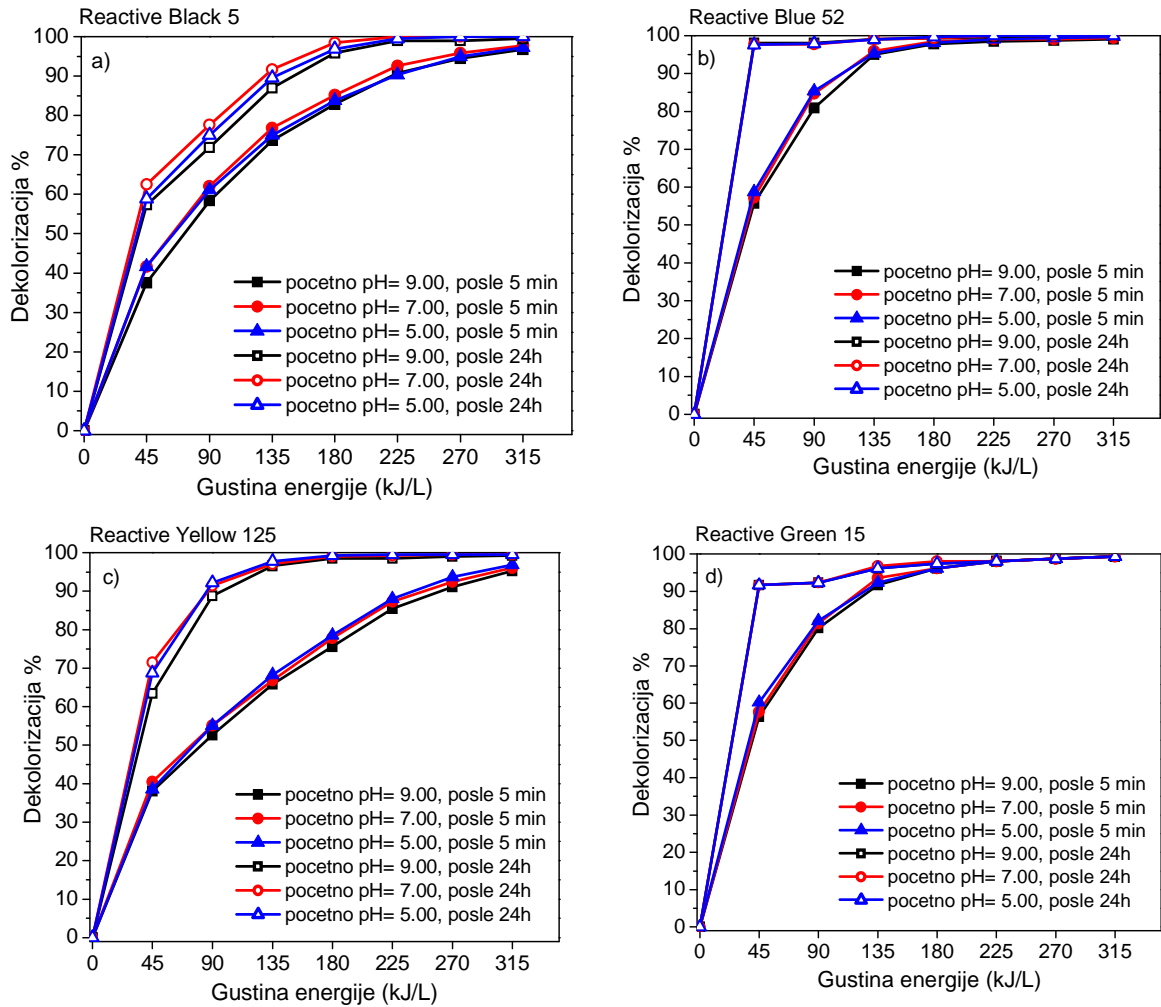
U prisustvu azota, nitratni i nitritni jon se proizvode u reakcijama koje su opisali u svojim radovima Lowke i Morrow i Mok i saradnici (Lowke and Morrow, 1995; Mok et al., 1998).

Azotasta kiselina može da reaguje sa hidroksilnim radikalima i da formira azotnu kiselinu, što je prikazano u ovim jednačinama. Azotasta kiselina se kao intermedijer formira na početku, a zatim se njena koncentracija smanjuje i prelazi u azotnu kiselinu.

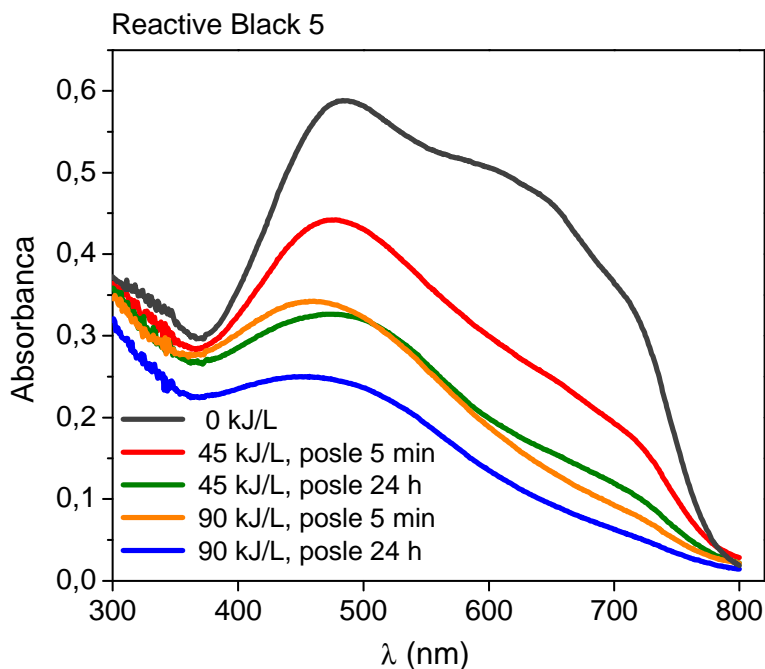
Izmerena koncentracija NO_3^- od 87,04 mg/L, pri gustini energije od 315 kJ/L, odgovara koncentraciji azotne kiseline od 1,4 mmol/L. Ova koncentracija azotne kiseline odgovara teorijskoj pH vrednosti od 2,85, a u eksperimentu je izmerena pH vrednost iznosila 2,67. Na osnovu ovoga se može zaključiti da je glavna kiselina komponenta u rastvoru azotna kiselina, dok mali doprinos zakišeljavanju daju druge kisele vrste u rastvoru. Ova koncentracija azotne kiseline odgovara provodljivosti na 25 °C od 572,6 $\mu\text{S/cm}$, a izmerena vrednost iznosila je 1002 $\mu\text{S/cm}$. Na osnovu izmerene provodljivosti se može zaključiti da na ukupnu provodljivost značajno utiču i druge jonske vrste pored azotne kiseline.

4.4 Uticaj početnog pH rastvora na efikasnost dekolozacije

U cilju optimizacije parametara koji utiču na proces dekolozacije, ispitan je uticaj broja prolazaka, odnosno gustine energije i početne pH vrednosti rastvora boje na efikasnost dekolozacije. Na Slici 55. prikazana je zavisnost procenta dekolozacije od primenjene gustine energije za tri početne pH vrednosti. Uvedena energija predstavlja zbir višestrukih prolaza. Može se videti da početna pH vrednost ne utiče приметно na krivu zavisnosti procenta dekolozacije od unete gustine energije. U svim slučajevima, dekolozacija posle prvog tretmana (tj. 45 kJ/L) merena posle 5 min od propuštanja kroz DBD reaktor, iznosila je 40-60%, dok je 24 h posle plazma tretmana, dekolozacija povećana na 70-97% u zavisnosti od boje. Za boju Reactive Black 5, vrednost dekolozacije koja je merena posle 24 h od prvog prolaska kroz DBD reaktor, je dostigla istu vrednost kao dekolozacija koja je dobijena posle dva propuštanja (tj. 90 kJ/L) i mereno posle 5 min (Slike 45a i 46).



Slika 45. Efekat početne pH vrednosti na efikasnost dekolozacije azo boja u DBD reaktoru: a) Reactive Black 5, b) Reactive Blue 52, c) Reactive Yellow 125 i d) Reactive Green 15; (početna koncentracija boje $c_0 = 40,0$ mg/L)



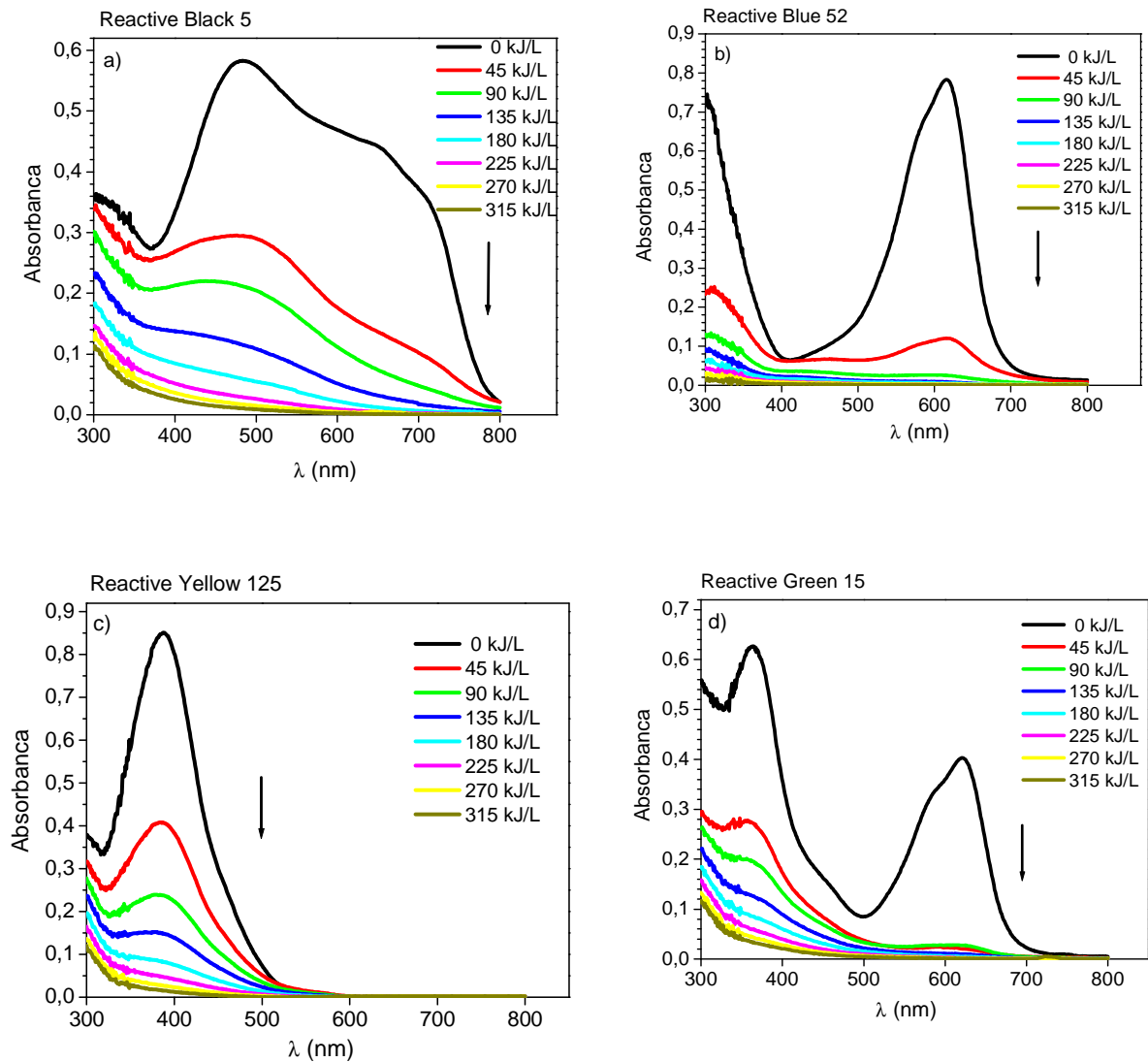
Slika 46. Apsorpcioni spektar boje Reactive Black 5 koji je snimljen pre i posle 5 min i 24 h od plazma tretmana za gustine energije od 45 i 90 kJ/L (početna koncentracija boje $c_0 = 40,0$ mg/L, početna vrednost pH= 9,00)

Za boju Reactive Blue 52, vrednost dekolorizacije koja je merena posle 24 h od prvog prolaska, jednaka je dekolorizaciji koja je dobijena posle četvrtog prolaska (tj. 180 kJ/L) i merena posle 5 min. Za boje Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15, vrednost dekolorizacije koja je dobijena posle 24 h od prvog prolaska je jednaka dekolorizaciji koja je dobijena posle trećeg prolaza (tj. 135 kJ/L) i mereno posle 5 min. Ovo ukazuje da efekat tretmana plazmom može biti intenziviran u vodenim rastvorima pomoću primarnih produkata koji su formirani tokom tretmana vode. Prema Magureanu i saradnicima (Magureanu et al., 2008), različite oksidacione vrste se formiraju u plazmom tretiranim vodenim rastvorima koji doprinose raspadanju organskih boja, ali većina tih oksidanasa ima kratko vreme života. Prema tome, oni mogu da reaguju sa molekulima boje dok rastvor protiče kroz DBD reaktor. Ozon i vodonik-peroksid su jedine oksidacione vrste koje se generišu u plazmi, koje su dovoljno stabilne da reaguju sa molekulima boje izvan plazma reaktora, tj. posle tretmana. Reakcije posle tretmana plazmom se mogu delimično pripisati reakcijama koje su slične vlažnim vazдушnim oksidacijama (eng. wet air oxidation, WAO) i zračenju. Ove reakcije se odvijaju kroz formiranje alkil, alkil peroksidnih radikala i hidroperoksida, i odgovorne su za autokatalitičku razgradnju organskih jedinjenja (Gözmen et al., 2009; Rauf and Salman Ashraf, 2009).

Oblici funkcija efikasnosti dekolorizacije u zavisnosti od primenjene gustine energije, mereno posle 24 h od tretmana plazmom, značajno se razlikuju za boje koje ne sadrže bakar u svojoj strukturi (Reactive Black 5 i Reactive Yellow 125) u odnosu na boje koje ga sadrže (Reactive Blue 52 i Reactive Green 15). Efikasnija dekolorizacija je postignuta kod boja koje imaju bakar u svojoj strukturi. Dodatkom Cu^{2+} u polazne rastvore boja Reactive Black 5 i Reactive Yellow 125 ($c_0 = 40,0 \text{ mg/L}$) u ekvimolarnoj količini, ispitan je njegov uticaj na efikasnost dekolorizacije rastvora tokom tretmana plazmom (45-315 kJ/L). Efikasnost dekolorizacije koja je postignuta pri dodatku Cu^{2+} u rastvore boja Reactive Black 5 i Reactive Yellow 125 nije se razlikovala u odnosu na dekolorizaciju bez dodatka Cu^{2+} , mereno posle 5 min i 24 h od tretmana plazmom. Na osnovu ovih rezultata može se zaključiti da bakar ne povećava i ne inhibira efikasnost dekolorizacije rastvora tretiranih plazmom. Najverovatnije je da na kinetiku dekolorizacije utiče hemijska struktura boja.

Promena vidljivog spektra rastvora Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15 posle plazma procesa je data na Slici 47. (početni rastvor: $c_0 = 40,0 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 9,00$), a u Prilogu V dati su spektri boja koji su snimljeni posle 24 h od tretmana plazmom za početno pH rastvora od 7,00 i 5,00. Spektri, prikazani na Slici 7., snimljeni su nakon 12 h (Slika 47b i c) i 24 h (Slika 47a i d) od tretmana plazmom. Promena vidljivog spektra može da se koristi za razumevanje degradacije boje tokom tretmana. Treba napomenuti da se talasna dužina svetlosti na 590 nm sa maksimumom apsorpcije obično koristi za praćenje dekolorizacije Reactive Black 5, zbog manje osetljivosti na promene pH vrednosti rastvora (Gibbs et al, 2004; Song et al, 2007).

Može se videti da se za sve boje, sa povećanjem unete energije u rastvor, apsorbanca smanjuje u celom spektru. Smanjenje apsorbanca u vidljivom delu spektra ukazuje na gubitak konjugovanih sistema u jedinjenjima. Ovo sugeriše da su boje oksidovane pomoću oksidacionih vrsta, i da su prevedene u karboksilne intermedijere, gde se na kraju organski ugljenik može kompletno mineralizovati do CO_2 . Merenjem apsorbanca nije moguće utvrditi da li se kompletna mineralizacija dešava.



Slika 47. Vidljivi apsorpcioni spektri boja tokom dekolorizacionog procesa: a) Reactive Black 5, b) Reactive Blue 52, c) Reactive Yellow 125 i d) Reactive Green 15 (eksperimentalni uslovi: početna koncentracija boje $c_0 = 40,0$ mg/L, početna vrednost pH= 9,00, posle 12 h (b, c) i 24 h (a, d) od vremena tretmana)

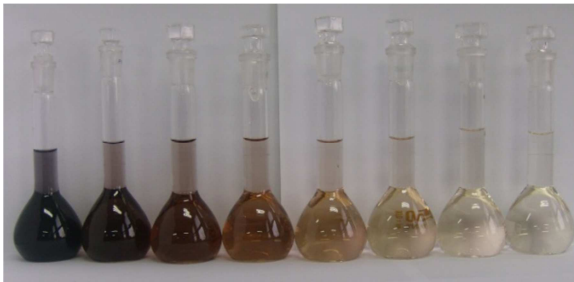
Treba napomenuti da apsorbanca u vidljivom delu spektra brže opada nego u UV oblasti. Ovo se može objasniti destrukcijom konjugovanih sistema što dovodi do gubitka boje u vidljivom delu spektra. Sa druge strane, otvaranje aromatičnih prstenova (koji apsorbuju u UV oblasti) je mnogo sporiji i teži proces.

Među oksidacionim vrstama, $\cdot\text{OH}$ je glavna oksidaciona vrsta, i poznato je da reaguje sa aktiviranim supstituisanim aromatičnim ugljovodonicima i azo jedinjenjima sa visokim koeficijentom brzine hemijske reakcije. Adicija $\cdot\text{OH}$ radikala na $-\text{N}=\text{N}-$ vezu proizvodi hidrazilsku vrstu radikalskog oblika, $-\dot{\text{N}}-\text{N}(\text{OH})-$. Ova reakcija verovatno dovodi do nestajanja intenzivne boje u vidljivoj oblasti (Vinodgopal and Kamat, 1999). Efekat drugih

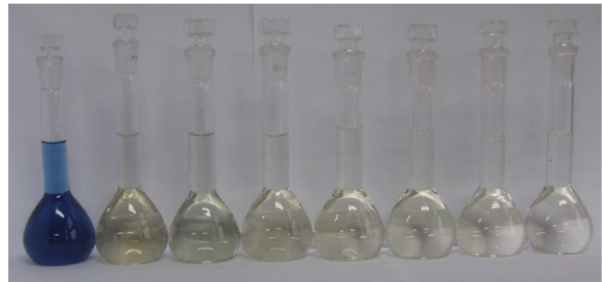
oksidacionih vrsta, koje su stvorene u plazmi, je takođe prisutan. Međutim, treba imati u vidu da $\cdot\text{OH}$ radikal ima najveći oksidacioni potencijal i da je najmanje selektivan u reakcijama degradacije.

Na Slici 48. date su fotografije rastvora boja posle 24 h od tretmana plazmom za boje Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15. Početna koncentracija boje je bila 40,0 mg/L i $\text{pH} = 9,00$. Uneta gustina energije je bila od 0 do 315 kJ/L sa inkrementom od 45 kJ/L (pogled sa leva na desno na fotografiji).

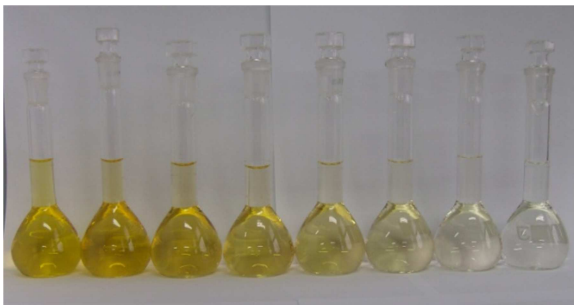
a) Reactive Black 5



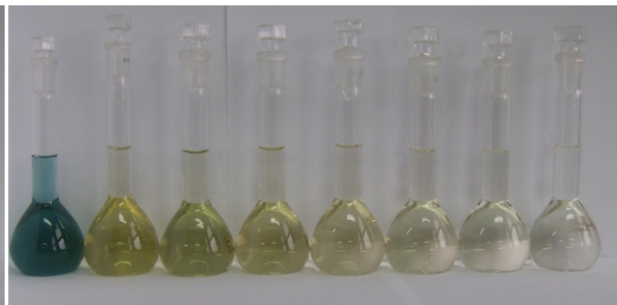
b) Reactive Blue 52



c) Reactive Yellow 125



d) Reactive Green 15

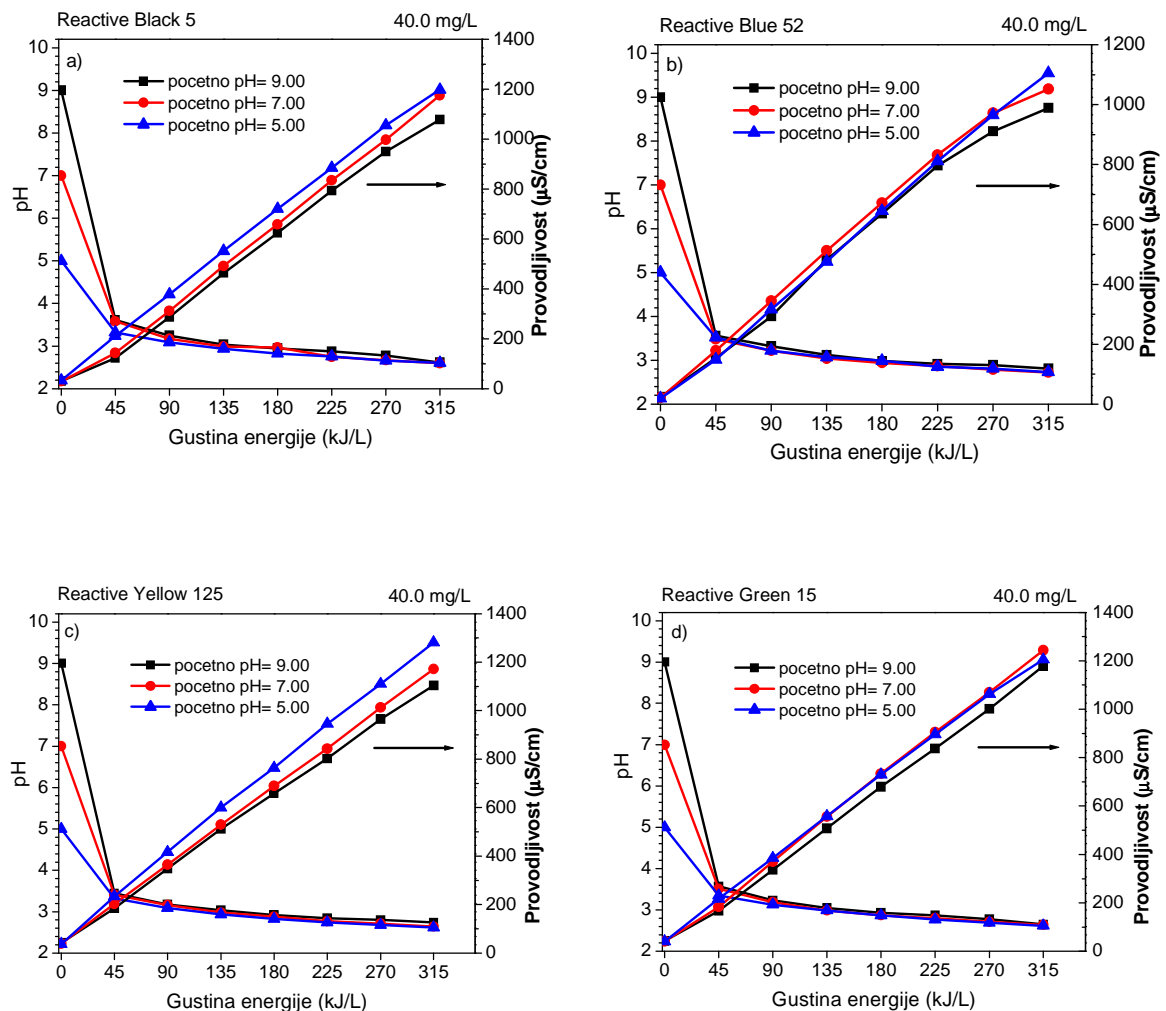


Slika 48. Fotografije rastvora boja posle 24 h od tretmana plazmom: a) Reactive Black 5, b) Reactive Blue 52, c) Reactive Yellow 125 i d) Reactive Green 15 (početna koncentracija boje $c_0 = 40,0$ mg/L, početna vrednost $\text{pH} = 9,00$; gustina energije 0-315 kJ/L sa inkrementom od 45 kJ/L, pogled sa leva na desno)

Promene pH vrednosti i provodljivosti rastvora tokom procesa tretmana date su na Slici 9 a-d za sve tri početne pH vrednosti i za sve četiri plazma tretirane azo boje.

Krive zavisnosti pH vrednosti od količine unete energije pokazuju značajno opadanje vrednosti, za sva tri početna pH . Nakon prvog prolaska rastvora kroz reaktor, pH vrednost u svim sistemima opada do približno 3,5. Posle svakog sledeceg propuštanja (tj. povećanja primenjene energije), pH polako opada na vrednost od 2,6 posle sedam prolaza (315 kJ/L). Promenu pH vrednosti u najvećoj meri izaziva nekoliko kiselih supstanci kao što su azotna

i azotasta kiselina koje nastaju tokom procesa pražnjenja u atmosferi vazduha (Zhang et al., 2007). Takođe, određeni doprinos promeni pH vrednosti tokom tretmana plazmom može dati sumporna kiselina i karboksilni intermedijeri, koji nastaju degradacijom boja. Propustanjem dejonizovane vode kroz DBD rektor, potvrđeno je prisustvo NO_2^- i NO_3^- (Poglavlje 4.3). Promena pH vrednosti tokom tretmana dejonizovane vode plazmom je skoro identična sa promenom pH kada se tretiraju rastvori boja. Na osnovu ovoga se može zaključiti da najveći doprinos acidifikaciji tretiranog rastvora daju azotna i azotasta kiselina. Takođe, prisustvo sulfata u tretiranim rastvorima boja potvrđeno je jonskom hromatografijom, IC (Poglavlje 4.9.3).

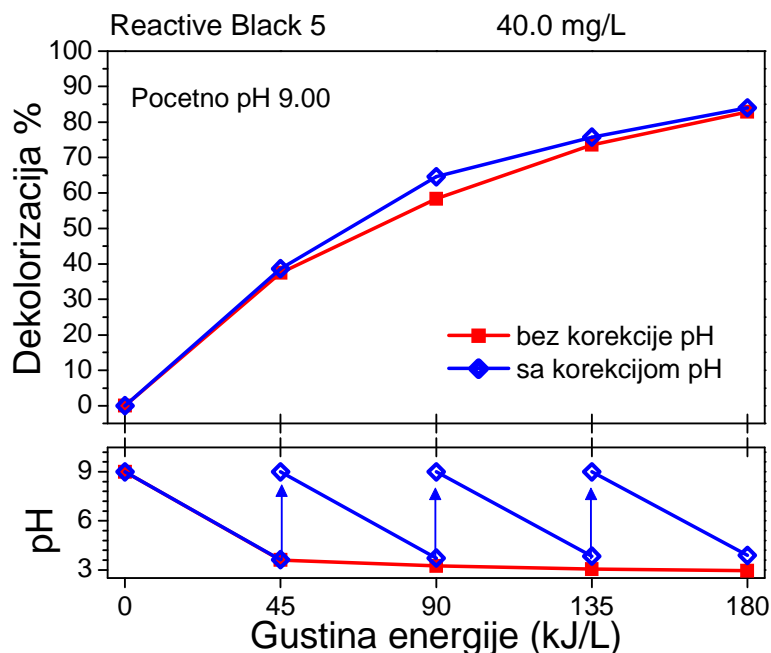


Slika 49. Promena pH vrednosti i provodljivosti tokom reakcionog procesa za različite polazne pH vrednosti: a) Reactive Black 5, b) Reactive Blue 52, c) Reactive Yellow 125 i d) Reactive Green 15 (početna koncentracija boje $c_0 = 40,0$ mg/L, posle 5 min od vremena tretmana plazmom)

Promena provodljivosti rastvora boja tokom tretmana plazmom je skoro identicna za sve tri različite polazne pH vrednosti. Početna provodljivost rastvora boja posle korekcije pH vrednosti je bila oko $35 \mu\text{S}/\text{cm}$ ($0 \text{ kJ}/\text{L}$). Tokom tretmana, provodljivost rastvora je postepeno rasla do približno $1200 \mu\text{S}/\text{cm}$ posle sedam recirkulacija ($315 \text{ kJ}/\text{L}$). Takođe, sve četiri boje za istu polaznu koncentraciju ($40,0 \text{ mg}/\text{L}$), imaju skoro isti trend porasta provodljivosti rastvora tokom tretmana u DBD reaktoru. Na Slici 49 a-d su date vrednosti za pH i provodljivost koje su izmerene 5 min nakon tretmana plazmom. Ove vrednosti se nisu menjale ni posle 24 h.

4.5 Uticaj korekcije pH posle svake recirkulacije na efikasnost dekolorizacije

Procenat dekolorizacije tokom reakcionog procesa sa i bez korekcije pH posle svake recirkulacije je ispitan na primeru boje Reactive Black 5. Početna pH vrednost rastvora boje bila je korigovana na 9,00. Rastvoru boje kod koga je pH korigovano, posle svake recirkulacije pomoću rastvora natrijum-hidroksida pH je vraćano na početnu vrednost od 9,00.



Slika 50. Promena procenta dekolorizacije i pH vrednosti tokom reakcionog procesa bez i sa pH korekcijom posle svake recirkulacije (Reactive Black 5, $c_0 = 40,0 \text{ mg}/\text{L}$, početna vrednost $\text{pH} = 9,00$)

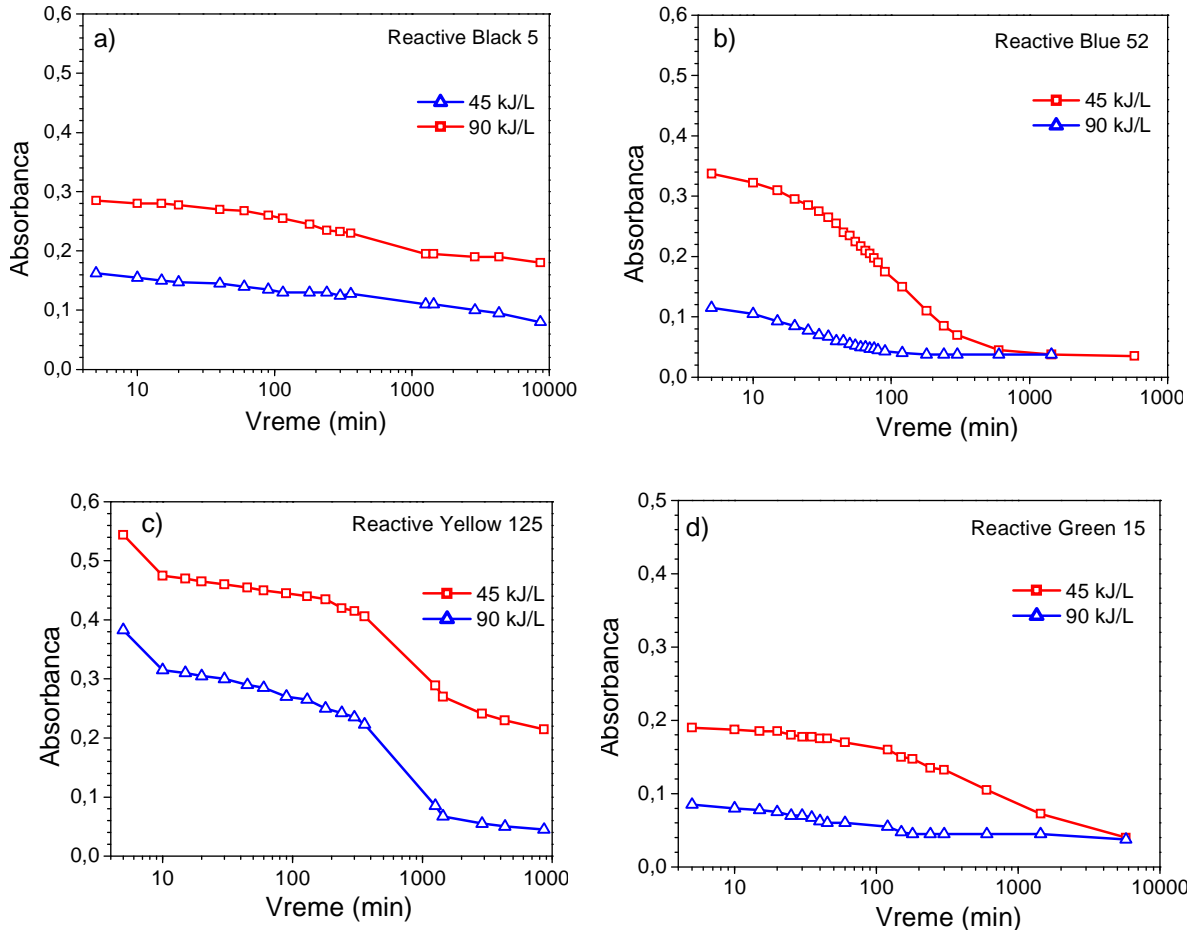
Na Slici 50. uporedno je prikazana promena procenta dekolorizacije i pH vrednosti tokom tretmana za rastvore boje gde pH nije korigovan i gde je pH korigovan posle svake recirkulacije. Na osnovu dobijenih rezultata može se videti da korekcija pH vrednosti posle svake recirkulacije rastvora ne utiče na procenat dekolorizacije, odnosno približno je identična rastvoru bez dodatne korekcije pH. U sistemu sa korekcijom pH na početnu vrednost od 9,00 posle svake recirkulacije, može se videti da je pH vrednost nakon ponovnog propuštanja kroz DBD reaktor ponovo opadala do približno iste vrednosti pH kao i u sistemu gde pH nije korigovano. Na osnovu dobijenih rezultata može se dati važan zaključak da pri tretmanu otpadnih voda iz tekstilne industrije, tj. na efikasnost dekolorizacije u DBD reaktoru, nije neophodna pH korekcija vode tokom tretmana. Ovo je značajno i sa tehnološkog stanovišta jer se smanjuje broj operacija u procesu obrade otpadne vode, tj. dekolorizacije.

4.6 Uticaj vremena stajanja na apsorbanču posle tretmana plazmom

Uticaj vremena stajanja na smanjenje apsorbanče rastvora boja posle tretmana plazmom je dat na Slici 51 a-d). Promena apsorbanče na λ_{\max} posle unete gustine energije od 45 i 90 kJ/L u rastvor je proverena za sve četiri boje ($c_0= 40,0$ mg/L, početno pH=9,00). Apsoibanča je merena posle tretmana plazmom u različitim vremenskim intervalima, u zavisnosti od njene promene. U početku je merena posle svakih 5-10 min, potom na svakih sat vremena i na kraju posle svakih 24 h tokom 5-6 dana. Boje Reactive Black 5 i Reactive Yellow 125 imaju sličan trend dekolorizacije tokom vremena stajanja za obe gustine energije. Sa druge strane, zavisnost procenta dekolorizacije od vremena stajanja za boje Reactive Blue 52 i Reactive Green 15 je različito, tj. oblici funkcija % dekolorizacije za 45 i 90 kJ/L tokom vremena se razlikuju. Na Slikama 51. b i d) može se videti da je u prvih 180 min značajno veće opadanje apsorbanče tokom vremena bilo za unetu gustinu energije od 45 kJ/L nego za 90 kJ/L

Za nastavak procesa dekolorizacije tokom vremena stajanja plazmom tretiranih rastvora boje, pre svega su odgovorne molekulske vrste O_3 i H_2O_2 i eventualno dugoživeći slobodni radikali koji se formiraju tokom tretmana plazmom. Ozon je identifikovan i kvantifikovan u rastvoru posle tretmana u DBD reaktoru (Manojlović et al., 2007). Tretiranjem dejonizovane vode kvantifikovan je sadržaj H_2O_2 u rastvoru posle 5 min od

tretmana plazmom. Tokom uzastopnih recirkulacija dejonizovane vode kroz DBD reactor, sadržaj H_2O_2 je postepeno rastao i pri uvedenoj gustini energije od 315 kJ/L, sadržaj H_2O_2 je bio 13,85 mg/L (0,41 mM) (Poglavlje 4.3).



Slika 51. Uticaj vremena stajanja na absorbancu na λ_{max} posle unete gustine energije u rastvor od 45 i 90 kJ/L: a) Reactive Black 5 ($A_0 = 0,475$), b) Reactive Blue 52 ($A_0 = 0,780$), c) Reactive Yellow 125 ($A_0 = 0,855$) i d) Reactive Green 15 ($A_0 = 0,405$); A_0 je absorbanca početnog rastvora pre tretmana plazmom ($c_0 = 40,0$ mg/L, početna vrednost pH= 9,00)

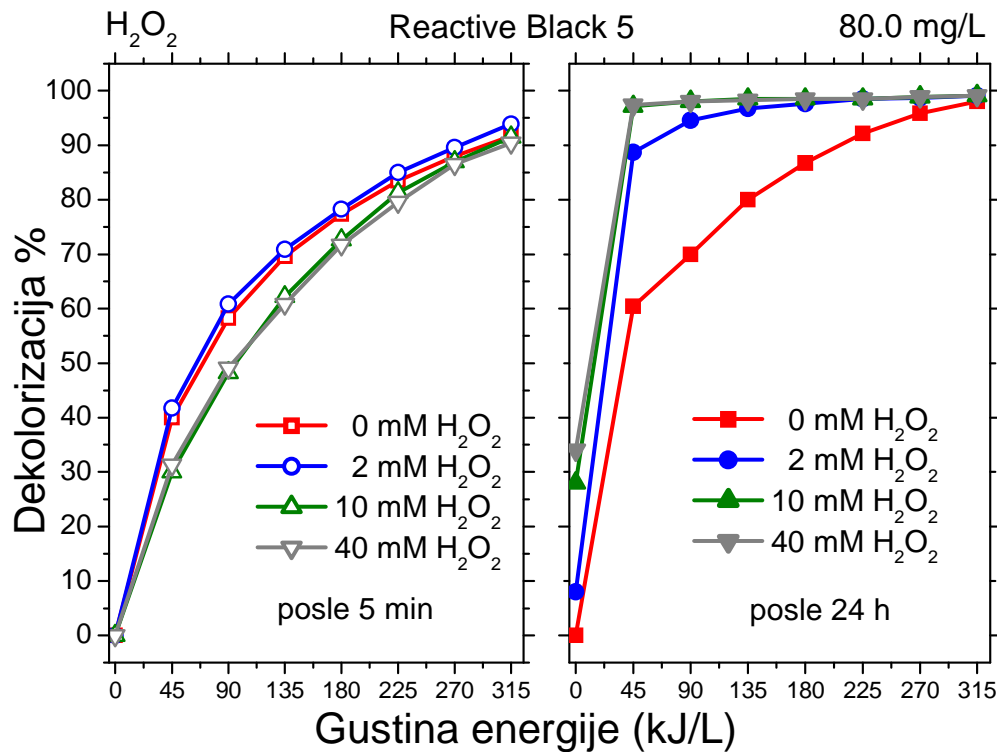
4.7 Uticaj homogenih katalizatora na efikasnost dekolorizacije

Korišćenje homogenih katalizatora u hemijskim i tehnološkim procesima je sa stanovišta potrebnog broja operacija dosta jednostavnije u odnosu na heterogene katalizatore. Heterogeni katalizatori se nakon završenog procesa moraju odvojiti iz sistema ili moraju biti imobilisani na pogodnom nosaču. Primena homogenih katalizatora je dosta

komformnija za rad, pogotovu na velikim sistemima jer se posle završenog procesa ne moraju odstranjivati iz sistema. Neophodan uslov koji homogeni katalizatori treba da ispunjavaju u tretmanu otpadnih voda je da nisu toksični. Neki homogeni katalizatori, kao što je H_2O_2 , se tokom stajanja raspadaju. Katalizatori kao što su Fe^{2+} , Fe^{3+} i Mn^{2+} se lako talože promenom oksido-redukcionih uslova u vodi (aeracija) i korekcijom pH vrednosti. Ova četiri homogena katalizatora su zbog svojih povoljnih svojstava ispitana u postupku dekolorizacije reaktivnih tekstilnih boja u DBD reaktoru.

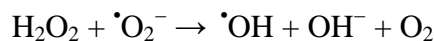
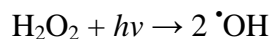
4.7.1 Uticaj dodatka H_2O_2

Na Slici 52. prikazan je uticaj dodatka različitih koncentracija H_2O_2 na efikasnost dekolorizacije Reactive Black 5 ($c_0 = 80,0$ mg/L, početno pH = 9,00) korišćenjem DBD reaktora. Rezultati pokazuju da dekolorizacija boje može biti ubrzana ili inhibirana u prisustvu različitih koncentracija eksterno dodatog H_2O_2 . Kinetika reakcije dekolorizacije zavisi od količine dodatog H_2O_2 . Efikasnost dekolorizacije Reactive Black 5 raste sa dodatkom niskih koncentracija H_2O_2 (2 mM). Ovaj dodatak povećava efikasnost dekolorizacije u malom iznosu od 1% za svaki prolaz mereno posle 5 min od tretmana plazmom. Nasuprot tome, za visoke koncentracije H_2O_2 (10 i 40 mM), efikasnost dekolorizacije Reactive Black 5 opada sa povećanjem koncentracije H_2O_2 , mereno posle 5 min. Na primer, kada su dodate velike koncentracije H_2O_2 u rastvor (10 i 40 mM), dobijena je 10 % niža efikasnost dekolorizacije za gustinu energije od 45 kJ/L u odnosu na rastvor bez dodatka H_2O_2 (0 mM). Dekolorizacija posle vremena stajanja od 24 h nakon tretmana plazmom je bolja i sa niskim i sa visokim sadržajem H_2O_2 , dajući vrednost veću od 95% nakon prvog prolaska, gde je dekolorizacija bez dodatka H_2O_2 iznosila 60%. Na primer, za najmanju gustinu energije od 45 kJ/L mereno posle 24 h, dodatkom od 2 mM H_2O_2 postiže se za 28 % viši % dekolorizacije u odnosu na rastvor bez dodatka H_2O_2 , dok ta vrednost iznosi 37 % pri dodatku visokih koncentracija H_2O_2 .

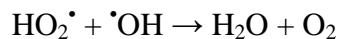
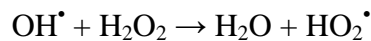


Slika 52. Uticaj dodatka H₂O₂ na efikasnost dekolozacije boje Reactive Black 5 ($c_0 = 80,0$ mg/L, početna vrednost pH= 9,00, posle 5 min i 24 h od vremena tretmana plazmom)

Veća efikasnost dekolozacije pri niskim koncentracijama H₂O₂ može se objasniti na osnovu efikasnijeg generisanja $\cdot\text{OH}$ prema sledećim jednačinama (Malik et al., 2001; Saquib et al., 2008):



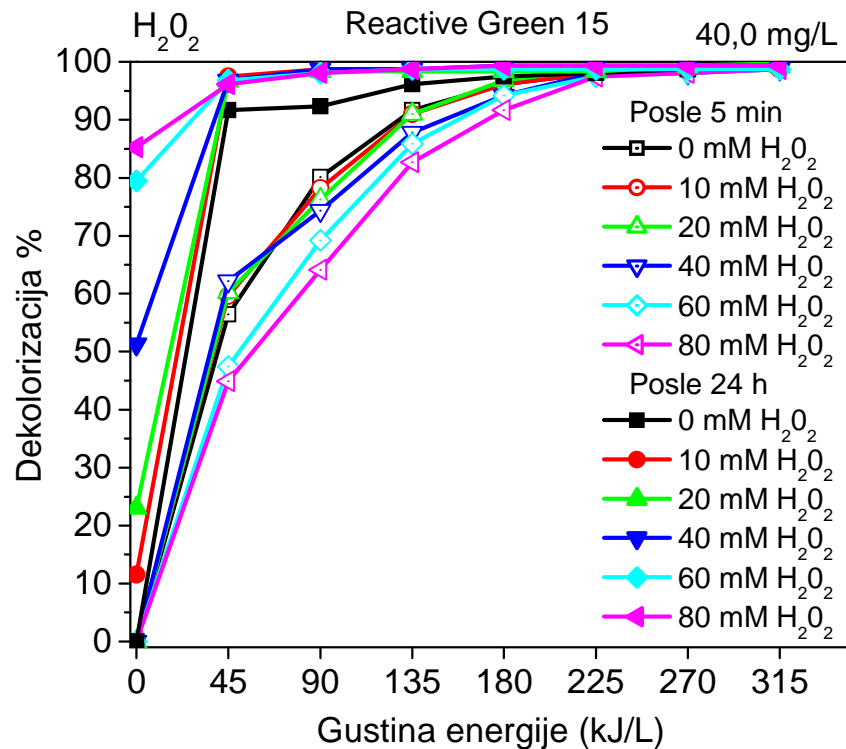
Niža efikasnost dekolozacije pri visokim koncentracijama dodatog H₂O₂ može se objasniti na osnovu potrošnje $\cdot\text{OH}$ od strane H₂O₂ prema sledećim jednačinama (Malik et al., 2001; Walling, 1975; Fernandez et al. 1999):



Kada je istovremeno prisutna veća koncentracija $\cdot\text{OH}$ i H₂O₂ u rastvoru, ovaj mehanizam postane značajniji, što smanjuje efektivni nivo i $\cdot\text{OH}$ i H₂O₂ u rastvoru, i kao rezultat toga se javlja da dekolozacija opada.

Bez korišćenja DBD reaktora (0 kJ/L), dobijeni procenat dekolorizacije posle 24 h za 2, 10 i 40 mM H_2O_2 bio je 8, 28 i 34%, respektivno. Mnogo veća konačna dekolorizacija koja je iznosila 88 % (2 mM H_2O_2) i 97 % (10 i 40 mM H_2O_2) je dobijena u sistemu sa H_2O_2 i DBD pri 45 kJ/L. Na primer, pri 2 mM H_2O_2 i pri primenjenoj gustini energije od 45 kJ/L, može se uočiti interesantna zavisnost. Naime, simultano korišćenje H_2O_2 i plazme daje veći procenat dekolorizacije od zbira procenata dekolorizacije dobijenog sa svakim odvojeno. To ukazuje na mogući sinergetski efekat između H_2O_2 i stabilnih vrsta ili radikala koji se formiraju u DBD reaktoru.

Uticaj dodatka H_2O_2 (0-80 mM) na proces dekolorizacije u DBD reaktoru ispitan je i na primeru boje Reactive Green 15 ($c_0 = 40,0$ mg/L, početno pH= 9,00), a prikazan je na Slici 53.



Slika 53. Uticaj dodatka H_2O_2 na efikasnost dekolorizacije boje Reactive Green 15 ($c_0 = 40,0$ mg/L, početna vrednost pH= 9,00, posle 5 min i 24 h od vremena tretmana plazmom)

Takođe, i na ovom primeru se može videti da kinetika reakcije dekolorizacije zavisi od količine dodatog H_2O_2 . Efikasnost dekolorizacije pri dodatku H_2O_2 od 10, 20 i 40 mM, mereno posle 5 min je skoro identična kao u rastvoru bez dodatka H_2O_2 . Pri dodatku H_2O_2 u visokim koncentracijama (60 i 80 mM), mereno posle 5 min, dolazi do značajnijeg

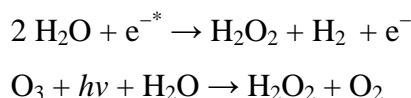
smanjenja efikasnosti dekolorizacije. Na primer, kada su dodate visoke koncentracije H₂O₂ u rastvor (60 i 80 mM), dobijena je 10 % niža efikasnost dekolorizacije za gustinu energije od 45 kJ/L u odnosu na rastvor bez dodatka H₂O₂ (0 mM). Dekolorizacija posle vremena stajanja od 24 h nakon tretmana plazmom je bolja sa svim ispitanim koncentracijama dodatog H₂O₂ u odnosu na rastvor bez dodatka H₂O₂. Međutim, ova boja i bez dodatka H₂O₂, posle 24 h od tretmana plazmom, ima visok stepen dekolorizacije (>90%). Ovaj primer boje je bio značajan da bi se ispitala koncentracija H₂O₂ koja dovodi do inhibicije dekolorizacije u DBD reaktoru, mereno posle 5 min.

Na osnovu ova dva primera boja Reactive Black 5 (c₀= 80,0 mg/L) i Reactive Green 15 (c₀= 40,0 mg/L), može se videti da do inhibicije dekolorizacije merene posle 5 min od tretmana plazmom dolazi pri različitim koncentracijama H₂O₂. Za Reactive Black 5 to je koncentracija H₂O₂ od 10 mM, dok je za boju Reactive Green 15 koncentracija od 60 mM. Na osnovu ovoga se može zaključiti da koncentracija H₂O₂ koja inhibira dekolorizaciju posle 5 min od tretmana plazmom, zavisi od strukture boje i od njene koncentracije.

Pored toga na osnovu dobijenih rezultata možemo zaključiti da je verovatno vrsta koja najviše utiče na dekolorizaciju u samom DBD-u hidroksilni radikal, dok na naknadnu dekolorizaciju utiču vodonik-peroksid i druge stabilnije vrste u sporijim reakcijama.

4.7.2 Uticaj dodatka Fe²⁺

Poznato je da DBD reaktor proizvodi H₂O₂ po reakcijama (Malik et al., 2001; Zhang et al., 2008):

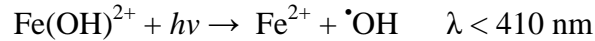
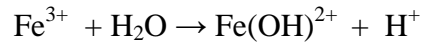


Fe²⁺ je dodavano u rastvor koji se tretira plazmom da bi povećalo oksidacionu moć učestvujući u reakciji sa generisanim H₂O₂. Reakcija Fe²⁺ i H₂O₂ je poznata kao Fentonova reakcija i u njoj nastaje •OH (Pignatello, 1992; Núñez et al., 2007):



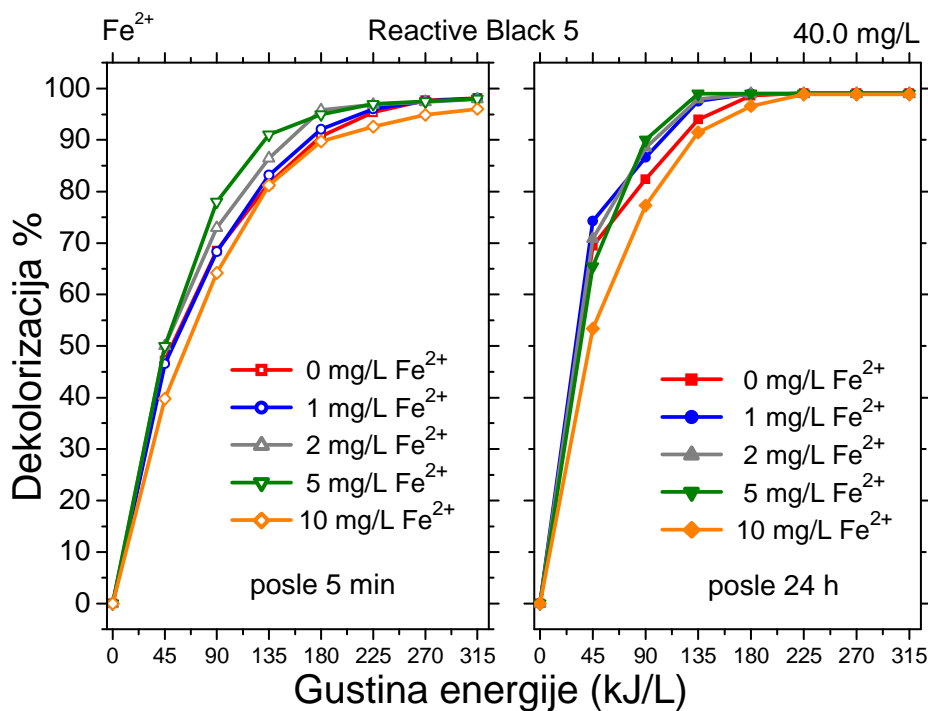
Tretman rastvora u DBD reaktoru uključuje i simultano ozračivanje tretiranog rastvora sa UV svetlošću. Na taj način se ubrzava fotolitički degradacioni proces kompleksnog jedinjenja Fe³⁺ sa nekim od nusprodukata kao što su oksalna kiselina (Zuo, Holgné, 1992;

Andreozzi et al., 2006) i/ili Fe^{2+} regeneracija u dodatnim fotoredukcijama Fe^{3+} vrsta (Pignatello, 1992; Núñez et al., 2007):



Optimalna pH vrednost za foto-Fentonov process je između 2,8 i 3,0 (Pignatello, 1992). Visoka koncentracija $\cdot\text{OH}$, kao glavnog oksidacionog sredstva, očekuje se da će biti proizvedena u ovoj reakciji na takvim pH vrednostima, što bi dalo ubrzanu degradaciju zagađivača (Boye et al., 2003).

Na Slici 54. je prikazan uticaj dodatka različitih koncentracija Fe^{2+} na efikasnost dekolorizacije Reactive Black 5 ($c_0 = 40,0 \text{ mg/L}$).

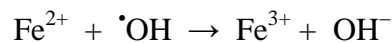


Slika 54. Uticaj dodatka Fe^{2+} na efikasnost dekolorizacije boje Reactive Black 5 ($c_0 = 40,0 \text{ mg/L}$, početna vrednost $\text{pH} = 3,00$, posle 5 min i 24 h od vremena tretmana plazmom)

Početna pH vrednost rastvora boje je bila podešena na $\text{pH} = 3,00$. U poređenju sa sistemom bez Fe^{2+} (0 mg/L), efikasnost dekolorizacije nakon 5 min povećava se u maloj meri sa dodatkom Fe^{2+} u koncentracijama od 1–5 mg/L. Sa druge strane, dodatak većih

koncentracija Fe^{2+} (10 mg/L), nešto smanjuje dekolorizaciju. Posle 24 h, pri gustini energije od 90 kJ/L i više, proizvedeni H_2O_2 u većoj količini, reaguje sa Fe^{2+} (1, 2 i 5 mg/L) po Fentonovoj reakciji što dovodi do povećanja procenta dekolorizacije za oko 10 %, u poređenju sa sistemom bez Fe^{2+} .

Za koncentraciju Fe^{2+} od 10 mg/L, % dekolorizacije bio je 5 % niži od sistema bez Fe^{2+} , zbog reakcije viška Fe^{2+} sa već proizvedenim $\cdot\text{OH}$ pri čemu nastaje Fe^{3+} i hidroksidni jon (Behnajady et al., 2007; Lodha, Chaudhari, 2007; Pignatello et al., 2006):

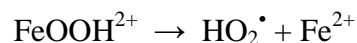
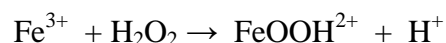


Trend uticaja niskih i visokih koncentracija Fe^{2+} na efikasnost dekolorizacije u odnosu na sistem bez dodatog Fe^{2+} je isti za sve gustine energije (45-315 kJ/L).

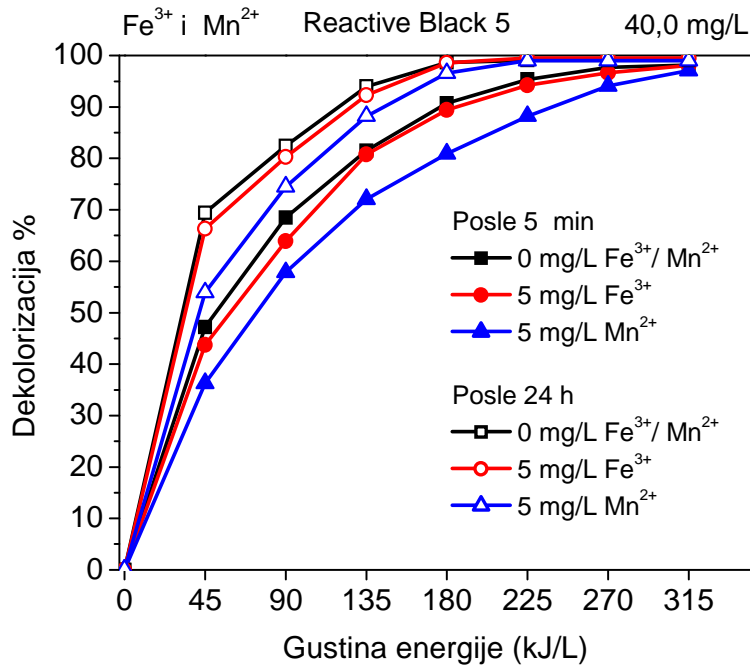
4.7.3 Uticaj dodatka Fe^{3+} i Mn^{2+}

Na Slici 55. je prikazan uticaj uporednog dodatka Fe^{3+} i Mn^{2+} na efikasnost dekolorizacije Reactive Black 5 ($c_0 = 40,0$ mg/L, početno pH= 3,00) posle tretmana plazmom. Koncentracije Fe^{3+} i Mn^{2+} su bile po 5 mg/L. U poređenju sa sistemom bez Fe^{3+} i Mn^{2+} (0 mg/L), efikasnost dekolorizacije za sve gustine energije pri dodatku ovih metala je niža i posle 5 min i posle 24 h od tretmana plazmom. Gvožđe (III) pokazuje neznatni inhibirajući uticaj (2-3 %) na efikasnost dekolorizacije rastvora boje i posle 5 i posle 24 h od tretmana plazmom. Mangan (II) ima značajniji inhibirajući efekat na % dekolorizacije. Na primer, pri gustini energije od 45 kJ/L, dekolorizacija je niža 10 % posle 5 min i 15 % posle 24 h u odnosu na sistem bez dodatka ovog metala.

Efekat smanjenja % dekolorizacije u prisustvu Fe^{3+} , može da se objasni preko sledećih reakcija. (Pignatello, 1992):

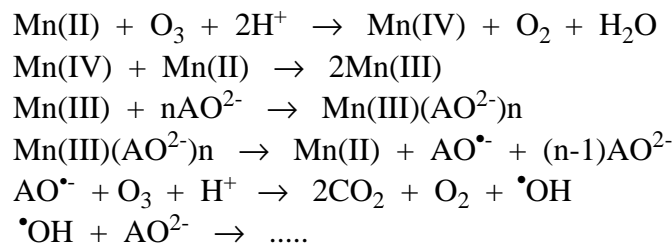


U ovoj seriji reakcija, H_2O_2 kao jača oksidaciona vrsta proizvedena u DBD reaktoru, troši se u reakciji sa Fe^{3+} , pri čemu nastaju $\text{HO}_2\cdot$ i na kraju kiseonik kao slabije oksidacione vrste. Takođe, Fe^{3+} može da troši $\text{HO}_2\cdot$ koji nastaje u drugim reakcijama.



Slika 55. Uticaj dodatka Fe³⁺ i Mn²⁺ na efikasnost dekolorizacije boje Reactive Black 5 (c₀= 40,0 mg/L, početna vrednost pH= 3,00, posle 5 min i 24 h od vremena tretmana plazmom)

Efekat smanjenja procenta dekolorizacije u prisustvu Mn²⁺, može da se objasni preko reakcija (Legube, Karpel Vel Leitner,1999):



gde je AO²⁻ anjon dikarboksilne kiseline (najčešće oksalne kiseline). U ovoj seriji reakcija se vidi da Mn²⁺ učestvuje u reakciji sa O₃ pri čemu ga troši. Ozon, takođe nastaje u DBD reaktoru tokom pražnjenja. Efikasnost dekolorizacije u prisustvu Mn²⁺ je smanjena za doprinos koji daje ozon. Međutim, Mn²⁺ koji je transformisan do Mn³⁺ u reakciji sa ozonom, može nagraditi kompleksno jedinjenje na primer sa oksalatom, koje potom u dodatnim reakcijama, najčešće fotolitičkim, podleže totalnoj mineralizaciji do CO₂.

U svom radu Legube i Karpel Vel Leitner (Legube, Karpel Vel Leitner,1999) navode da prisustvo Fe³⁺ i Mn³⁺ u procesima ozonizacije utiču na smanjenje koncentracije nižih

intermedijera, prevashodno dikarboksilnih kiselina, prevodeći ih u CO₂ pri čemu dolazi do smanjenja vrednosti za sadržaj totalnog organskog ugljenika (TOC).

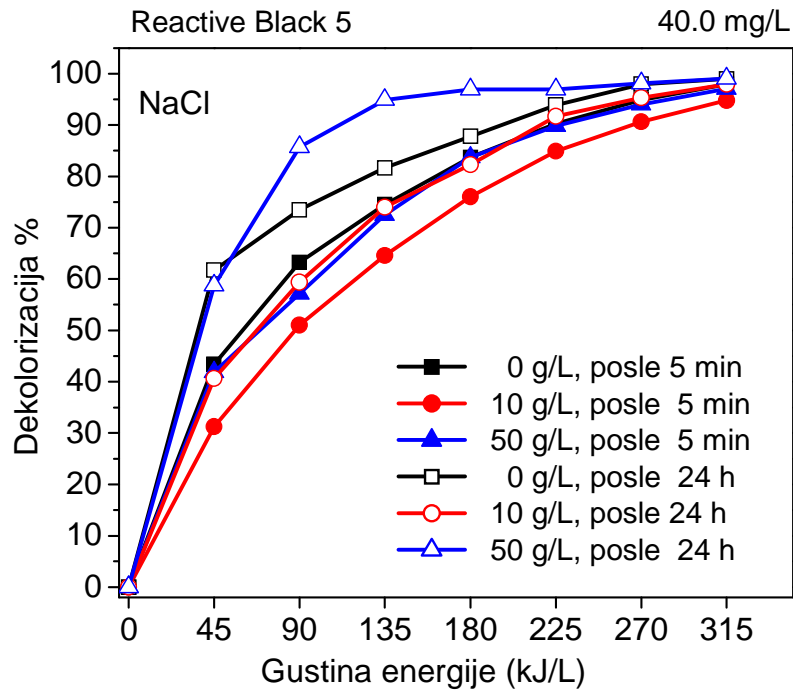
4.8 Uticaj visokih koncentracija neorganskih soli na efikasnost dekolorizacije

Imajući u vidu da se različite neorganske soli dodaju prilikom bojenja tekstila u industriji u cilju poboljšanja trajnosti boje, istraživao je uticaj različitih anjona Cl⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻, SO₄²⁻, H₂PO₄⁻ i NO₃⁻ na efikasnost dekolorizacije. Neki anjoni se ponašaju kao hvatači (eng. *scavengers*) •OH radikala smanjujući njihovu efektivnu koncentraciju u rastvoru. Dodatak neorganskih soli prilikom bojenja tekstila povećava zagađenje i utiče na razne procese prerade generisanih otpadnih voda (Sokmen, Ozkan, 2002; Muthukumar, Selvakumar, 2004; Merouani et al., 2011).

Ispitan je uticaj različitih parametara kao što su primenjena gustina energije (45-315 kJ/L) i dodatak različitih visokih koncentracija neorganskih soli (NaCl, Na₂SO₄ i Na₂CO₃). Početna koncentracija boje Reactive Black 5 u tretiranom vodenom rastvoru je bila 40,0 mg/L. Početna pH vrednost rastvora nije korigovana.

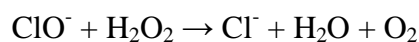
4.8.1 Uticaj dodatka NaCl

Uticaj dodatka natrijum-hlorida na dekolorizaciju Reactive Black 5 ($c_0 = 40,0$ mg/L) je meren u funkciji od primenjene gustine energije. Ispitan je uticaj dve koncentracije rastvora soli (10 i 50 g/L NaCl). Rezultati su prikazani na Slici 56. Uvedena energija je dodavana kroz višestruke prolaze rastvora kroz DBD reaktor. Za sve uvedene gustine energije, dodatak NaCl (10 i 50 g/L), mereno posle 5 min od tretmana plazmom, smanjuje efekat dekolorizacije u poređenju sa rastvorom bez dodatka soli. Veće smanjenje dekolorizacije (oko 10 %) je dobijeno u rastvoru boje gde je dodato 10 g/L soli. Posle 24 h od tretmana plazmom, za primenjenu gustinu energije koja je veća od 45 kJ/L, efikasnost dekolorizacije je bila najveća u rastvoru boje gde je dodato 50 g/L soli. U ovom rastvoru, za primenjenu gustinu energije od 90 i 135 kJ/L, dekolorizacija je bila veća za 13 % u poređenju sa rastvorom bez dodatka soli. Takođe, oblik funkcije dekolorizacije u zavisnosti od primenjene gustine energije, meren posle 24 h od tretmana plazmom, je različit za rastvor boje gde je bilo dodato 50 g/L NaCl u poređenju sa svima ostalim. Ovo

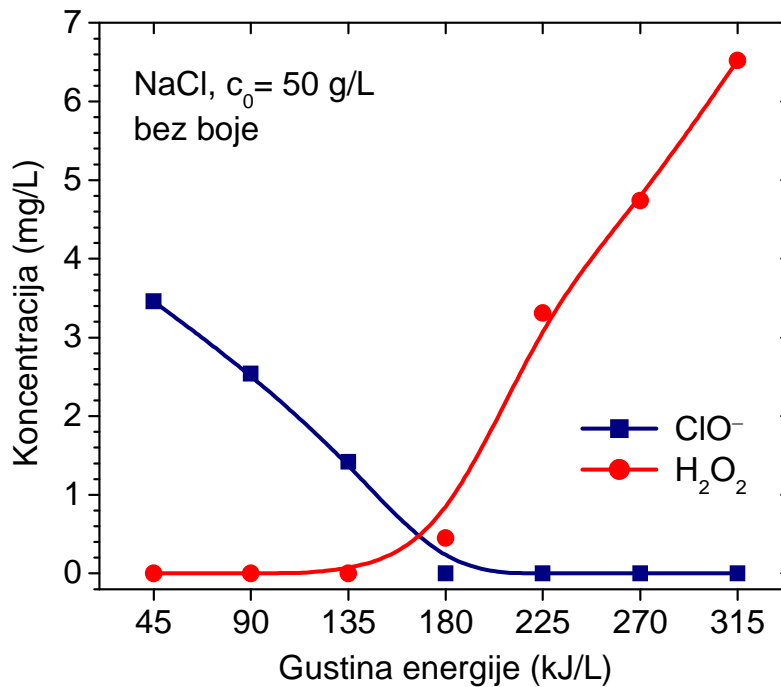


Slika 56. Uticaj dodatka NaCl na efikasnost dekolorizacije boje Reactive Black 5 ($c_0 = 40,0$ mg/L, mereno posle 5 min i 24 h od vremena tretmana plazmom)

značajno povećanje dekolorizacije u ovom sistemu može se objasniti dodatnim oksidacionim uticajem hipohlorita koji se formira iz hlorida tokom tretmana rastvora plazmom. Kako bi potvrdili ovo objašnjenje, izmerene su koncentracije hipohlorita (metoda opisana u Poglavlju 3.3.3.3) i vodonik-peroksida (metode opisane u Poglavlju 3.3.8.1) u rastvoru NaCl (koncentracije 50 g/L, bez dodatka boje) koji je tretiran na isti način (Slika 57). Tokom prvog prolaza (45 kJ/L), dobijena je maksimalna koncentracija hipohlorita od 3,46 mg/L. Sa povećanjem gustine energije, njegova koncentracija je postepeno opadala i na kraju serije tretmana je bila ispod granice detekcije. Sa druge strane, koncentracija vodonik-peroksida je postepeno rasla i za gustinu energije od 315 kJ/L je iznosila 6,52 mg/L. Moguće objašnjenje je da je reakcija oksidacije hlorida u početku brža, ali hipohlorit dalje reaguje sa vodonik-peroksidom koji se takođe formira tokom pražnjenja:



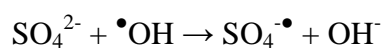
Dakle, ove dve oksidacione vrste ne mogu u rastvoru postojati u isto vreme.



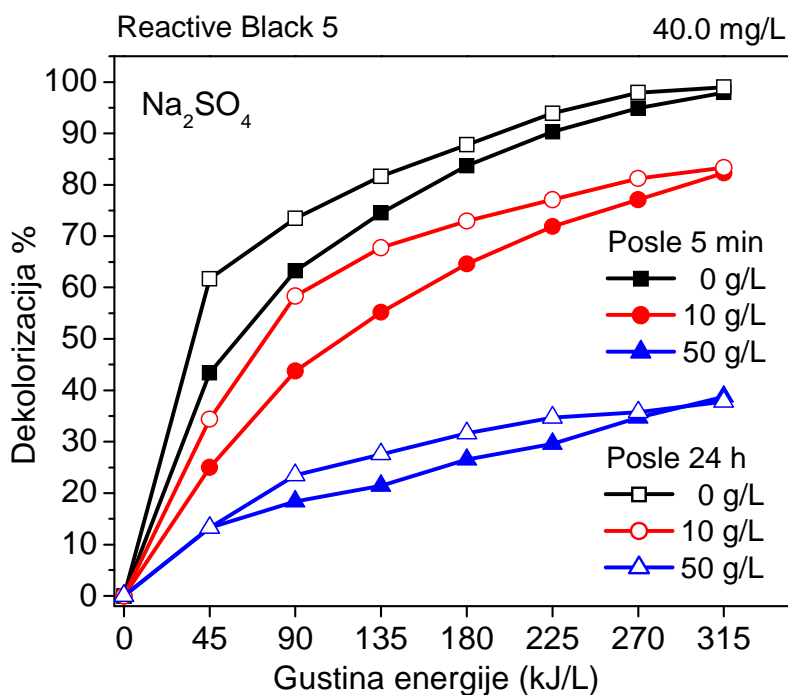
Slika 57. Promena koncentracije ClO⁻ i H₂O₂ tokom tretmana plazmom rastvora NaCl (c₀= 50 g/L) bez dodatka boje (mereno posle 5 min od vremena tretmana plazmom)

4.8.2 Uticaj dodatka Na₂SO₄

Velike količine sulfata uglavnom imaju suštinski značaj u industriji u postupku bojenja sa reaktivnim bojama i kao rezultat toga javljaju se njegove visoke koncentracije u otpadnim vodama. Uloga neorganskih soli u procesu bojenja tekstilnih vlakana je opisana u Poglavlju 2.4.4. U cilju ispitivanja uticaja koncentracije Na₂SO₄ na efikasnost dekolorizacije, pripremljeni su rastvori boje sa različitim koncentracijama soli. Efikasnost dekolorizacije, merena 24 h posle tretmana plazmom, za primenjenu gustinu energije od 315 kJ/L, opada od 99 do 83 i 38 % (Slika 58) pri povećanju koncentracije dodatog Na₂SO₄ od 0 do 10 i 50 g/L, respektivno. Najviša koncentracija soli (50 g/L) ima najveći negativni uticaj na efikasnost dekolorizacije. Moguće objašnjenje je da visoka koncentracija, tj. veliki višak SO₄²⁻ jona može da reaguje sa hidroksilnim radikalima i da generiše SO₄^{•-} po reakciji (Muruganandham, Swaminathan, 2006):



Formirani $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ($E^0 = 2.6 \text{ V}$) je manje reaktivan od hidroksilnog radikala ($E^0 = 2.7 \text{ V}$). Dakle, višak SO_4^{2-} smanjuje uticaj hidroksilnih radikala



Slika 58. Uticaj dodatka Na_2SO_4 na efikasnost dekolorizacije boje Reactive Black 5 ($c_0 = 40,0 \text{ mg/L}$, mereno posle 5 min i 24 h od vremena tretmana plazmom)

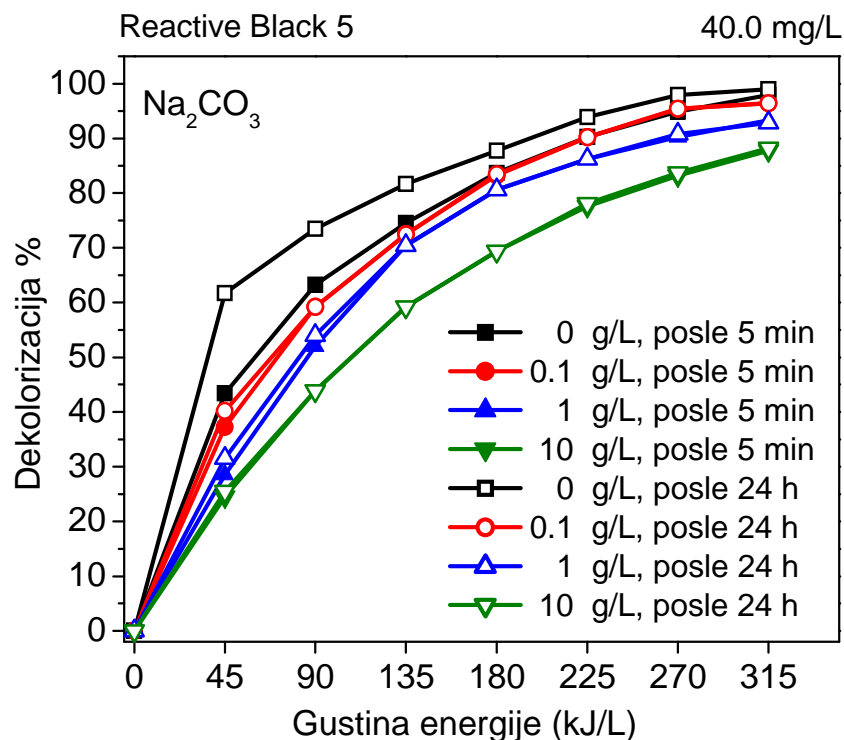
Poznato je da $\text{SO}_4^{\bullet-}$ i $\bullet\text{OH}$ reaguju sa organskim jedinjenjima po jednom od tri mehanizma: apstrakcija vodonika, adicija vodonika i transfer elektrona (Liang et al., 2007). U principu, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ima veću mogućnost da učestvuje u reakcijama transfera elektrona nego $\bullet\text{OH}$, koji ima veću mogućnost za reakciju apstrakcije vodonika ili adicijonu reakciju (Minisci et al., 1983; Peyton, 1993). Takođe, hidroksilni radikal je manje selektivan nego $\text{SO}_4^{\bullet-}$.

4.8.3 Uticaj dodatka Na_2CO_3

Uticaj dodatka različitih koncentracija Na_2CO_3 na efikasnost dekolorizacije Reactive Black 5 ($c_0 = 40,0 \text{ mg/L}$) korišćenjem DBD reaktora, prikazan je na Slici 59.

Ispitivane koncentracije Na_2CO_3 bile su 0,1, 1 i 10 g/L. Dobijeni rezultati pokazuju da je dekolorizacija inhibirana u prisustvu Na_2CO_3 u zavisnosti od koncentracije. Sa povećanjem koncentracije soli u rastvoru boje dolazi do smanjenja efikasnosti dekolorizacije. Na primer, za gustinu energije od 315 kJ/L sa povećanjem koncentracije

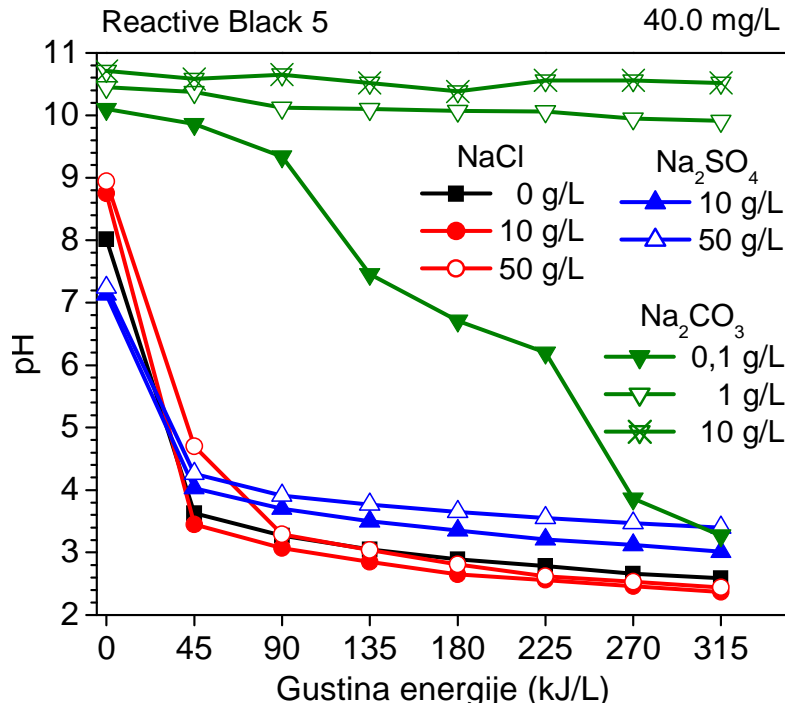
soli od 0 do 10 g/L, procenat dekolorizacije opada od 99 do 88 %. Takođe, u prisustvu Na_2CO_3 , efekat povećanja dekolorizacije posle 24 h u odnosu na dekolorizaciju posle 5 min od tretmana plazmom nije dobijen, dok je on prisutan kod drugih ispitivanih sistema bez natrijum-karbonata. Međutim, sa povećanjem dodatog Na_2CO_3 , pri nižim gustinama energije, mereno i posle 5 min i posle 24 h, niža efikasnost dekolorizacije je izraženija u odnosu na rastvor bez dodatka soli (mereno posle 5 min). Takođe, u literaturi se CO_3^{2-} i *n*-butanol skoro uvek navode kao efikasni hvatači (eng. *scavengers*) $\cdot\text{OH}$ radikala (Sun et al., 1997). Ovde treba istaknuti da pri dodatku Na_2CO_3 nakon 24 sata nema promene dekolorizacije u odnosu na 5 min jer očigledno vrste nastale u reakciji Na_2CO_3 sa aktivnim vrstama ne stupaju u reakciju sa bojom na sobnoj temperaturi. Dekolorizacija koja se ipak javlja je posledica konkurentne reakcije reaktivne vrste sa bojom odnosno karbonatom.



Slika 59. Uticaj dodatka Na_2CO_3 na efikasnost dekolorizacije boje Reactive Black 5 ($c_0 = 40,0$ mg/L, mereno posle 5 min i 24 h od vremena tretmana plazmom)

4.8.4 Uticaj dodatka soli na pH vrednost rastvora boje tokom tretmana plazmom

Promene pH vrednosti rastvora tokom procesa tretmana u DBD reaktoru pri dodatku sve tri ispitivane neorganske soli su prikazane na Slici 60.

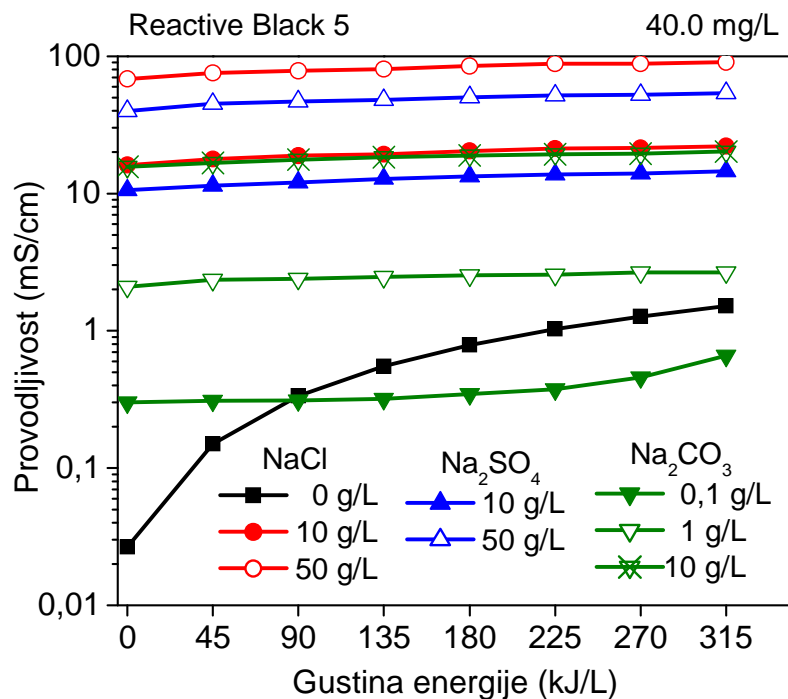


Slika 60. Promena pH vrednosti rastvora boje sa i bez dodatka soli tokom reakcionog procesa (Reactive Black 5, $c_0 = 40,0$ mg/L)

Dobijene krive pokazuju da se pH vrednost značajno smanjuje u svim ispitivanim sistemima, osim u rastvorima boje gde su 1 i 10 g/L Na₂CO₃ bili dodati. Određeni doprinos pH promeni daju sumporna kiselina i karboksilni intermedijeri, koji nastaju degradacijom boje. Promenu pH vrednosti izaziva nekoliko kiselih supstanci kao što su azotna i azotasta kiselina koje nastaju tokom pražnjenja u vazduhu (Dojčinović et al., 2011). Može se zaključiti da dodatak Na₂CO₃ (≥ 1 g/L) ima dovoljan neutralizacioni potencijal, tako da se reakcija dekolorizacije u ovim sistemima tokom naredne recirkulacije rastvora odvija na skoro istoj pH vrednosti (pufer sistem). Oblik funkcije dekolorizacije od primenjene gustine energije je skoro isti u svim ispitivanim sistemima, pa se takođe može zaključiti da pH vrednost tokom tretmana plazmom ne utiče na reakciju dekolorizacije.

4.8.5 Uticaj dodatka soli na provodljivost rastvora boje tokom tretmana plazmom

Promena provodljivosti rastvora boje tokom procesa tretmana prikazana je na Slici 61. pri dodatku sve tri ispitivane neorganske soli. Za visoke koncentracije neorganskih soli koje su ispitivane (1, 10 i 50 g/L), provodljivost rastvora tokom tretmana plazmom (0-315 kJ/L) poveća se za oko 30 %. Provodljivost rastvora boje bez dodatka soli tokom tretmana povećala se 56 puta, dok se dva puta povećala u sistemu sa 0,1 g/L Na_2CO_3 .



Slika 61. Promena provodljivosti rastvora boje sa i bez dodatka soli tokom reakcionog procesa (Reactive Black 5, $c_0=40,0$ mg/L)

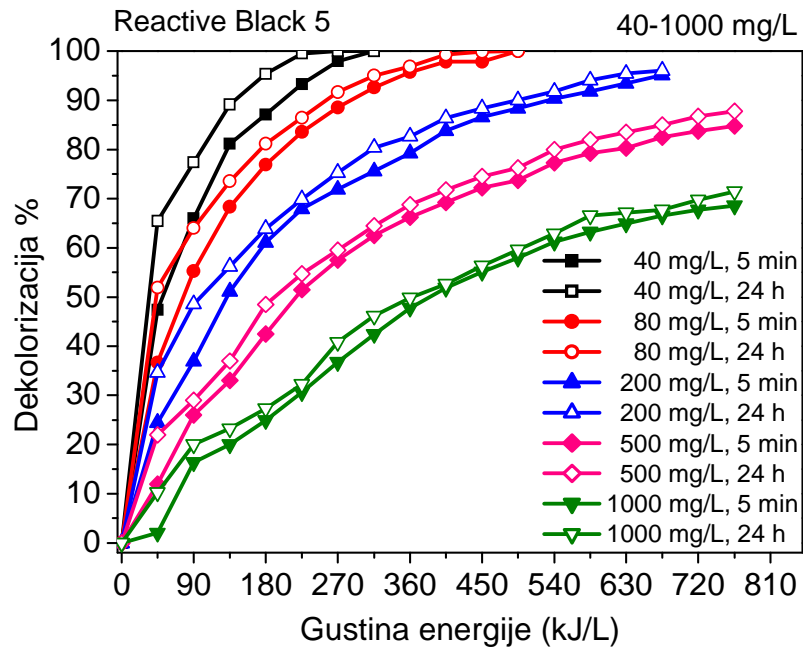
Na osnovu ovog povećanja provodljivosti rastvora, u matriksu neorganskih soli, tokom tretmana plazmom, može se zaključiti da povećanje provodljivosti potiče od povećanja broja jonskih vrsta (organski intermedijeri, nitrati i nitriti koji nastaju od azota iz vazduha tokom pražnjenja).

Više proizvođača boja sada već proizvodi reaktivne boje koje zahtevaju manje količine soli u procesu bojenja tkanina. Korišćenje manje količine soli prilikom bojenja, zahteva primenu veće količine same boje, što otežava efikasno pranje tkanine posle završenog bojenja. Svi ovi nedostaci se mogu prevazići korišćenjem boja koje imaju dobru fiksaciju, tj. reaktivnije su u reakciji sa tkaninom (celulozom) (Broadbent, 2001).

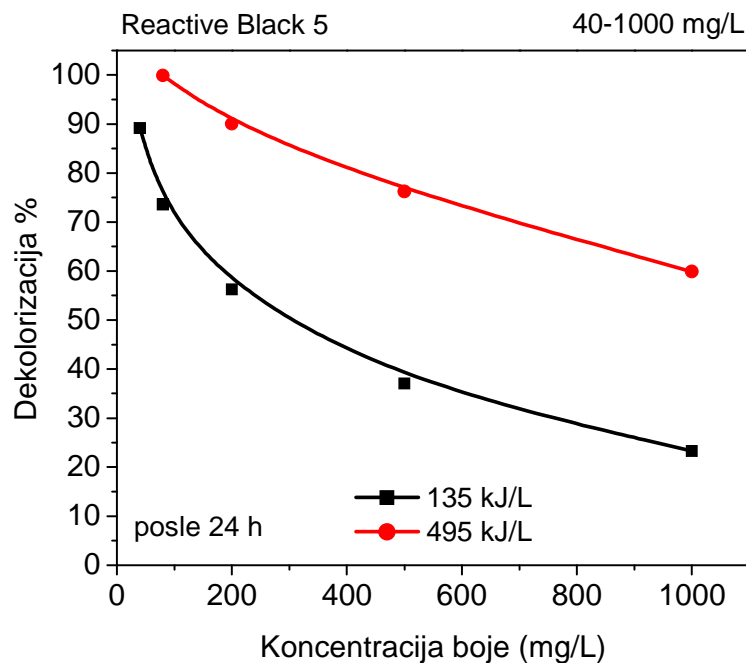
Studije o oksidaciji boja u slanim sistemima nisu tako česte, međutim, otpadne vode iz tekstilne industrije mogu da sadrže značajnu količinu soli koja narušava procese tretmana, što je potvrđeno i u ovom radu.

4.9 Ispitivanje efikasnosti dekolorizacije i degradacije pri visokim koncentracijama boje Reactive Black 5

Uticaj povećanja koncentracije boje Reactive Black 5 na efikasnost dekolorizacije u funkciji od primenjene gustine energije prikazan je na Slici 62. Koncentracije boje Reactive Black 5 su iznosile 40, 80, 200, 500 i 1000 mg/L, dok je primenjena gustina energije bila u opsegu od 45 – 765 kJ/L. Efikasnost dekolorizacije boje je merena posle 5 min i posle 24 h od tretmana u DBD reaktoru. Na osnovu dobijenih vrednosti može se videti da sa povećanjem koncentracije boje opada efikasnost dekolorizacije. Za gustine energije od 135 i 495 kJ/L, efikasnost dekolorizacije u zavisnosti od koncentracije boje, koja je merena posle 24h od tretmana, je data na Slici 63. Dobijena funkcija zavisnosti efikasnosti dekolorizacije od koncentracije boje pokazuje veće opadanje za niže koncentracije (do 80 mg/), dok je za koncentracije od 80-1000 mg/L skoro linearna. Na osnovu ovoga se može zaključiti da se oksidaciona sredstva pri nižim koncentracijama boje više troše na samo obezbojavanje, dok se pri višim koncentracijama boje verovatno jednako troše u reakciji dekolorizacije i reakcijama oksidacije nastalih intermedijera. Takođe, na osnovu merenja efikasnosti dekolorizacije posle 5 min i posle 24 h od tretmana plazmom, dobijeno je da porast dekolorizacije tokom vremena stajanja biva sve manji sa porastom koncentracije tretirane boje. Porast dekolorizacije tokom stajanja je iznosio 10-20 % za koncentraciju boje od 40 mg/L, dok je za 1000 mg/L bio oko 3 %.



Slika 62. Promena procenta dekolorizacije tokom reakcionog procesa u zavisnosti od početne koncentracije boje Reactive Black 5 ($c_0= 40,0-1000,0$ mg/L, posle 5 min i 24 h)



Slika 63. Promena procenta dekolorizacije u zavisnosti od koncentracije boje Reactive Black 5 za gustinu energije od 135 i 495 kJ/L (mereno posle 24 h)

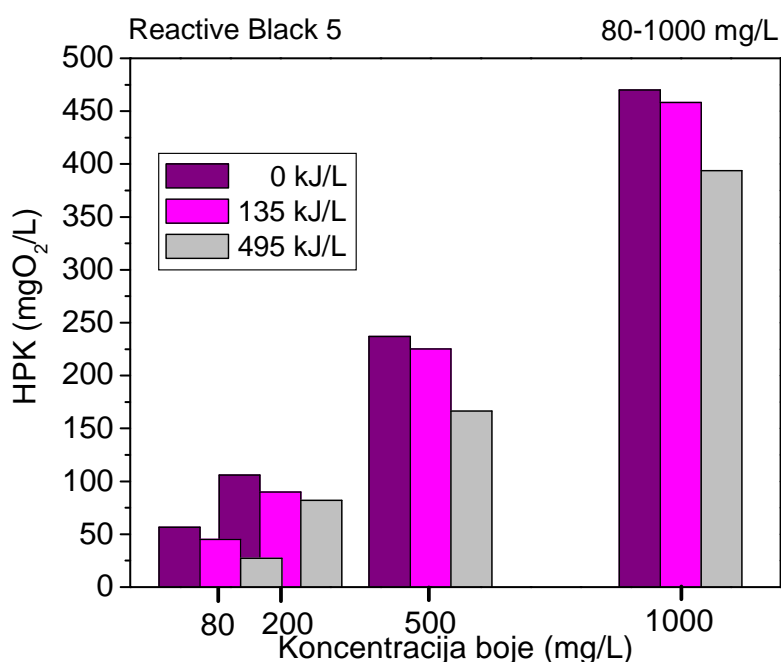
4.9.1 Određivanje hemijske potrošnje kiseonika (HPK)

Jedna od analitičkih metoda koja se koristi za kontrolisanje vode je određivanje HPK vrednosti (hemijska potrošnja kiseonika). Hemijska potrošnja kiseonika (HPK, mgO₂/L) predstavlja merilo sadržaja supstanci koje mogu da se oksiduju (organske i neorganske) u vodi, ali ne daje informaciju o prirodi organske supstance, već predstavlja indikaciju zagađenja vode. Oksidacija organske supstance po ovoj metodi se izvodi dejstvom kalijum-dihromata u kiseloj sredini na povišenoj temperaturi i organska supstanca se oksiduje do CO₂ i vode. Takođe, pod ovim uslovima se oksiduju i neorganska jedinjenja, na primer Fe²⁺ u Fe³⁺. Ako u rastvoru nema oksidabilnih neorganskih jedinjenja, već su samo prisutna organska jedinjenja, vrednost za HPK vode je u korelaciji sa vrednošću za TOC (totalni organski ugljenik), tj. ukazuje na opterećenost vode organskom supstancom. Određivanje TOC-a je brza instrumentalna tehnika, dok je za određivanje HPK vrednosti potrebno duže vreme (2 h refluktovanja na temperaturi ključanja).

Jedan od ciljeva ovog dela rada je bio da se skрати vreme (sa 2h) koje je potrebno da se celokupna organska supstanca oksiduje prilikom pripreme uzorka za određivanje HPK vrednosti. To je postignuto upotrebom mikrotalasne digestije (MW, eng. *microwaves*) na povišenoj temperaturi i na povišenom pritisku (do 100 bar). Za rad je korišćen mikrotalasni digestor tipa ETHOS 1, Advanced Microwave Digestion System, Milestone, Italija sa segmentiranim rotorom HPR-1000/10S high pressure. U ovom tipu aparata, u politeflonskim kivetama, istovremeno se može raditi deset uzoraka, što takođe značajno ubrzava proces rada. Mnogo značajniji faktor za rad je znatno kraće vreme koje je potrebno za grejanje uzorka. U ovom radu, optimizovano je vreme grejanja, dok je temperatura iznosila 150 °C. Optimizacija je rađena sa rastvorom koji imaju tačno poznatu vrednost za HPK (HPK= 900 mgO₂/L). Za pravljenje rastvora korišćena je standardna supstanca kalijum-hidrogenftalat. Ispitana su tri temperaturna režima, tj. njihov uticaj na tačnost metode. U sva tri ispitivana režima korišćeno je postepeno grejanje rastvora tokom 7 min do 150 °C, a potom vreme digestije na konstantnoj temperaturi od 150 °C se razlikovalo i iznosilo je 10, 20 i 25 min. Dobijene vrednosti za HPK, za sva tri vremena digestije, su bile 900 ± 10 mgO₂/L. Iz dobijenih rezultata, vidi se da su dobra slaganja eksperimentalno određenih HPK vrednosti sa teorijskim HPK vrednostima dobijena i pri najkraćem programu rada mikrotalasne digestije. Na ovaj način, upotrebom mikrotalasne digestije, značajno je skraćeno vreme koje je potrebno za pripremu uzorka za određivanje HPK vrednosti. Vreme, koje kod klasične pripreme iznosi 2 h, skraćeno je na 17 min kada se za

grejanje koristi mikrotalasna digestija na povišenom pritisku, a da su pri tom tačnost i preciznost merenja zadovoljavajući. Ovako unapređena i optimizovana metoda za određivanje HPK vrednosti je korišćena za praćenje promene HPK vrednosti plazma tretiranih uzoraka boje.

U ovom delu rada, izmerena je HPK vrednost polaznih (0 kJ/L) rastvora boje Reactive Black 5 (80, 200, 500 i 1000 mg/L) i rastvora koji su dobijeni posle tretmana u DBD reaktoru i to pri gustini energije od 135 i 495 kJ/L. HPK vrednost za plazma tretirane uzorke je merena nakon 24 h od tretmana. Izmerene HPK vrednosti su prikazane na histogramu, Slika 64.

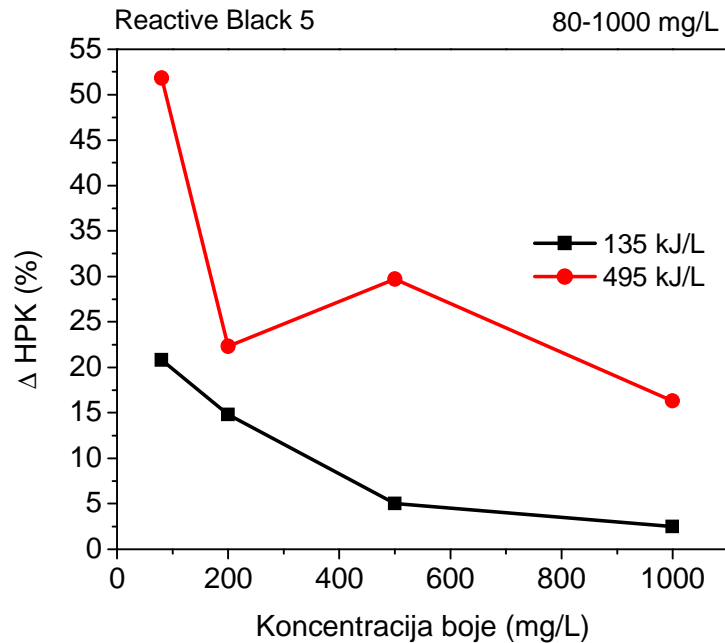


Slika 64. HPK vrednosti rastvora boje Reactive Black 5 ($c_0=80, 200, 500$ i 1000 mg/L) pre i posle tretmana pazmom (gustina energije: $0, 135$ i 495 kJ/L; mereno posle 24 h)

Na osnovu dobijenih vrednosti za HPK, koje opadaju sa povećanjem gustine energije, pouzdano se može zaključiti da se deo polazne boje kompletno mineralizuje do CO₂ tokom tretmana u DBD reaktoru. Na Slici 65. predstavljeno je smanjenje hemijske potrošnje kiseonika izraženo u procentima (Δ HPK, %) u zavisnosti od polazne koncentracije boje pri gustinama energije od 135 i 495 kJ/L. Smanjenje hemijske potrošnje kiseonika izraženo u procentima (Δ HPK, %) je izračunato po jednačini:

$$\Delta\text{HPK (\%)} = ((\text{HPK}_0 - \text{HPK}_{\text{GE}}) / \text{HPK}_0) \cdot 100$$

gde je HPK_0 hemijska potrošnja kiseonika (mgO_2/L) polaznog rastvora boje pre plazma tretmana i HPK_{GE} je hemijska potrošnja kiseonika (mgO_2/L) rastvora boje posle tretmana plazmom, tj. pri nekoj gustini energije (GE).

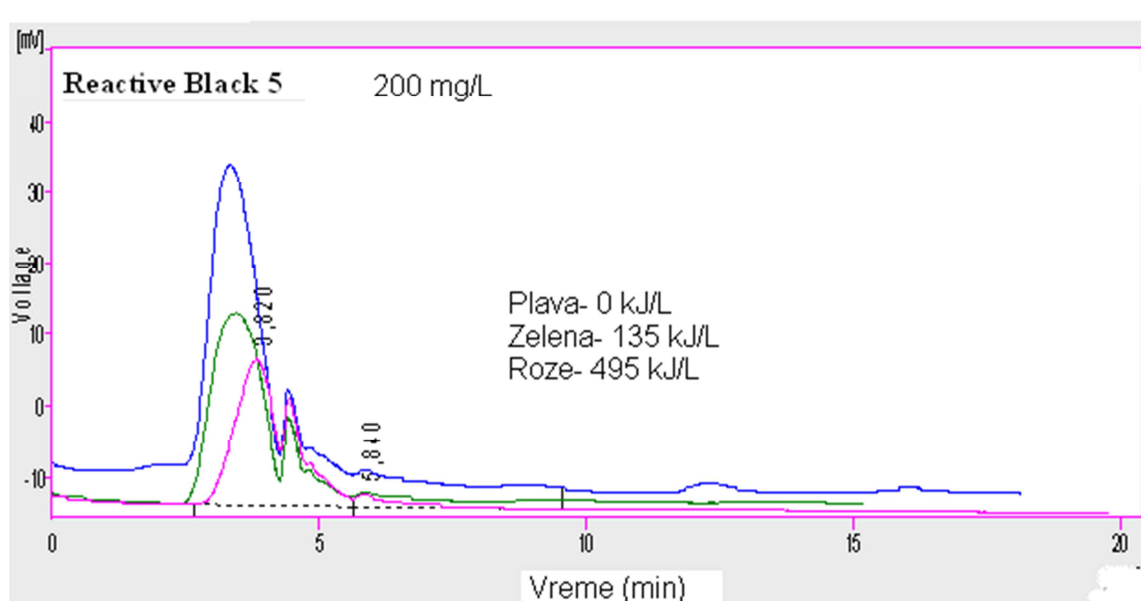


Slika 65. Promena hemijske potrošnje kiseonika plazma tretiranih rastvora boje u odnosu na polazne rastvora boje u zavisnosti od polaznih koncentracija boje (Reactive Black 5, $c_0=80, 200, 500$ i 1000 mg/L; gustinama energije: 135 i 495 kJ/L; posle 24 h)

Pri nižoj gustini energije (135 kJ/L), sa povećanjem koncentracije boje, smanjenje HPK vrednosti je postepenije u odnosu na primenjenu gustinu energije od 495 kJ/L. Kada se smanjenje HPK vrednosti uporedi sa smanjenjem % dekolorizacije sa povećanjem koncentracije boje pri 135 kJ/L (Slike 65 i 63), može se videti da je veće opadanje funkcije zavisnosti dobijeno za opadanje % dekolorizacije. Na osnovu ovoga, može se zaključiti da se pri ovoj gustini energije oksidacione vrste više troše u reakciji dekolorizacije. Taj efekat može da ukazuje da reakcija dekolorizacije nije uvek direktno praćena i reakcijom mineralizacije, već da se reakcija mineralizacije odvija preko nižih intermedijera. Obrnut je slučaj dobijen za primenjenu višu gustinu energije (495 kJ/L), gde je dekolorizacija već u značajnoj meri postignuta i njeno opadanje sa povećanjem koncentracije je postepenije, dok je pad HPK vrednosti veći zbog prisustva nižih intermedijera u dovoljnoj količini pri ovoj gustini energije.

4.9.2 Određivanje degradacionih proizvoda koji sadrže aromatični prsten boje pomoću HPLC tehnike

Osnovni cilj primene HPLC analitičke tehnike za analizu boje Reactive Black 5 bio je pronalaženje i optimizacija instrumentalnih operacionih parametara za efikasno odvajanje i kvalitativnu analizu aromaticnih degradacionih proizvoda. Od svih ispitanih kombinacija eluenta, u izokratskom i gradijentnom režimu elucije, najbolji hromatogrami su dobijeni kada je kao eluent korišćena smeša metanola i vodenog rastvora amonijum-acetata u izokratskom režimu elucije. Eluent je bio smeša metanola i rastvora amonijum-acetata koncentracije 5 mM u zapreminskom odnosu od 80:20, a eluiranje je izvođeno u izokratskom režimu rada pri protoku eluenta od 0,5 mL/min. Za merenje je korišćen detektor UV-VIS na fiksnoj talasnoj dužini svetlosti od 254 nm. Dobijeni hromatogrami za polazni rastvor boje Reactive Black 5 ($c_0 = 200$ mg/L) i za rastvore posle tretmana plazmom pri primenjenim gustinama energije od 135 i 495 kJ/L dati su na Slici 66.



Slika 66. HPLC hromatogram boje Reactive Black 5 ($c_0 = 200$ mg/L) pre i posle tretmana plazmom pri gustinama energije od 135 i 495 kJ/L

Na dobijenim hromatogramima može se videti jedan veliki pik na retencionom vremenu oko 3,5 min za 0 i 135 kJ/L i za 495 kJ/L na 3,8 min. Intenziteti, odnosno površine ispod pika opadaju sa povećanjem primenjene gustine energije. Jedan znatno manji pik, za sva tri uzorka, prisutan je na retencionom vremenu od 4,5 min. Takođe, i njihovi intenziteti opadaju sa povećanjem primenjene gustine energije.

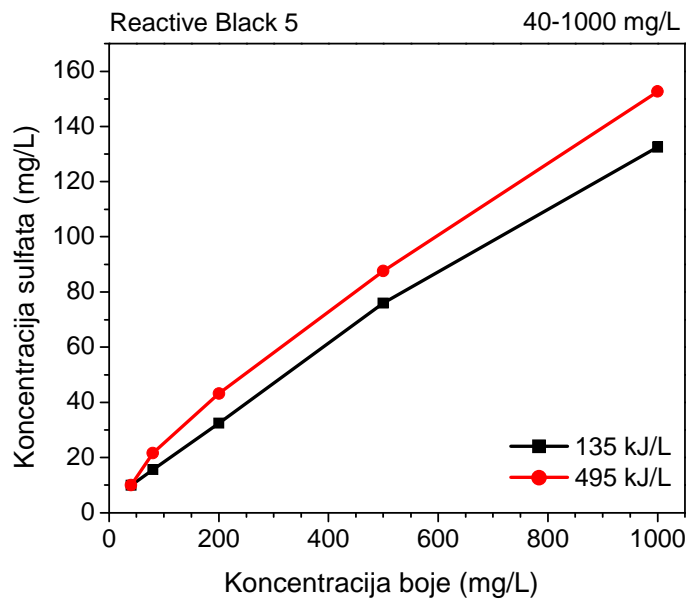
U radu He i saradnika (He et al., 2007), koji su takođe ispitivali dekolizaciju boje Reactive Black 5 u drugačijem sistemu u odnosu na sistem u ovaom radu, odnosno pomoću kombinacije ultrazvuka i ozonolize, dobijeno je GC-MS analizom da se aromatični degradacioni proizvodi dobijaju pri kraćim vremenima tretmana. Sa produžetkom vremena tretmana, aromatični intermedijeri nestaju i više se ne mogu identifikovati. Nasuprot ovome, alifatičnih intermedijera nije bilo na početku tretmana, dok su pojavljuju sa produžetkom vremena tretmana.

4.9.3 Određivanje neorganskih i organskih anjona jonskom hromatografijom (IC)

Jonska hromatografija (IC) je korišćena za kvalitativno i kvantitativno određivanje neorganskih i organskih anjona za polazne rastvore boje Reactive Black 5 čije su koncentracije bile 40, 80, 200, 500 i 1000 mg/L. Takođe, jonska hromatografska analiza anjona je urađena i za plazma tretirane uzorke boja pri primenjenim gustinama energije od 135 i 495 kJ/L. Merenje je rađeno posle 24 h od tretmana plazmom. Kvalitativna i kvantitativna analiza je urađena za devet anjona i to za: acetate, formijate, hloride, malonate, nitrate, maleinate, sulfate, oksalate i fumarate. U polaznim uzorcima rastvora boja pre tretmana plazmom, koncentracije svih ispitivanih anjona su bile ispod granice detekcije. Hloridi, malonati, maleinati i fumarati nisu detektovani posle tretmana plazmom pri obe primenjene gustine energije. Izmerene koncentracije nitrata su bile puno veće od maksimalne koncentracije standardnog rastvora koji je korišćen za kalibraciju aparata. Pošto nitrati nastaju tokom pražnjenja od azota iz vazduha, a verovatno manjim delom i tokom oksidacije same boje, ponovljena kvantifikacija u odgovarajućem opsegu koncentracija ne bi dala potrebnu informaciju o mehanizmu degradacije same boje. U Prilogu VII dat je hromatogram za rastvor boje Reactive Black 5 ($c_0=80$ mg/L) koji je bio tretiran sa gustinom energije od 495 kJ/L.

Na Slici 67. predstavljena je promena koncentracije sulfata u zavisnosti od koncentracije boje Reactive Black 5 posle tretmana plazmom pri gustinama energije od 135 i 495 kJ/L. Koncentracije sulfata rastu sa povećanjem polazne koncentracije boje pri istoj primenjenoj gustini energije. Takođe, sa porastom primenjene gustine energije od 135 na 395 kJ/L, koncentracije sulfata se povećavaju. Za polaznu koncentraciju boje od 1000 mg/L, pri primenjenim gustinama energije od 135 i 395 kJ/L, izmerene koncentracije sulfata su bile 132,5 i 152,7 mg/L, respektivno. Najverovatnije je da sulfat prvo nastaje iz dela koji je vezan za $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ grupu. Maksimalna teorijska koncentracija sulfata, po

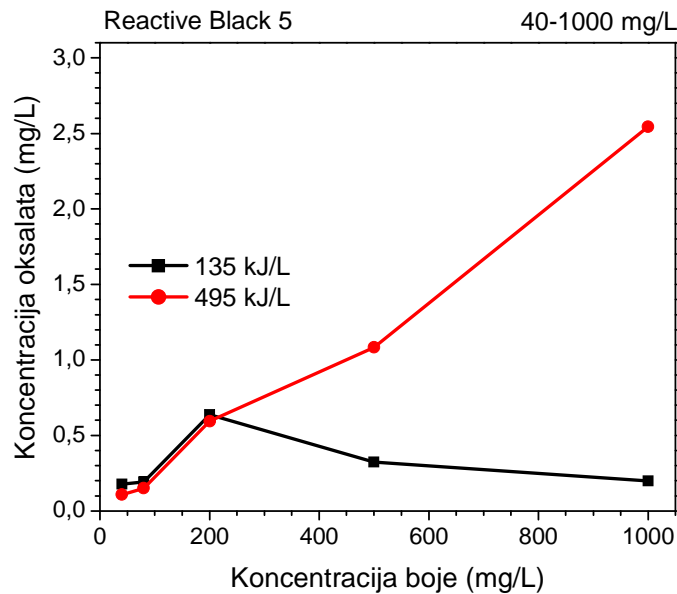
ovom mehanizmu degradacije, pri ovoj početnoj koncentraciji boje je 193,6 mg/L. Dekolorizacija je pri ovim utrošcima energije je isnosila 23,3 i 59,6% što u ukazuje da se veći deo energije troši na odvajanje alifatičnih sulfogrupa nego na sami proces dekolozacije odnosno oksidaciju diazo veze. Ovaj trend je uočen bez obzira na početnu koncentraciju boje.



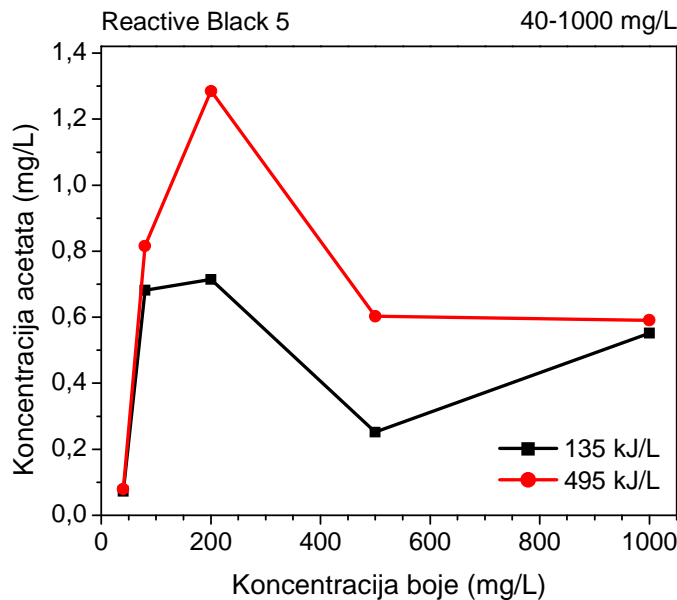
Slika 67. Promena koncentracije sulfata u zavisnosti od koncentracije boje Reactive Black 5 posle tretmana pazmom pri gustinama energije od 135 i 495 kJ/L

Na Slici 68. predstavljena je promena koncentracije oksalata u zavisnosti od početne koncentracije boje Reactive Black 5 posle tretmana pazmom pri gustinama energije od 135 i 495 kJ/L. Za primenjenu gustinu energije od 135 kJ/L, koncentracije oksalata se povećavaju za koncentracije boje do 200 mg/L, dok sa daljim povećanjem koncentracije boje, koncentracije oksalata opadaju. Koncentracije oksalata proporcionalno (linearno) rastu sa povećanjem početne koncentracije boje u celom ispitivanom opsegu, pri primenjenoj gustini energije od 395 kJ/L. Obzirom na trend obrazovanja oksalata, može se zaključiti da za nižu primenjenu gustinu energije (135 kJ/L) i pri nižim koncentracijama boje (do 200 mg/L), ima dovoljno primenjene energije koja se koristi i za skoro završnu degradaciju boja do oksalata. Sa porastom koncentracije boje preko 200 mg/L, pri istoj gustini energije, koncentracija oksalata opada, jer se primenjena energija više troši na početne faze degradacije boje, nego na završne reakcije mineralizacije, tj. obrazovanje oksalata. Pri znatno višoj primenjenoj gustini energije (495 kJ/L), a već pri znatno odmaklom stadijumu degradacije boje za sve ispitivane polazne koncentracije boje, bilo je

dovoljno energije za završnu mineralizaciju boje do oksalata pa je zbog toga njihova koncentracija linearno rasla.

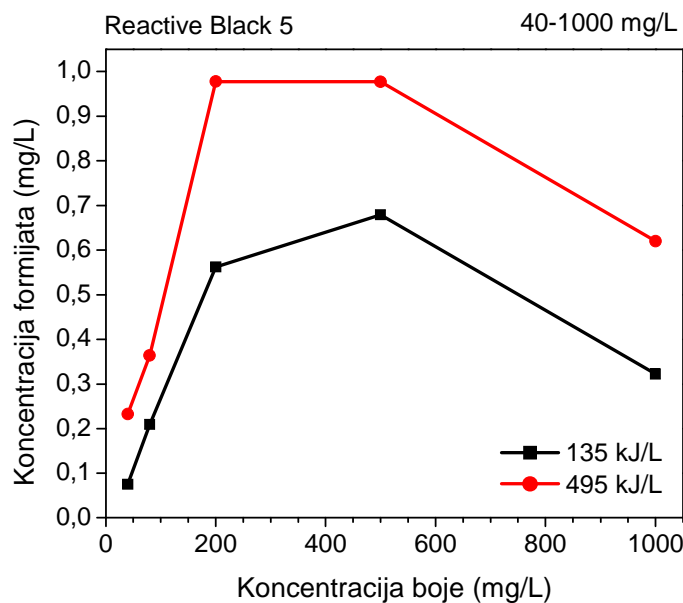


Slika 68. Promena koncentracije oksalata u zavisnosti od koncentracije boje Reactive Black 5 posle tretmana plazmom pri gustinama energije od 135 i 495 kJ/L



Slika 69. Promena koncentracije acetata u zavisnosti od koncentracije boje Reactive Black 5 posle tretmana plazmom pri gustinama energije od 135 i 495 kJ/L

Na Slikama 69 i 70. predstavljene su promene koncentracije acetata i formijata, respektivno, u zavisnosti od polazne koncentracije boje pri primenjenim gustinama energije od 135 i 495 kJ/L. Može se uočiti da je trend formiranja ovih anjona pri obe primenjene gustine energije bio sličan trendu formiranja oksalata pri 135 kJ/L. Takođe, može se zaključiti da su razlozi za ovakav trend obrazovanja acetata i formijata najverovatnije isti kao i kod oksalata (135 kJ/L).



Slika 70. Promena koncentracije formijata u zavisnosti od koncentracije boje Reactive Black 5 posle tretmana plazmom pri gustinama energije od 135 i 495 kJ/L

4.10 Ispitivanje toksičnosti boja pomoću *Artemia salina* test organizama (Brine Shrimp toxicity test (*Artemia salina*))

Toksičnost boja Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15, koja je ispitana pomoću *Artemia salina* test organizama, predstavljena je u Tabeli 22. Toksičnost boja je data kao procenat mortaliteta *Artemia salina* test organizama. Pre tretmana plazmom, na testiranim koncentracijama boja (50 i 100 mg/L), Reactive Black 5 i Reactive Yellow 125 imaju toksičnost oko 10 % mortaliteta, a boje Reactive Blue 52 i Reactive Green 15 nisu toksične. Posle tretmana plazmom, pri 50 i 90 % dekolorizacije, boje Reactive Blue 52 i Reactive Yellow 125 nisu toksične (0 % mortaliteta) za obe ispitivane početne koncentracije rastvora. Boja Reactive Green 15, za

koncentraciju od 100 mg/L pri 90 % dekolorizacije, ima toksičnost od 4 % mortaliteta, a u svim ostalim ispitivanim sistemima nije toksična. Kod boje Reactive Black 5 nije bilo značajnije promene toksičnosti posle tretmana plazmom u odnosu na netretirane rastvore, osim u slučaju sa 50 mg/L boje pri dekolorizacije od 50 %, kada je toksičnost smanjena na 0 % mortaliteta. U kontrolnim probama nije bilo mortaliteta *Artemia salina* test organizama.

Tabela 22. Mortalitet (%) *Artemia salina* test organizama u rastvorima boja (pre i posle tretmana plazmom, početna koncentracija boje $c_0 = 200$ mg/L)

Boja	Koncentracija boje u medijumu (mg/L)	Mortalitet (%)		
		Pre tretmana	Posle tretmana	
			dekolorizacija	
			50 %	90 %
Reactive Black 5	100	7	6	8
	50	6	0	6
Reactive Blue 52	100	0	0	0
	50	0	0	0
Reactive Yellow 125	100	14	0	0
	50	10	0	0
Reactive Green 15	100	0	0	4
	50	0	0	0

4.11 Pregled literature

Primena električnih pražnjenja za tretman zagađivača

U ovom radu, za obezbojavanje reaktivnih boja za tekstil Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15, korišćen je reaktor koji radi po principu dielektričnog barijernog pražnjenja (DBD), a rastvor koji se tretira formira tanak film preko jedne od elektroda i konstantno se obnavlja dovodjenjem nove količine rastvora. Praktično, niskotemperaturna plazma se formira u gasu koji je neposredno iznad vodenog sloja koji se tretira. Zbog toga se za ovakav tip reaktora kaže da se električno pražnjenje odvija na granici voda-gas.

Unapređeni oksidacioni procesi koji se odvijaju po principu električnih pražnjenja na granici voda-gas (Hoeben et al., 2000; Burlica et al., 2004; Kuraica et al., 2004; Park et al., 2006; Bubnov et al., 2006; Manojlović et al., 2007; Grabowski et al., 2007; Manojlović et al., 2008; Dojčinović et al., 2008; Feng et al., 2008; Magureanu et al., 2008; Magureanu et al., 2010) intenzivno se istražuju za degradaciju različitih organskih jedinjenja (zagađivača).

Otklanjanje organskih boja iz rastvora pomoću električnih pražnjenja (Malik et al., 2002; Grabowski et al., 2007; Malik, 2003; Magureanu et al., 2007; Mok et al., 2007; Xue et al., 2008; Ghezzer et al., 2007; Ruo-bing et al., 2005; Abdelmalek et al., 2004; Magureanu et al., 2007; Magureanu et al., 2008) sve više se istražuje i sa stanovišta zaštite životne sredine i sa stanovišta model jedinjenja za karakterizaciju i optimizaciju rada reaktora čiji rad se zasniva na električnim pražnjenjima.

Reaktori, koji su korišćeni za otklanjanje organskih boja iz rastvora pomoću električnih pražnjenja na granici voda-gas, a koji su principijelno slični reaktoru koji je korišćen u ovom radu, odnose se na korona pražnjenje iznad vode (Grabowski et al., 2007; Mok et al., 2007) i dielektrično barijerno pražnjenje (Magureanu et al., 2008; Xue et al., 2008).

Magureanu i saradnici (Magureanu et al., 2008) su koristili konstrukciono najbližiji reaktor za dekolorizaciju boje kao što je reaktor koji je korišćen u ovom radu. Oba reaktora rade na principu dielektričnog barijernog pražnjenja, imaju koaksijalnu geometriju elektroda, a rastvor koji se tretira je vidu tankog filma i konstantno se preliva preko unutrašnje elektrode. Magureanu i saradnici su ispitivali efikasnost dekolorizacije boje metilensko-plavo. Početna koncentracija boje u vodenom rastvoru iznosila je 50 mg/L, a tretirana zapremina rastvora je bila 300mL. Rastvor je iz jednog suda recirkulisan kroz plazma reaktor pomoću peristaltičke pumpe, a taj sud je ujedno bio i recipijentni sud. Ispitan je uticaj gasova (vazduh i kiseonik), u kojima se odvija električno pražnjenje, na efikasnost dekolorizacije. Takođe, uporedo sa tretmanom rastvora u samom plazma regionu, ispitan je i uticaj istovremenog uvođenja gasa iz DBD reaktora u recipijentni sud. Najbolji rezultati od 95 % konverzije za 30 min tretmana, dobijeni su kada se za pražnjenje koristi kiseonik i kada se istovremeno gas iz DBD reaktora uvodi u recipijentni sud. Ova konverzija odgovara prinosu od 57 g/kWh. Pošto je debljina filma rastvora koji se tretira veoma tanka, oksidacione vrste mogu lako da prodru u rastvor, što dovodi do visokog stepena uklanjanja boje. Pored toga, ozon koji je formiran u plazmi, a nije reagovao sa

bojom samom u pražnjenju u reaktoru, dalje je razlagao molekule boje kada je uveden u rastvor u rezervoaru, što je dovelo do poboljšanja efikasnosti degradacije boje. Brzina protoka gasa od 300-900 mL/min nije uticala na degradaciju boje. Protok rastvora kroz reaktor utiče na degradaciju samo za kratka vremena tretmana, tj. za kratko vreme manji protok dovodi do poboljšanja, dok je za duga vremena tretmana konverzija ista za 30 i 90 mL/min. Sa povećanjem amplitude napona impulsa, dolazi do brže razgradnje boje, ali je prinos degradacije bio manji. Kada je vazduh korišćen kao gas za električno pražnjenje, bez uporednog uvođenja gasa u rezervoar, što je bilo najslabije sistemu u ovom radu, dobijena je dekolorizacija boje oko 55 % za 30 min tretmana.

U svom radu, Xue i saradnici (Xue et al., 2008) su ispitivali degradaciju boje Alizarin Red pomoću plazme koja je proizvedena u hibridnom gasno-tečnom dielektričnom barijernom pražnjenju. Elektrode u ovom reaktoru su u obliku diska i imaju planparalelnu geometriju. U radu je analiziran je odnos između efikasnosti degradacije boje i koncentracije ozona u rastvoru. Početna koncentracija boje je bila 100 mg/L. Degradacija boje je rađena u NaOH-NaH₂PO₄ puferu, a početne pH vrednosti rastvora su bile 5,8, 7,0 i 8,4. Najefikasnija razgradnja boje je bila za pH = 8,4, dok je najviša koncentracija ozona u rastvoru izmerena u za pH = 5,8. Dobijeni rezultati su jasno pokazali da se reakcioni mehanizam ozona u kiseloj sredini odvija preko direktnih reakcija ozona sa bojom, dok se ozon na višim pH vrednostima prevodi u hidroksilni radikal (indirektna ozonoliza) koji ima viši oksidacioni potencijal od ozona i reaktivniji je u reakciji sa bojom.

Grabowski i saradnici (Grabowski et al., 2007) su ispitivali efikasnost dekolorizacije metilenskog-plavog i metal-oranža, početne koncentracije 10 mg/L, pomoću korone iznad vode (CAW, corona above water). Elektroda, koja je iznad vode, bila je u obliku žice, a električno pražnjenje je rađeno u atmosferi vazduha. Ispitan je uticaj početnog pH rastvora, vazdušne i kiseonične atmosfere i dodatak Fe²⁺ i H₂O₂ na efikasnost degradacije boja. Na osnovu različitih vrednosti za degradaciju i dekolorizaciju boje u kiseloj i baznoj sredini, potvrđena su dva različita mehanizma dejstva ozona - direktni (molekulski ozon u kiseloj sredini) i indirektni (preko hidroksilnih radikala u baznoj sredini). Dodatak Fe²⁺ i H₂O₂ u rastvor boje koji se tretira koronom iznad vode, značajno poboljšava efikasnost degradacije boje usled Fentonove reakcije.

Mok i saradnici (Mok et al., 2007) su, takođe, koristili koronu iznad vode (sa elektridama u obliku igle) za degradaciju tekstilne boje Acid Red 27 koja se teško degradira. Obojenost vode je uspešno otklonjena sa energijom od 864 kJ/g uz smanjenje

ukupnog ugljenika. Takođe, na osnovu UV-VIS spektara je utvrđeno da su neki molekuli boje degradirani na manje molekule i na osnovu toga ova metoda se može koristiti za tretman otpadnih voda iz tekstilne industrije.

Primena katalizatora u tretmanima plazmom

Literatura koja se odnosi na primenu katalizatora za degradaciju zagađivača pomoću plazme je prilično malobrojna. To je uglavnom zbog činjenice što je degradacija u samim električnom pražnjenjima (bez katalizatora) još uvek relativno neistražena zbog svoje složenosti.

Jednu od prvih studija o homogenim plazma katalizatorima uradili su Grymonpre i saradnici (Grymonpre et al., 2001). U tim eksperimentima, gvožđe(II) je korišćeno kao katalizator za razlaganje vodonik-peroksida po Fentonovoj reakciji čime se povećava prinos hidroksilnih radikala. U radu je korišćen fenol kao model jedinjenje, a reaktor je bio na bazi korona pražnjenja u vodi. Ovo istraživanje je bilo zasnovano na korišćenju eksperimentalnih podataka i računarske simulacije. Koristeći poznate hemijske reakcije i konstante brzina fotohemijskih i Fentonovih reakcija, razvijen je matematički model koji je uključio 31 vrstu i 71 reakciju. Rezultati modela opisuju efekte početnih koncentracija gvožđa i fenola na degradaciju fenola i formiranje nusproizvoda.

U drugom radu, Grymonpre i saradnici (Grymonpre et al., 1999) su istraživali uticaj dodatka suspendovanog aktivnog uglja na uklanjanje fenola iz rastvora u impulsnom korona pražnjenju pod vodom. Pokazano je da dodatak ugljenika povećava uklanjanje fenola putem adsorpcije molekula fenola i kasnije reakcije degradacije na površini ugljenika.

Kusic i saradnici (Kusic et al., 2006) su ispitali prečišćavanje otpadne vode koja je sadržala četiri organske azo boje pomoću električnog pražnjenja u vodi u kombinaciji sa Fentonovim procesima. Dobijena je visoka efikasnost dekolorizacije, koja je u zavisnosti od boje iznosila 93 %, dok je mineralizacija bila 37 %.

Hao i saradnici (Hao et al., 2007) i Lukes i saradnici (Lukes et al., 2005) ispitali su kombinovanu primenu TiO_2 kao heterogenog fotokatalizatora i impulsnog visokonaponskog električnog pražnjenja za degradaciju 4-hlorfenola i fenola, respektivno. Glavni efekat koji je očekivan od TiO_2 bio je da se iskoristi ultraljubičasto zračenje iz plazme, tj. da se na površini TiO_2 čestice putem fotokatalitičke reakcije formira OH radikal što bi povećalo prinos OH koji bi bili na raspolaganju za degradaciju ovih organskih

jedinjenja. Hao i saradnici su ustanovili da uvođenje TiO_2 u proces degradacije plazmom promoviše konstantu brzine degradacije i energetska efikasnost za uklanjanje 4-hlorfenola. Lukes i saradnici su dobili povećanje degradacije fenola u prisustvu TiO_2 kao i veću koncentraciju 1,4-benzohinona kao glavnog aromatičnog nusproizvoda. Takođe, u oba slučaja, u rastvoru je bila povećana koncentracija ozona, vodonik-peroksida i hidroksilnog radikala.

Uticaj dodatka neorganskih materijala u reaktor sa korona pražnjenjem na efikasnost degradacije organskih zagađivača ispitana je od strane više autora. Malik (Malik, 2003) je ispitao uticaj dodatka $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ i silika-gela na degradaciju metilen-plavog u tečnoj fazi. Kusic i saradnici (Kusic et al., 2005) su ispitivali uticaj dodatka nekoliko tipova sintetičkih zeolita na efekat degradacije fenola, a Vujević i saradnici (Vujevic et al., 2004) su takođe ispitivali uticaj zeolita na degradaciju boje. U sva tri navedena rada efikasnost degradacije organskih zagađivača je bila povećana pri dodatku neorganskih materijala u reaktor sa korona pražnjenjem. Smatra se da gvožđe(II) iz zeolita, po Fentonovoj reakciji, utiče na efikasniju dekompoziciju vodonik-peroksida do hidroksilnih radikala što utiče na povećanje degradacije organskih zagađivača.

Dekolorizacija u slanim medijima

Dekolorizacija boja u slanim medijima je manje opisana u literaturi. U nekoliko radova (Riga et al., 2007; Sökmen, Özkan, 2002; Muthukumar, Selvakumar, 2004; Silva et al., 2009) je ispitivan uticaj dodatka neorganskih soli na efikasnost dekolozacije boja. Ovi radovi se odnose na dekolozaciju boja pomoću klasičnih unapređenih oksidacionih procesa.

U radu Merouani i saradnika (Merouani et al., 2011) korišćen je plazma reaktor na bazi pražnjenja sa klizećim lukom (GAD, eng. *gliding arc discharge*) za dekolozaciju boja Alizarin red S i Orange G i njihove smeše u prisustvu NaCl i Na_2SO_4 . Za ispitivanje su korišćene ove dve soli, pojedinačno i u smeši, a ukupna količina soli u rastvoru je bila 5 g/L. U ovom plazma reaktoru, dodatak hlorida i sulfata u rastvor boja je uticao na smanjenje efikasnosti degradacije boja.

Drugi načini dekolorizacije rastvora boja Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15.

Boja Reactive Black 5 je korišćena u ispitivanju efikasnosti dekolorizacije u mnogim klasičnim AOP sistemima, dok u tretmanu sa netermalnim plazmama nije korišćena. Vrlo često je korišćena kao model jedinjenje, mada i kao deo otpadnih voda iz tekstilne industrije. Za ostale tri boje nije ispitivana dekolorizacija i degradacija pomoću unapređenih oksidacionih postupaka (AOP).

Toksičnost tekstilnih boja-*Artemia salina* test organizmi.

Artemia salina organizmi se uglavnom koriste za ispitivanje toksičnosti izuzetno toksičnih supstanci kao što su, na primer, lekovi koji se koriste kao citostatici. Ovi organizmi su pogodni za određivanje toksičnosti boja pre i posle tretmana različitim unapređenim oksidacionim procesima, jer oni žive u slanim morskim vodama, a vode iz tekstilne industrije imaju visok sadržaj soli, pa bi praktično na toksičnost uticala samo boja ili degradacioni intermedijeri, a ne i salinitet otpadne vode.

Sauer i saradnici (Sauer et al., 2006) su pomoću *Artemia salina* test organizama ispitivali toksičnost boje Direct Black 38 koja je bila prisutna u otpadnoj vodi iz industrije šavljenja i farbanja kože. Za tretman otpadne vode korišćeni su AOP procesi H₂O₂/UV, TiO₂/H₂O₂/UV i TiO₂/UV. Biotest ispitivanja toksičnosti pomoću *Artemia salina* organizama je pokazao povećanje toksičnosti otpadne vode posle AOP tretmana. Smatra se da toksična jedinjenja koja nastaju za vreme reakcije takođe mogu biti toksična za mikroorganizme, na primer, pri određivanju BPK₅ vrednosti.

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove disertaciji ispitana je efikasnost dekolizacije vodenih rastvora reaktivnih tekstilnih boja Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15 pomoću plazma reaktora koji radi na principu dielektricnog barijernog pražnjenja sa tankim vodenim filmom rastvora koji se tretira (*eng. dielectric barrier discharge with water falling film, DBD*).

Karakterizacija i provera čistoće reaktivnih tekstilnih boja koje su korišćene u ovom radu (Reactive Black 5, Reactive Blue 52, Reactive Yellow 125 i Reactive Green 15) urađena je UV-VIS spektrofotometrijskom analizom, a sadržaj natrijuma i bakra kao konstitucionih elemenata boja je proveren korišćenjem analitičke tehnike koja se zasniva na induktivno kuplovanoj plazmi sa optičkom emisionom spektrometrijom, ICP-OES. Takođe, određen je i sadržaj mikroelemenata koji se kao nečistoće nalaze u bojama. Eksperimentalnom proverom sadržaja natrijuma i bakra u bojama i na osnovu snimljenih UV-VIS spektara može se zaključiti da korišćene boje odgovaraju teorijskoj strukturnoj formuli. U bojama su u minimalnoj količini prisutni kalcijum, kalijum i silicijum, a poznato je da ovi elementi nisu katalitički aktivni, dok su ostali mikroelementi prisutni u tragovima. Može se zaključiti da korišćene boje po svojoj strukturi i kvalitetu odgovaraju proizvođačkoj specifikaciji.

Višestrukim propuštanjem dejonizivane vode kroz DBD plazma reaktor (primenjena gustina energije 45-315 kJ/L), pri pražnjenju koje se odvijalo u atmosferi vazduha na atmosferskom pritisku, i merenjem promene pH vrednosti, provodljivosti i sadržaja NO_2^- , NO_3^- , H_2O_2 , okarakterisan je njegov rad koji je bio od značaja za interpretaciju dobijenih rezultata pri dekolizaciji boja. Utvrđeno je da se iz azota iz vazduha na početku formira azotasta kiselina kao intermedijer, a zatim se njena koncentracija smanjuje i ona prelazi u azotnu kiselinu, dok koncentracija azotne kiseline konstantno raste. Na osnovu izmerenih pH vrednosti i koncentracije nitrata može se zaključiti da je azotna kiselina glavna kiselina komponenta u rastvoru, dok mali doprinos zakišeljavanju tokom tretmana plazmom daju druge kisele vrste u rastvoru. Na osnovu izmerene provodljivosti, može se zaključiti da na ukupnu provodljivost značajno utiču i druge jonske vrste pored azotne kiseline koje nastaju tokom električnog pražnjenja. Takođe, u rastvoru je potvrđen i kvantifikovan sadržaj H_2O_2 kao stabilne molekulske vrste, koji je pored ozona odgovoran za odložene i produžene reakcije oksidacije i posle tretmana plazmom, tj. tokom vremena stajanja rastvora.

Za sve četiri boje ($c_0=40,00$ mg/L) ispitan je uticaj početne pH vrednosti (pH= 9,00; 7,00 i 5,00) rastvora boje na efikasnost dekolorizacije tokom tretmana plazmom (45-315 kJ/L). Potvrđeno je da početna pH vrednost, bazna, neutralna i kisela, nema uticaja na kinetiku dekolorizacije ispitivanih boja.

Takođe, treba napomenuti, na osnovu kontinualnih UV-VIS spektara tretiranih rastvora boja, da apsorbanca u vidljivom delu spektra brže opada nego u UV oblasti. Ovo se može objasniti destrukcijom konjugovanih sistema što dovodi do gubitka boje u vidljivom delu spektra. Sa druge strane, otvaranje aromatičnih prstenova (koji apsorbuju u UV oblasti) je mnogo sporiji i teži proces.

Na primeru boje Reactive Black 5, ispitana je efikasnost dekolorizacije tokom reakcionog procesa sa i bez pH korekcije posle svake recirkulacije rastvora kroz DBD reaktor. Početna pH vrednost rastvora boje bila je korigovana na 9,00. Rastvor boje kod koga je pH korigovano, posle svake recirkulacije pomoću rastvora natrijum-hidroksida pH je vraćano na početnu vrednost od 9,00. Pošto nije uočena značajna razlika u efikasnosti dekolorizacije sa i bez pH korekcije, može se dati važan zaključak da pri tretmanu otpadnih voda iz tekstilne industrije, tj. na efikasnost dekolorizacije u DBD reaktoru, nije neophodna pH korekcija vode tokom tretmana. Ovo je značajno i sa tehnološkog stanovišta jer se smanjuje broj operacija u procesu obrade otpadne vode, tj. dekolorizacije.

Uticaj vremena stajanja na smanjenje apsorbanca rastvora boja posle tretmana plazmom, posle unete gustine energije od 45 i 90 kJ/L u rastvor je proveren za sve četiri boje ($c_0= 40,0$ mg/L, početno pH=9,00). Utvrđeno je da različite boje imaju različit trend obezbojavanja tokom vremena stajanja. Bakar kao konstitucioni element u nekim bojama ne utiče na kinetiku dekolorizacije, što je potvrđeno dodatkom bakra kao homogenog katalizatora u ekvimolarnoj količini u rastvore boja koje ga u svojoj strukturi ne sadrže. Za nastavak procesa dekolorizacije tokom vremena stajanja plazmom tretiranih rastvora boje, pre svega su odgovorne molekulske vrste O_3 i H_2O_2 i eventualno dugoživeći slobodni radikali koji se formiraju tokom tretmana plazmom.

Na primeru boje Reactive Black 5 ($c_0= 80,0$ mg/L) ispitan je uticaj dodatka različitih koncentracija H_2O_2 (0-40 mM) na efikasnost dekolorizacije pomoću DBD reaktora. Efikasnost tretmana plazmom je značajno intenzivirana sa dodatkom katalitičkih količina vodonik-peroksida. Najefikasnija dekolorizacija od 97 % dobijena je pri dodatku 10 mM H_2O_2 u rastvor boje od 80,00 mg/L pri primenjenoj gustini energije od 45 kJ/L, posle vremena stajanja od 24 h. Na primer, pri dodatku 2 mM H_2O_2 i pri primenjenoj gustini energije od 45 kJ/L, može se uočiti interesantna zavisnost. Naime, simultano korišćenje

H₂O₂ i plazme daje veći procenat dekolorizacije od zbira procenata dekolorizacije dobijenog sa svakim odvojeno. To ukazuje na mogući sinergetski efekat između H₂O₂ i stabilnih vrsta ili radikala koji se formiraju u DBD reaktoru.

Takođe, efikasnost dekolorizacije je u manjoj meri povećana i pri dodatku soli gvožđa(II) usled Fentonove reakcije. Dodatak soli gvožđa(III) i mangana(II) nije doveo do poboljšanja efikasnosti dekolorizacije.

Uticaj dodatka visokih koncentracija neorganskih soli (NaCl, Na₂SO₄ i Na₂CO₃) je ispitana na efikasnost dekolorizacije boje Reactive Black 5 (40,00 mg/L). Najefikasnija dekolorizacija preko 90 % je dobijena pri dodatku NaCl (50 g/L) pri primenjenoj gustini energije od 135 kJ/L posle vremena stajanja od 24 h nakon tretmana plazmom. Povećanje efikasnosti dekolorizacije pri ovoj koncentraciji natrijum-hlorida je objašnjena stvaranjem hipohlorita iz hlorida tokom tretmana u DBD reaktoru. Dekolorizacija rastvora boje u prisustvu neorganskih soli Na₂SO₄ i Na₂CO₃ bila je manja nego kod rastvora bez soli.

Efikasnost dekolorizacije pri visokim koncentracijama boje Reactive Black 5 (10-1000 mg/L) opada sa prastom koncentracije i takođe porast dekolorizacije tokom vremena stajanja biva sve manji sa porastom koncentracije tretirane boje. Porast dekolorizacije tokom stajanja je iznosio 10-20 % za koncentraciju boje od 40 mg/L, dok je za 1000 mg/L bio oko 3 %. Promena HPK vrednosti rastvora boja posle tretmana plazmom je bila najviša pri najnižim koncentracijama boje i pri većoj primenjenoj gustini energije, dok je sa povećanjem koncentracije boje ta promena opadala.

Određivanjem degradacionih proizvoda koji sadrže aromatični prsten boje Reactive Black 5 pomoću HPLC tehnike utvrđeno je da intenziteti, odnosno površine ispod pika opadaju sa povećanjem primenjene gustine energije, što ukazuje da tokom degradacije u DBD reaktoru dolazi do otvaranja aromatičnih prstenova u strukturi boje.

Jonskom hromatografijom (IC) je potvrđeno vrlo efikasno oslobađanje sulfata što ukazuje da se veći deo energije troši na odvajanje alifatičnih sulfogrupa nego na sami proces dekolorizacije odnosno oksidaciju diazo veze. Ovaj trend je uočen bez obzira na početnu koncentraciju boje Reactive Black 5. Kvalitativna i kvantitativna analiza acetata, formijata i oksalata, takođe ukazuje na moguć mehanizam degradacije boje.

Toksikološki testovi, izvedeni pomoću *Artemia salina* test organizama, pokazali su da je toksičnost rastvora boja smanjena ili se održava na istom nivou nakon tretmana, osim za boju Reactive Green 15, gde je detektovan blagi porast toksičnosti samo za jednu ispitivanu vrednost koncentracije.

6. LITERATURA

A

- Abbt-Braun G.** (1993) Praktische Aspekte von Huminstoffen, in: DVGW (ed.) Wasserchemie für Ingenieure, R. Oldenbourg, München: 69–95.
- Abdelmalek F., Gharbi S., Benstaali B., Addou A., Brisset J. L.** (2004) Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste , *Water Res.* **38**, 2339-2347.
- Al-Kdasi A., Idris A., Saed K., Guan C.T.** (2004) Treatment Of Textile Wastewater By Advanced Oxidation Processes – A Review, *Global Nest: the Int. J.* **6** (3), 222-230.
- Andreozzi R., Canterino M., Marotta R.** (2006) Fe(III) homogeneous photocatalysis for the removal of 1,2-dichlorobenzene in aqueous solution by means UV lamp and solar light, *Water Res.* **40**, 3785 – 3792.
- Andreozzi R., Vaprio V., Insola A., Marotta R.** (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* **53**, 51-59.
- Ahmed A.I.** (1995) Reactive Dyes Development: A review, *Textile Dyer & Printer* **28** (16), 19.

B

- Baroch P., Saito N., Takai O.** (2008) Special type of plasma dielectric barrier discharge reactor for direct ozonization of water and degradation of organic pollution, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 085207 (6 pp.).
- Bauer R., Waldner G., Fallmann H., Hager S., Klare M., Krutzler T., Malato S., Maletzky P.** (1999) The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment-novel developments, *Catalysis Today* **53**, 131-144.

- Behnajady M.A., Modirshahla N., Ghanbary F.** (2007) A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process, *J. Hazard. Mater.* **148**, 98–102.
- Beltran F.J.** (2003) Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies. In: Tarr MA, editor. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants - environmental and industrial applications*. New York, Marcel Dekker, 1-75.
- Bigda R.J.** (1995) Consider Fenton's chemistry for wastewater treatment, *Chemical Engineering Progressing* **91**, 62-66.
- Boye B., Dieng M.M., Brillas E.** (2003) Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, *J. Electroanal. Chem.* **557**, 135–146.
- Broadbent A.D.** (2001) *Basic Principles of Textile Coloration*, Society of Dyers and Colourists, Bradford, England.
- Bruggeman P., Leys C.** (2009) Non-thermal plasmas in and in contact with liquids, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 053001 (28 pp.).
- Bubnov A.G.E., Burova Yu., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Kim J.-K., Choi H.-S.** (2006) Plasma-catalytic decomposition of phenols in atmospheric pressure dielectric barrier discharge, *Plasma Chem. Plasma Process.* **26**, 19–30.
- Burlica R., Kirkpatrick M.J., Finney W.C., Clark R.J., Locke B.R.** (2004) Organic dye removal from aqueous solution by glidarc discharges, *J. Electroanal. Chem.* **62**, 309-321.

C

- Camel V., Bermond A.** (1998) The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, *Wat. Res.* **32** (11), 3208-3222.
- Chang J.S., Lawless P.A., Yamamoto J.** (1991), *Corona Discharge Processes*, IEEE Trans. Plasma Sci. **19**, 1152-1166.
- Chen K.** (2006) *Analysis of Reactive Dye Mixtures - Characterization of products from bis-dichlorotriazine dye synthesis*, M.Sc., North Carolina State University, Raleigh, USA.
- Colour Index** (2001), 3th Ed. vol. 1-5, The Society of Dyers and Colourists, American Association of Textile Chemists and Colourists, Bradford.
- Cooper W.J., Curry R.D., O'Shea K.** (eds.) (1998) *Environmental Applications of Ionizing Radiation*, Wiley, New York.

D

- Dojčinović B.P., Roglić G.M., Obradović B.M., Kuraica M.M., Kostić M.M., Nešić J., Manojlović D.D.** (2011) Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge, *Journal of Hazardous Materials* **192**, 763–771.
- Dojčinović B.P., Manojlović D., Roglić G.M., Obradović B.M., Kuraica M.M., Purić J.** (2008) Plasma assisted degradation of phenol solutions, *Vacuum* **83**, 234–237.
- Droste R.L.** (1997) *Theory and practise of water and wastewater treatment*, J. Willey & Sons, New York, 219-234.
- Dvořák P.** (1999) Acute toxicity test on brine shrimp (*Artemia salina*), Laboratory work no. 6, Laboratory of Ecotoxicology and LCA, Department of Environmental Chemistry, ICT Prague, 1-5.

E

- Eisenberg G.M.** (1943) Colorimetric determination of hydrogen peroxide, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **15** 327–328.
- Eliasson B., Egli W., Kogelschatz U.** (1994) *Pure Appl. Chem.* **66** 1275.
- EPA** (1999) *National Recommended Water Quality Criteria*, U.S. EPA, National Center for Environmental Publications and Information, 11029 Kenwood Road, Cincinnati, Ohio; the publication is also available via Internet (pdf format) at <http://www.epa.gov/ost>.
- Evans F.L.** ed., (1972) "Ozone in water and wastewater treatment", Ann Arbor Science

F

- Feng J., Zheng Z., Sun Y., Luan J., Wang Z., Wang L., Feng J.** (2008) Degradation of diuron in aqueous solution by dielectric barrier discharge, *Journal of Hazardous Materials* **154**, 1081–1089.
- Fernandez J., Bandara J., Lopez A., Buffat Ph., Kiwi J.** (1999) Photo-assisted Fenton degradation of non-biodegradable azo dye (Orange II) in Fe-free solutions mediated by cation transfer membranes, *Langmuir* **15**, 185–192.

- Fernández C., Soledad Larrechi M., Pilar Callao M.** (2010), An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents, *Trends in Analytical Chemistry* **29** (10), 1202-1211.
- Freeman H.M., Harris E.F.** (eds.) (1995) *Hazardous Waste Remediation, Innovative Treatment Technologies*, Technomic Publishing, Lancaster, Basel.
- Fridman A.** (2008) *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, New York, USA
- Fridman A., Chirokov A., Gutsol A.** (2005) Non-thermal atmospheric pressure discharges, *J Phys D: Appl Phys* **38**, R1-R24.
- Fu Y., Viraraghavan T.** (2001) Fungal decolorization of dye wastewaters: a review, *Bioresource Technology* **79**, 251-262.

G

- Getoff N.** (1993) Purification of Drinking Water by Irradiation. A Review, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)* **105** (6), 373–391.
- Ghezzar M. R., Abdelmalek F., Belhadj M., Benderdouche N., Addou A.** (2007) Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂, *Appl. Catal., B* **72**, 304-313.
- Gibbs G., Tobin J.M., Guibal E.** (2004) Influence of chitosan preprotonation on Reactive Black 5 sorption isotherms and kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.* **43** 1–11.
- Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H.** (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet irradiation, *Ozone Science and Engineering* **9**, 335–352.
- Gözmen B., Kayana B., Gizir A.M., Hesenov A.** (2009) Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods, *J. Hazard. Mater.* **168**, 129–136.
- Gogate P.R., Pandit A.B.** (2004a) A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, *Advances in Environmental Research* **8**, 501-551.
- Gogate P.R., Pandit A.B.** (2004b) A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods, *Advances in Environmental Research* **8**, 553-597.

- Grabowski L.R., van Veldhuizen E.M., Pemen A.J.M., Rutgers W.R.** (2006) Corona above water reactor for systematic study of aqueous phenol degradation, *Plasma Chem. Plasma Process.* **26**, 3–17.
- Grabowski L.R., van Veldhuizen E.M., Pemen A.J.M., Rutgers W.R.** (2007) Breakdown of methylene blue and methyl orange by pulsed corona discharge, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 226-232.
- Greenberg A.E., Rhodes Trussell R., Clesceri L.C.** (1985) Method 419, in: M.A.H. Franson (Ed.), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 16th ed., APHA & AWWA & WPCF, Washington, pp. 404–406.
- Greenberg A.E., Rhodes Trussell R., Clesceri L.C.** (1985) Method 508A, in: R.M. Stewart (Ed.), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 16th ed., APHA & AWWA & WPCF, Washington, pp. 533–535.
- Greenberg A.E., Clesceri L.C., Rice E.W., Greenberg A.E.** (1998) Method: 4500-Cl G. DPD Colorimetric Method, in: R.B. Baird, (Ed.), *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th ed., APHA & AWWA & WPCF, Washington, pp. 4-67-68.
- Grymonpre D.R., Finney W.C., Clark R.J. Locke B.R.** (2004) Hybrid gas-liquid electrical discharge reactors for organic compound degradation, *Industrial and Engineering Chemistry Research* **43**, 1975-1989.
- Grymonpre D., Finney W.C., Locke B.R.** (1999) Aqueous-Phase Pulsed Streamer Corona Reactor using Suspended Activated Carbon Particles for Phenol Oxidation: Model-Data Comparison, *Chem. Eng. Sci.* **54**, 3095-3105.
- Grymonpre D. R., Sharma A.K., Finney W.C., Locke B.R.** (2001) The Role of Fenton's Reaction in Liquid Phase Pulsed Corona Reactors, *Chem. Eng. J.* **82**, 189-207.

H

- Hao X.L., Zhou M.H., Lei L.C.** (2007) Non-Thermal Plasma Induced Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol in Water, *J. Hazard Mater.* **141**, 475-482.
- He Z., Song S., Zhou H., Ying H., Chen J.** (2007) C.I. Reactive Black 5 decolorization by combined sonolysis and ozonation, *Ultrasonics Sonochemistry* **14**, 298–304.
- Hesse S., Kleiser G., Frimmel F.H.** (1999) Characterization of Refractory Organic Substances (ROS) in Water Treatment, *Water Sci. Technol.* **40** (9) 1–7.

- Hoeben W.F.L.M., van Veldhuizen E.M., Rutgers W.R., Kroesen G.M.W.** (1999) Gas phase corona discharges for oxidation of phenol in an aqueous solution, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **32**, L133–L137.
- Hoeben W. F. L. M., van Veldhuizen E. M., Rutgers W. R., Cramers C. A. M. G., Kroesen G. M. W.** (2000) The degradation of aqueous phenol solutions by pulsed positive corona discharges *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 361-369.
- Hofmann J., Tauchnitz H., Vanselow H.** (2000) Catalytic Oxidation – A New Method for the Degradation of Pollutants in Wastewater, *Chem. Eng. Technol.* **23** (2), 125–127.
- Hua I., Hoffmann M.R.** (1997) Optimization of Ultrasonic Irradiation as an Advanced Oxidation Technology, *Environ. Sci. Technol.* **31** (8), 2237–2243.
- Hunger K.** (2003) *Industrial Dyes - Chemistry, properties, applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany

I

- Ince N.H., Tezcanli G., Belen R.K., Apikyan I.G.** (2001) Review: Ultrasound as a Catalyzer of Aqueous Reaction Systems: the State of the Art and Environmental Applications, *Appl. Catal. B: Environ.* **29**, 167–176.

J

- Jonah C.D., Rao B.S.M.** (eds.) (2001) *Radiation Chemistry, Present Status and Future Trends*, Elsevier, Amsterdam.

K

- Kemer F.N.** (2005) *Nalkov priručnik za vodu*, Hemijska kompanija Nalko, prevod: I. Begović i D. Vidić, drugo izdanje, Građevinska knjiga, Novi Sad
- Knight J.A.** (1998) Free Radicals: Their History and Current Status in Aging and Disease, *Ann. Clin. Lab. Sci.* **28** (6), 331–346.
- Kogelschatz U.** (2003) Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **23**(1), Invited Review, pp46.
- Kogelschatz U.** (2004) Atmospheric-pressure plasma technology, *Plasma Phys. Control. Fusion* **46**, B63–B75.

-
- Kuraica M.M., Obradović B.M., Manojlović D., Ostojić D.R., Purić J.** (2004) Ozonized water generator based on coaxial dielectric-barrier-discharge in air, *Vacuum* **73**, 705–708.
- Kusic H., Koprivanac N., Locke B.R.** (2005) Decomposition of Phenol by Hybrid Gas-Liquid Electrical Discharge Reactors with Zeolite Catalysts, *J. Hazard. Mater.* **125**, 190-200.
- Kusic H., Koprivanac N. and Selanec I.** (2006) Fe-exchanged Zeolite as the Effective Heterogeneous Fenton-type Catalyst for the Organic Pollutant Minimization: UV Irradiation Assistance, *Chemosphere* **65**, 65-73.

L

- Langmuir I.** (1929) The Interaction of Electron and Positive Ion Space Charges in Cathode Sheaths, *Phys. Rev.* **33**, 954-989.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M.** (1993) Photochemical processes for water-treatment, *Chem. Rev.* **93** (2) 671–698.
- Legube B., Karpel Vel Leitner N.** (1999) Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment, *Catalysis Today* **53**, 61–72.
- Liang C., Wang Z.-S., Bruell C.J.** (2007) Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures, *Chemosphere* **66**, 106–113.
- Liu W., Andrews S.A., Stefan M.I., Bolton J.R.** (2001) Optimal Methods for Quenching H₂O₂ Residuals Prior to UFC Testing, *Conference Proceedings of the First International Congress on Ultraviolet Technologies, International Ultraviolet Assoc. (IUVA)*, June 14–16, Washington.
- Lodha B., Chaudhari S.** (2007) Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions, *J. Hazard. Mater.* **148**, 459–466.
- Lowke, J.J., Morrow, R.** (1995) Theoretical analysis of removal of oxides of sulphur and nitrogen in pulsed operation of electrostatic precipitators. *IEEE T. Plasma Sci.* **23**, 661–671.
- Lukes P.** (2001) Water treatment by pulsed streamer corona discharge, *PhD Dissertation* Institute of Plasma Physics, ASCR
- Lukes P., Clupek M., Babicky V., Sunka P.** (2008) Ultraviolet radiation from the pulsed corona discharge in water, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17**, 1–11.

Lukes P., Clupek M., Sunka P., Peterka F., Sano T., Negishi N., Matsuzawa S., Takeuchi K. (2005) Degradation of Phenol by Underwater Pulsed Corona Discharge in Combination with TiO₂, *Res. Chem. Intermed.* **31**, 285-294.

M

Magureanu M., Mandache N. B., Parvulescu V. I. (2007) Degradation of organic dyes in water by electrical discharges, *Plasma Chem. Plasma Process.* **27**, 589-598.

Magureanu M., Piroi D., Mandache N.B., Parvulescu V. (2008) Decomposition of methylene blue in water using a dielectric barrier discharge: optimization of the operating parameters, *J. Appl. Phys.* **104**, 103306–103307.

Magureanu M., Piroi D., Mandache N.B., David V., Medvedovici A., Parvulescu V.I. (2010) Degradation of pharmaceutical compound pentoxifylline in water by non-thermal plasma treatment, *Water Res.* **44**, 3445–3453.

Malik M.A. (2003) Synergistic Effect of Plasmacatalyst and Ozone in a Pulsed Corona Discharge Reactor on the Decomposition of Organic Pollutants in Water, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, S26-S32.

Malik M.A., Ghaffar A., Malik S.A. (2001) Water purification by electrical discharges, *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, 82–91.

Malik M. A., Rehman U., Ghaffar A., Ahmed K. (2002) Synergistic effect of pulsed corona discharges and ozonation on decolourization of methylene blue in water, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**, 236-240.

Manojlović D., Popara A., Dojčinović B.P., Nikolić A., Obradović B.M., Kuraica M.M., Purić J. (2008) Comparison of two methods for removal of arsenic from potable water, *Vacuum* **83** (1) 142–145.

Manojlović D., Ostojić D.R., Obradović B.M., Kuraica M.M., Krsmanović V.D., Purić J. (2007) Removal of phenol and chlorophenols from water by new ozone generator, *Desalination* **213**, 116-122.

Martínez-Huitle C.A., Brillas E. (2009) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Applied Catalysis B: Environmental* **87**, 105–145.

Merouani D.R., Abdelmalek F., Taleb F., Martel M., Semmoud A., Addou A. (2011) Plasma treatment by gliding arc discharge of dyes/salt mixtures in the presence of inorganic salts, *Arabian Journal of Chemistry*, doi:

10.1016/j.arabjc.2011.01.034

- Metcalf J.S., Linday J., Beattie K.A., Birmingham S., Saker M.L., Törökné A.K., Codd G.A.** (2002) Toxicity of cylindrospermopsin to the brine shrimp *Artemia salina*: comparisons with protein synthesis inhibitors and microcystins, *Toxicon* **40**, 1115–1121.
- Minisci F., Citterio A., Giordano C.** (1983) Electron-transfer processes: peroxydisulfate, a useful and versatile reagent in organic chemistry, *Acc. Chem. Res.* **16**, 27–32.
- Mok, Y.S., Ham, S.W., Nam, I.S.** (1998) Mathematical analysis of positive pulsed corona discharge process employed for removal of nitrogen oxides. *IEEE T. Plasma Sci.* **26**, 1566–1574.
- Mok Y. S., Ahn H. T., Kim J. T.** (2007) Treatment of Dyeing Wastewater by Using Positive Pulsed Corona Discharge to Water Surface, *Plasma Sources Sci. Technol.* **9**, 71-75.
- Mok Y.S., Jo J.O., Whitehead J.C.** (2008) Degradation of an azo dye Orange II using a gas phase dielectric barrier discharge reactor submerged in water, *Chem. Eng. J.* **142**, 56–64.
- Moreau M., Orange N., Feuilloy M.G.J.** (2008) Non-thermal plasma technologies: New tools for bio-decontamination, *Biotechnology Advances* **26**, 610–617.
- Muruganandham M., Swaminathan M.** (2006) Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂–UV process, *Dyes Pigments* **68**, 133–142.
- Muthukumar M., Selvakumar N.** (2004) Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation. *Dyes and Pigments* **62**, 221–228.

N

- Neyens E., Baeyens J.** (2003) A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* **98** (1-3) 33–50.
- Nikolić I., Antonijević M.M.** (2006) Primena ozona u postupku prečišćavanja voda, *Stručni rad, Zaštita materijala* **47** (1), 36-58.
- Núñez L., García-Hortal J.A., Torrades F.** (2007) Study of kinetic parameters related to the decolourization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes, *Dyes Pigm.* **75**, 647-652.

O

- Obradović B.M., Sretenović G.B., Kuraica M.M.** (2011) A dual-use of DBD plasma for simultaneous NO_x and SO₂ removal from coal-combustion flue gas, *Journal of Hazardous Materials* **185**, 1280–1286.
- Oda T., Yamashita Y., Takezawa K., Ono R.** (2006) Oxygen atom behavior in the non-thermal plasma, *Thin Solid Films* **506–507**, 669 – 673.
- Oppenländer T.** (2003) *Photochemical Purification of Water and Air*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

P

- Pearce C.I., Lloyd J.R., Guthrie J.T.** (2003) *Dyes Pigments* **58**, 179-196.
- Park J. Y., Kostyuk P. V., Han S. B., Kim J. S., Vu C. N., Lee, H. W.** (2006) Study on optical emission analysis of AC air–water discharges under He, Ar and N₂ environments, *J. Phys. D* **39**, 3805-3813.
- Pera-Titus M., Garcia-Molina V., Baños M.A., Gimenez J., Esplugas S.** (2004) Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes, *Applied Catalysis B:Environmental* **47**, 219-256.
- Peyton G.R.** (1993) The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers, *Mar. Chem.* **41**, 91–103.
- Pignatello J.J.** (1992) Dark and photoassisted Fe³⁺ catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 944–951.
- Pignatello J.J., Oliveros E., Mackay A.** (2006) Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **36**, 1–84.

Q**R**

- Rauf M.A., Salman Ashraf S.** (2009) Radiation induced degradation of dyes—an overview, *J. Hazard. Mater.* **166**, 6–16.

- Richardson S.D.** (1998) Drinking Water Disinfection By-products, in: Meyers R A (ed.) The Encyclopedia of Environmental Analysis & Remediation, Vol. 3, John Wiley & Sons, New York.
- Rice R.G, Netzer A.** Handbook of ozone technology and applications (volume one). Ann Arbor Science Publishers, Inc.
- Riga A., Soutsas K., Ntampegliotis K., Karayannis V., Papapolymerou G.** (2007) Effect of system parameters and effect of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes, *Desalination* **211**, 72–86.
- Rott U., Minke R.** (1999) Overview of Wastewater Treatment and Recycling in the Textile Processing Industry, *Wat. Sci. Technol.* **40** (1), 137–144.
- Ruo-bing Z., Yan W., Guofeng L.** (2005) Enhancement of the plasma chemistry process in a three-phase discharge reactor, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 308-313.

S

- Saquib M., Abu Tariq M., Haque M.M., Muneer M.** (2008) Photocatalytic degradation of disperse blue 1 using UV/TiO₂/H₂O₂ process, *J. Environ. Manage.* **88**, 300–306.
- Sauer T.P., Casaril L., Oberziner A.L.B., José H.J., Muniz Moreira R.F.P.** (2006) Advanced oxidation processes applied to tannery wastewater containing Direct Black 38 - elimination and degradation kinetics, *J. Hazard. Mater.* **B135**, 274–279.
- Schmieder H., Abeln J.** (1999) Supercritical Water Oxidation: State of the Art, *Chem. Eng. Technol.* **22** (11), 903–908.
- Siemens W.** (1857), Poggendorff's *Anno. Phys. Chem.*, vol. 102, p. 66.
- Silva A.C., Pic J.S., Sant'Anna Jr. G.L., Dezotti M.** (2009) Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media, *Journal of Hazardous Materials* **169**, 965–971.
- Sökmen M., Özkan A.** (2002) Decolourising textile wastewater with modified titania: the effects of inorganic anions on the photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **147**, 77–81.

-
- Song S., Xu L., He Z., Chen J., Xiao X., Yan B.** (2007) Mechanism of the photocatalytic degradation of C.I. Reactive Black 5 at pH 12.0 using SrTiO₃/CeO₂ as the catalyst, *Environ. Sci. Technol.* **41** 5846–5853.
- Sonntag C. von** (1987) Disinfection with UV-Radiation, in: Stucki S (ed.) *Process Technologies for Water Treatment*, Plenum Press, New York.
- Sun B., Sato M., Clements S.J.** (1997) Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water, *J. Electrostat.* **39**, 189–202.

T

- Tai C., Feng Penga J., Fu Liu J., Bin Jiang G., Zou H.** (2004) Determination of hydroxyl radicals in advanced oxidation process with dimethyl sulfoxide trapping and liquid chromatography, *Analytica Chimica Acta* **527**, 73-80.
- Tang W.Z.** (2004) *Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes*, CRC Press LLC, Boca Raton London New York Washington, D.C.
- Tarr M.A.** (2003) *Chemical Degradation Methods for Wastes and Pollutants-Environmental and Industrial Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, U.S.A.

U

- Ullmann's** (1996) *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed., VCH, Weinheim.

V

- vanLoon G.W., Duffy S.J.** (2000) *Environmental Chemistry*, University Press, Oxford.
- Vanýsek P.** (2002) Standard reduction potentials, in: David R. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 82th ed., CRC Press, Ohio.
- Vinodgopal K., Kamat P.** (1999) Hydroxyl radical mediated oxidation: a common pathway in the catalytic, radiolytic, and sonolytic degradation of textile dyes, in: J. Cooper, R.D. Curry, K.E. O'Shea (Eds.), *Environmental Applications of Ionizing Radiation*, Wiley, New York, pp. 587–599.
- Vitorović D.** (1973) *Hemijska tehnologija, Budućnost*, Beograd, 91-110.
- Vogel F., Harf J., Hug A., Rohr von P.R.** (2000) The Mean Oxidation Number of Carbon (MOC)-A Useful Concept for Describing Oxidation Processes, *Wat. Res.* **34** (10), 2689–2702.

Vujevic D., Koprivanac N., Bozic A.L., Locke B.R. (2004) The Removal of Direct Orange 39 by Pulsed Corona Discharge From Model Wastewater, *Environ. Technol.* **25**, 791-800.

W

Wang Z., Xu D., Chen Y., Hao C., Zhang X. (2008) Plasma decoloration of dye using dielectric barrier discharges with earthed spraying water electrodes, *J. Electrostat.* **66**, 476–481.

Walling C. (1975) Fenton's reagent revisited, *Acc. Chem. Res.* **8**,125–131.

Win Y.Y., Kumke M.U., Specht C.H., Schindelin A.J., Kolliopoulos G., Ohlenbusch G., Kleiser G., Hesse S., Frimmel F.H. (2000) Influence of Dissolved Organic Matter (DOM) on subsequent Water Treatment Processes, *Wat. Res.* **34** (7), 2098–2104.

www.caslab.com/EPA-Methods/PDF/EPA-Method-3521.pdf.

www.lenntech.com/library/ozone/toxicology/ozone-toxicology.htm

www.lenntech.com/ozone-and-humans.htm

X

Xu X. (2001) Dielectric barrier discharge - properties and applications, *Thin Solid Films* **390**, 237-242.

Xue J., Chen L., Wang H. (2008) Degradation mechanism of Alizarin Red in hybrid gas–liquid phase dielectric barrier discharge plasmas: Experimental and theoretical examination, *Chem. Eng. J.* **138**, 120-127.

Y

Z

Zhang Y., Zhou M., Hao X., Lei L. (2007) Degradation mechanisms of 4-chlorophenol in a novel gas–liquid hybrid discharge reactor by pulsed high voltage system with oxygen or nitrogen bubbling, *Chemosphere* **67** 702–711.

Zhang J., Zheng Z., Zhang Y., Feng J., Li J. (2008) Low-temperature plasma-induced degradation of aqueous 2,4-dinitrophenol, *J. Hazard. Mater.* **154**, 506–512.

Zollinger H. (1991) *Color Chemistry: Syntheses, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*”, 2nd Edition, VCH.

Zuo Y.G., Holgné J. (1992) Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 1014–1022.

7. PRILOZI

PRILOG I

Reaktivne boje Drimarene K za pamuk (bojenje na hladno, 60 °C)



Boje koje su korišćene u radu:

Drimarene Gold Yellow K-2R (C.I. Reactive Yellow 125)

Drimaren Black K-3B (C.I. Reactive Black 5)

Reaktivne boje Drimarene X za pamuk (bojenje na toplo, 90-95 °C)



Boje koje su korišćene u radu:

Drimaren blue X-3LR (C.I. Reactive Blue 52)

Drimarene Green X 2BL (C.I. Reactive Green 15)

PRILOG II

Reagensi za spektrofotometrijsko određivanje NO_2^- i NO_3^-

Sulfanilna kiselina:

0,60 g sulfanilne kiseline + 20 mL glacijalne sirćetne kiseline i dopuniti bidestilovanom vodom do 100 ml

α -Naftilamin:

0,60 g α -naftilamina + 20 mL glacijalne sirćetne kiseline i dopuniti bidestilovanom vodom do 100 mL. Čuvati na hladnom mestu i zaštićenom od svetlosti. Stabilan je do mesec dana.

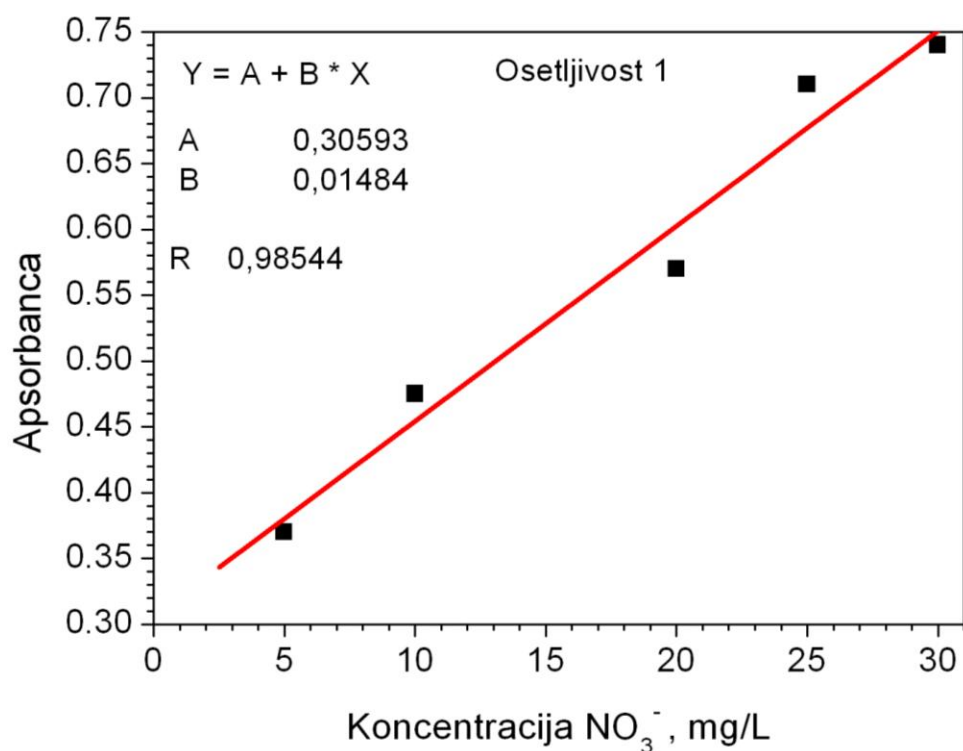
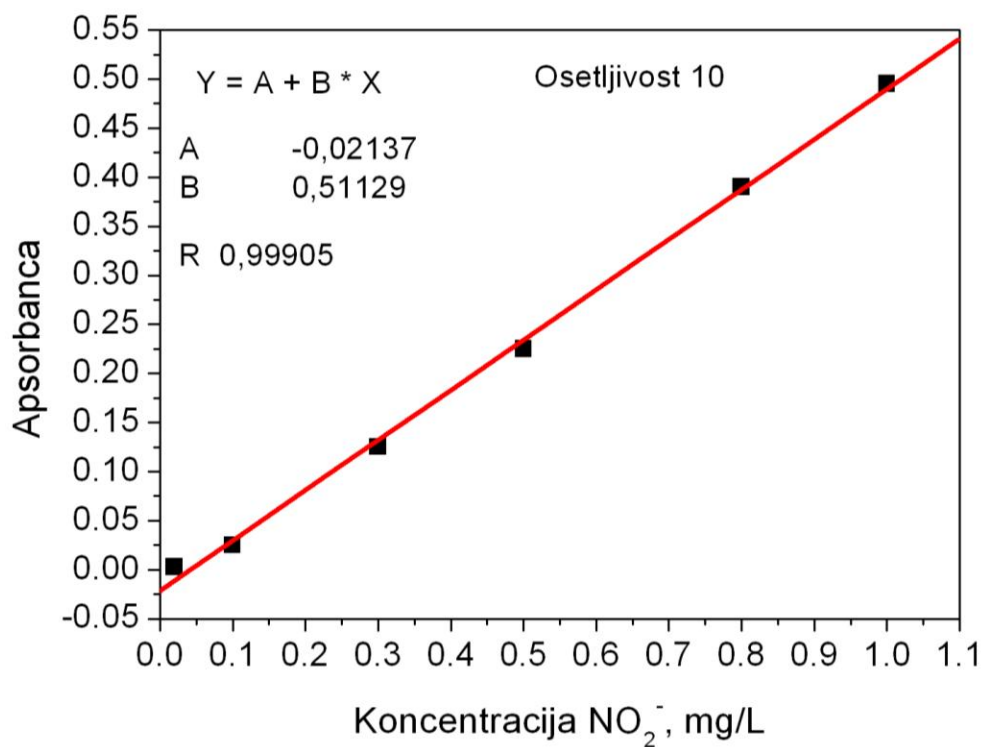
Brucin-sulfanilni reagens:

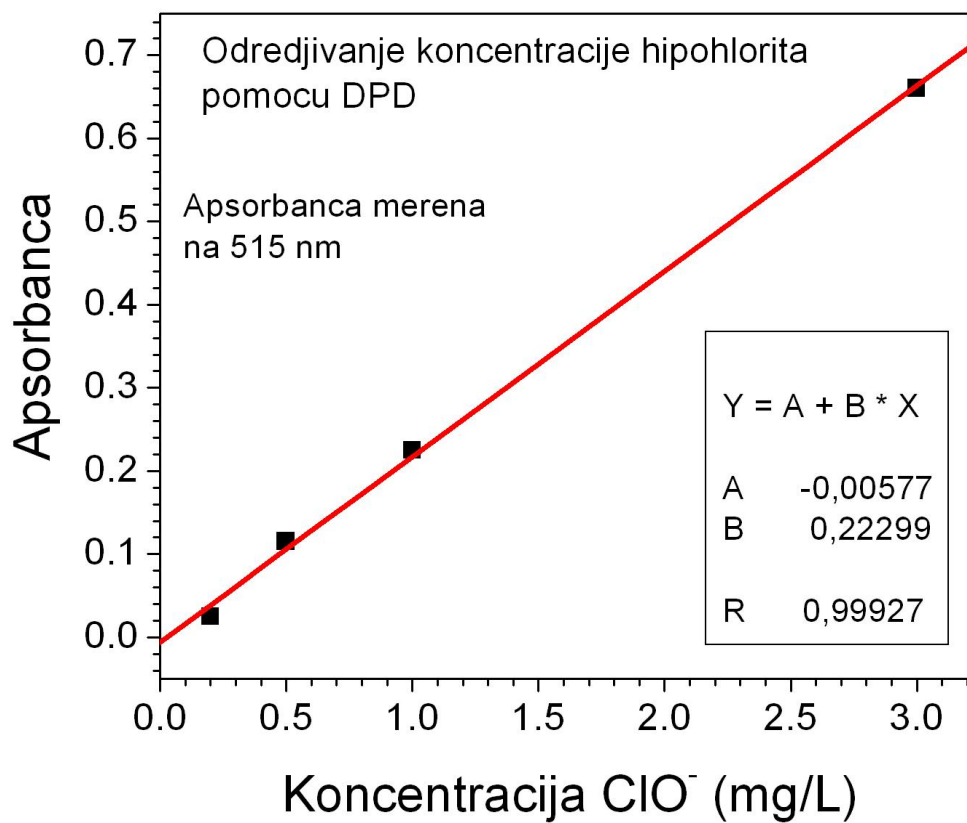
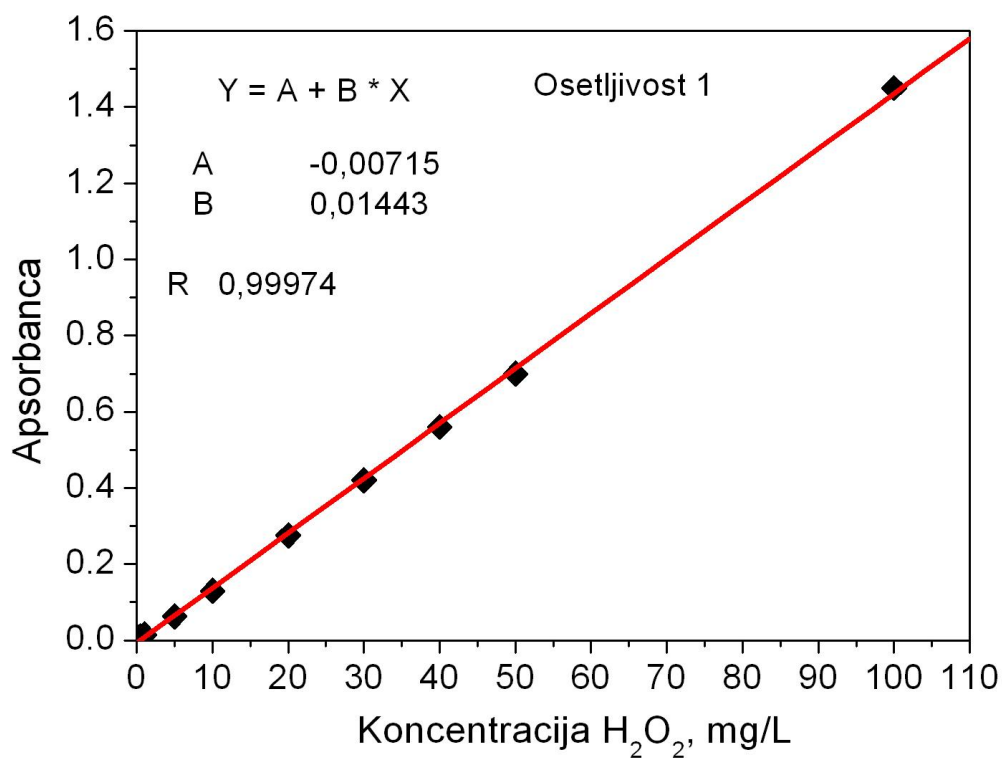
1,00 g brucin-sulfata + 0,10 g sulfanilne kiseline + 70 mL redestilovane vode + 3 mL koncentrovane HCl i dopuniti bidestilovanom vodom do 100 mL.

Acetatni pufer:

250 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ rastvoriti u 150 mL vode + 700 mL glacijalne sirćetne kiseline i dopuniti do 1000 mL bidestilovanom vodom.

PRILOG III

Kalibracione krive za spektrofotometrijsko određivanje
 NO_2^- , NO_3^- , H_2O_2 i ClO^- 



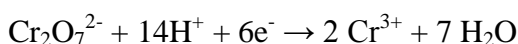
PRILOG IV

Određivanje hemijske potrošnje kiseonika (HPK)

Princip metode

Većina organskih jedinjenja se oksiduju u jako kiselom rastvoru $K_2Cr_2O_7$, na temperaturi ključanja. Dihromat se dodaje u višku, poznate zapremine, a neutrošen deo se odredi titracijom sa standardnim rastvorom gvožđe(II)-amonijum-sulfata $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$. Titracija se izvodi uz indikator feroin, koji daje intenzivno crvenu boju sa Fe^{2+} jonima. Stoga, zelena boja rastvora, koja potiče od Cr^{3+} jona u završnoj tački titracije prelazi u intenzivno crvenu. Iz utrošene količine dihromata izračunava se ekvivalent utrošenog kiseonika.

Dihromat se redukuje po sledećoj jednačini:



Može se zaključiti da je svaki $Cr_2O_7^{2-}$ jon po oksidacionoj sposobnosti ekvivalentan sa tri atoma kiseonika, pošto svaki atom kiseonika prima dva elektrona kada deluje kao oksidaciono sredstvo.

Napomena

Najbolji rezultati se postižu u prisustvu Ag_2SO_4 kao katalizatora.

Smetnje

Smetnje pri određivanju HPK do kojih dolazi usled oksidacije hlorida, mogu se izbeći dodatkom $HgSO_4$ pri čemu se Cl^- joni vezuju u rastvorljiv, slabo rastvoran kompleks.

Da bi se otklonile eventualne smetnje usled veće količine NO_2^- jona, dodaje se sulfaminska kiselina, koja prevodi NO_2^- u nereaktivni N_2 . Ona ne učestvuje u HPK.

Niz neorganskih supstanci (npr. H_2S , Fe^{2+} , SO_3^{2-} itd.) su takođe smetnja, jer troše dihromat, pa je potrošnja dihromata merilo organskih i neorganskih supstanci. Potrebno je izvesti odgovarajuće postupke za njihovo uklanjanje iz vode pre izvođenja HPK. Aeracijom se uklanja Fe^{2+} , jer se pri tom oksiduje do Fe^{3+} . U takvim uslovima H_2S se brzo oksiduje, a delimično izlazi kao gas. To važi i za SO_2 (tj. H_2SO_3).

Izračunavanje HPK:

$$(\text{HPK}) \text{ mg } O_2/\text{dm}^3 = (V_{sp} - V) \times M \times 8000 / \text{cm}^3 \text{ uzorka}$$

Gde je:

V_{sp} – zapremina rastvora $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$ utrošena za titraciju slepe probe, cm^3

V – zapremina rastvora $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2]$ utrošena za titraciju uzorka, cm^3

M – molaritet $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$
 8000 – težina miliekvivalenta kiseonika x 1000 mL/L.

Hemikalije:

Std. rastvor $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0.24 N
 Std. rastvor $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$, 0,24 M
 HgSO_4 , p.a. čistoće
 Ag_2SO_4 , p.a. čistoće
 Indikator feroin
 cc H_2SO_4

Postupak:

U erlenmajer (balon) sa brušenim grlom, zapremine 250 cm^3 doda se pipetom 20 cm^3 uzorka vode, zatim 10 cm^3 rastvora $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i 0.4 g HgSO_4 . Poželjno je u rastvor dodati 2-3 staklene kuglice zbog sprečavanja prskanja tečnosti.

Pošto je balon povezan sa povratnim hladnjakom, sipa se postepeno kroz hladnjak 30 cm^3 H_2SO_4 , u kojoj je rastvoren Ag_2SO_4 (oko 0,5 g). Rastvor se zagreva oko 2h pri čemu treba lagano da ključa. Pošto se rastvor ohladi hladnjak se ispere sa 100 cm^3 destilovane vode i skine, a u erlenmajer se dodaju 2-3 kapi indikatora feroina i višak $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ odredi titracijom standardnim rastvorom $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$.

Završetak titracije se poznaje po promeni boje iz plavo-zelene u crvenu. Na isti način se ponovi postupak i za slepu probu, samo što se umesto uzorka doda 20 cm^3 destilovane vode.

Priprema reagensa:

Priprema standardnog rastvora $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $c = 0,24 \text{ M}$
 Rastvori se 11,7680 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, sušenog najmanje 2 h na $105 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, u destilovanoj vodi, u mernom sudu od 1000 cm^3 . Dopuni se destilovanom vodom do crte i promućka.

Napomena:

Ovaj rastvor se koristi pri analizi voda, kod kojih je HPK veća od $50 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Priprema volumetrijskog rastvora $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $c = 0,024 \text{ M}$
 Otpipetira se 100 cm^3 osnovnog rastvora $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ u merni sud od 1000 cm^3 . Dopuni destilovanom vodom do crte i promućka.

Napomena:

Ovaj rastvor se koristi pri analizi voda, kod kojih je HPK manja od $50 \text{ mg O}_2/\text{dm}^3$.

Priprema rastvora Ag_2SO_4

Rastvori se 6.0 g Ag_2SO_4 kristalnog sprášenog u 600 cm^3 cc H_2SO_4 .

Napomena:

Za rastvaranje Ag_2SO_4 su potrebna 1-2 dana.

Priprema ferroina:

Rastvoriti 1,485 g 1,10-fenantrolin monohidrata i 0,695 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ u destilovanoj vodi i razblažiti do 100 cm^3 .

Priprema standardnog rastvora $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$, $c = 0,24 \text{ M}$

Rastvori se oko 94,2 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ u 500 cm^3 destilovane vode, doda 20 cm^3 cc H_2SO_4 , rastvor ohladiti pa razblažiti, u normalni sud od 1000 cm^3 .

Dobijeni rastvor $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ se standardizuje na opisan način:

Odmeriti 10 cm^3 std. rastvora $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, razblažiti do 100 cm^3 destilovanom vodom. Zatim dodati 30 cm^3 cc H_2SO_4 , rastvor se ohladi, dodaju se 2-3 kapi indikatora ferroina i titruje odgovarajućim rastvorom $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$.

Završetak titracije se prepoznaje po promeni boje iz zelene u crvenu.

Izračunavanje koncentracije $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$:

$$C(\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2) = V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot c (1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) / V \text{ Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$$

gde je:

$V \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – zapremina std. rastvora $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (cm^3)

$V \text{ Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ – zapremina rastvora $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ utrošena za titraciju uzorka (cm^3)

$C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ – koncentracija std. rastvora $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (mol/ dm^3)

Napomena:

Ovaj rastvor se koristi pri analizi voda kod kojih je HPK veća od $50 \text{ mg O}_2/ \text{dm}^3$.

Priprema volumetrijskog rastvora $[\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2]$, $c = 0.024 \text{ M}$

Otpipetira se 100 cm^3 osnovnog rastvora $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ u normalni sud od 1000 cm^3 . Dopuni destilovanom vodom do crte i promućka.

Napomena:

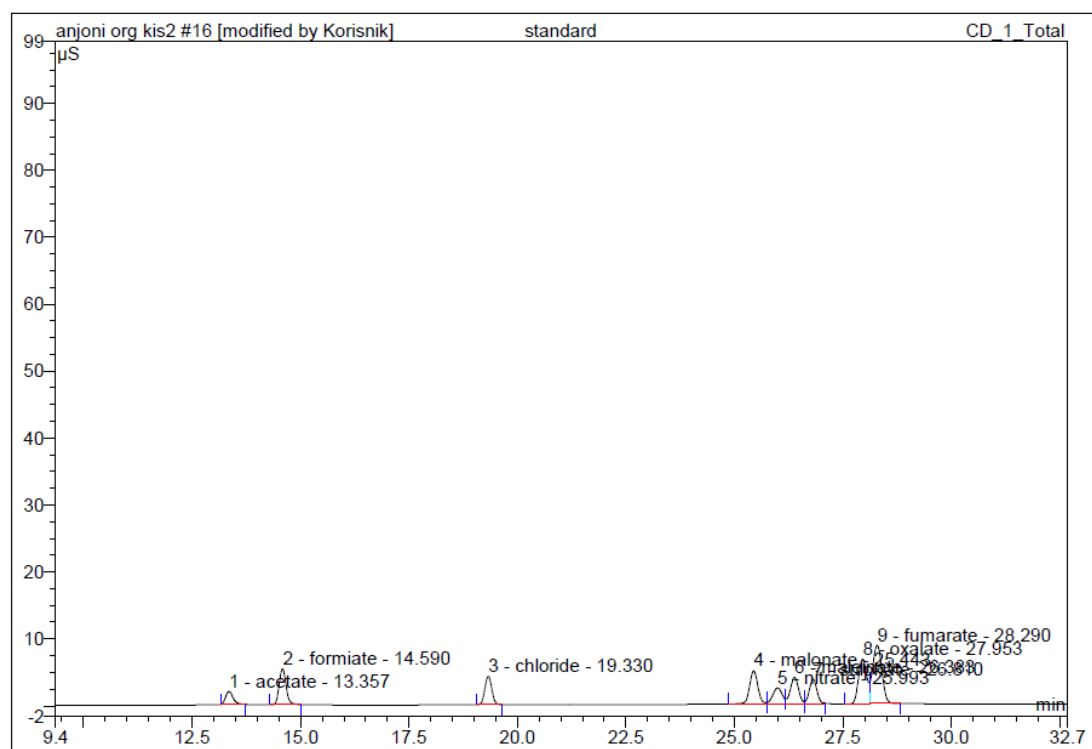
Ovaj rastvor se koristi pri analizi voda kod kojih je HPK manja od $50 \text{ mg O}_2/ \text{dm}^3$.

PRILOG V

Jonska hromatografija

1) Hromatogram standardnog rastvora organskih i neorganskih anjona

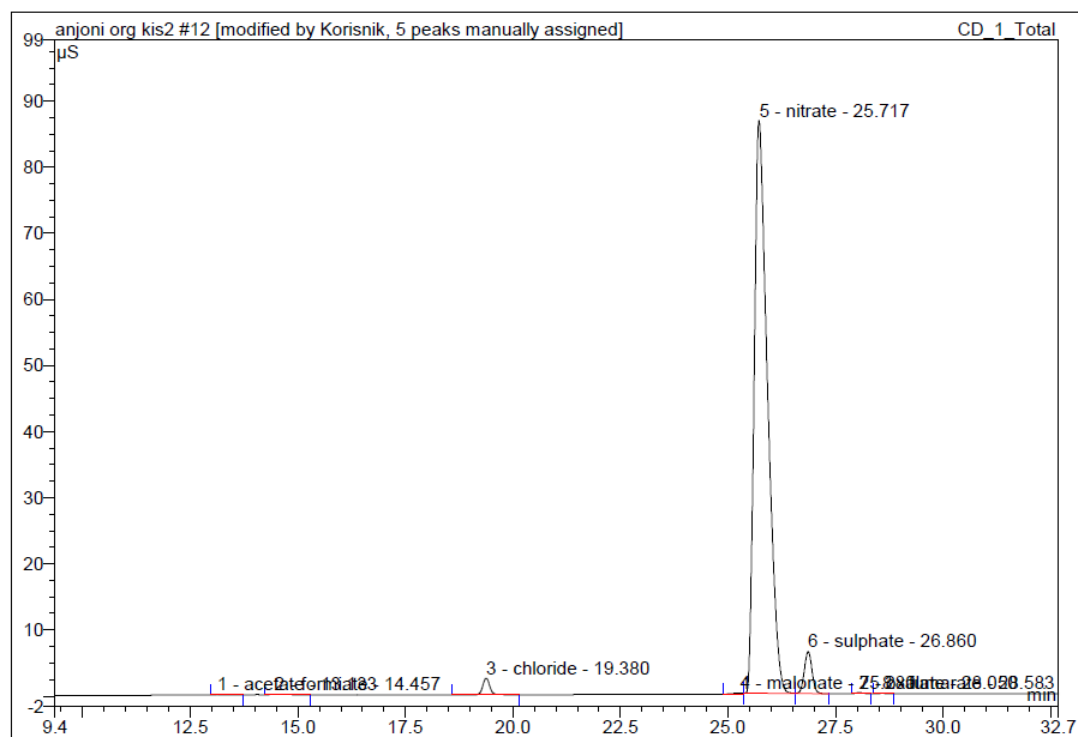
16 standard			
Sample Name:	standard	Injection Volume:	10.0
Vial Number:	62	Channel:	CD_1_Total
Sample Type:	standard	Wavelength:	n.a.
Control Program:	anjoni gradijent2	Bandwidth:	n.a.
Quantif. Method:	anjoni org kis	Dilution Factor:	1.0000
Recording Time:	13-4-11 15:15	Sample Weight:	1.0000
Run Time (min):	55.00	Sample Amount:	1.0000



No.	Ret.Time min	Peak Name	Height µS	Area µS*min	Rel.Area %	Amount	Type
1	13.36	acetate	1.894	0.372	4.05	20.000	BMB*
2	14.59	formiate	5.353	0.987	10.75	10.000	BMB*
3	19.33	chloride	4.236	0.782	8.51	4.800	BMB*
4	25.44	malonate	4.969	1.108	12.06	20.000	BM *
5	25.99	nitrate	2.433	0.620	6.75	14.180	M *
6	26.38	maleinate	3.989	0.877	9.54	20.000	M *
7	26.81	sulphate	3.697	0.764	8.31	12.500	M *
8	27.95	oxalate	6.648	1.495	16.28	6.500	M *
9	28.29	fumarate	8.714	2.182	23.75	20.000	MB*
Total:			41.933	9.186	100.00	127.980	

2) Hromatogram rastvora boje Reactive Black 5 ($c_0=80,0$ mg/L; 495kJ/L)

12 XI DBD 80ppm			
Sample Name:	XI DBD 80ppm	Injection Volume:	10.0
Vial Number:	33	Channel:	CD_1_Total
Sample Type:	unknown	Wavelength:	n.a.
Control Program:	anjoni gradijent2	Bandwidth:	n.a.
Quantif. Method:	anjoni org kis	Dilution Factor:	1.0000
Recording Time:	8-4-11 10:30	Sample Weight:	1.0000
Run Time (min):	55.00	Sample Amount:	1.0000

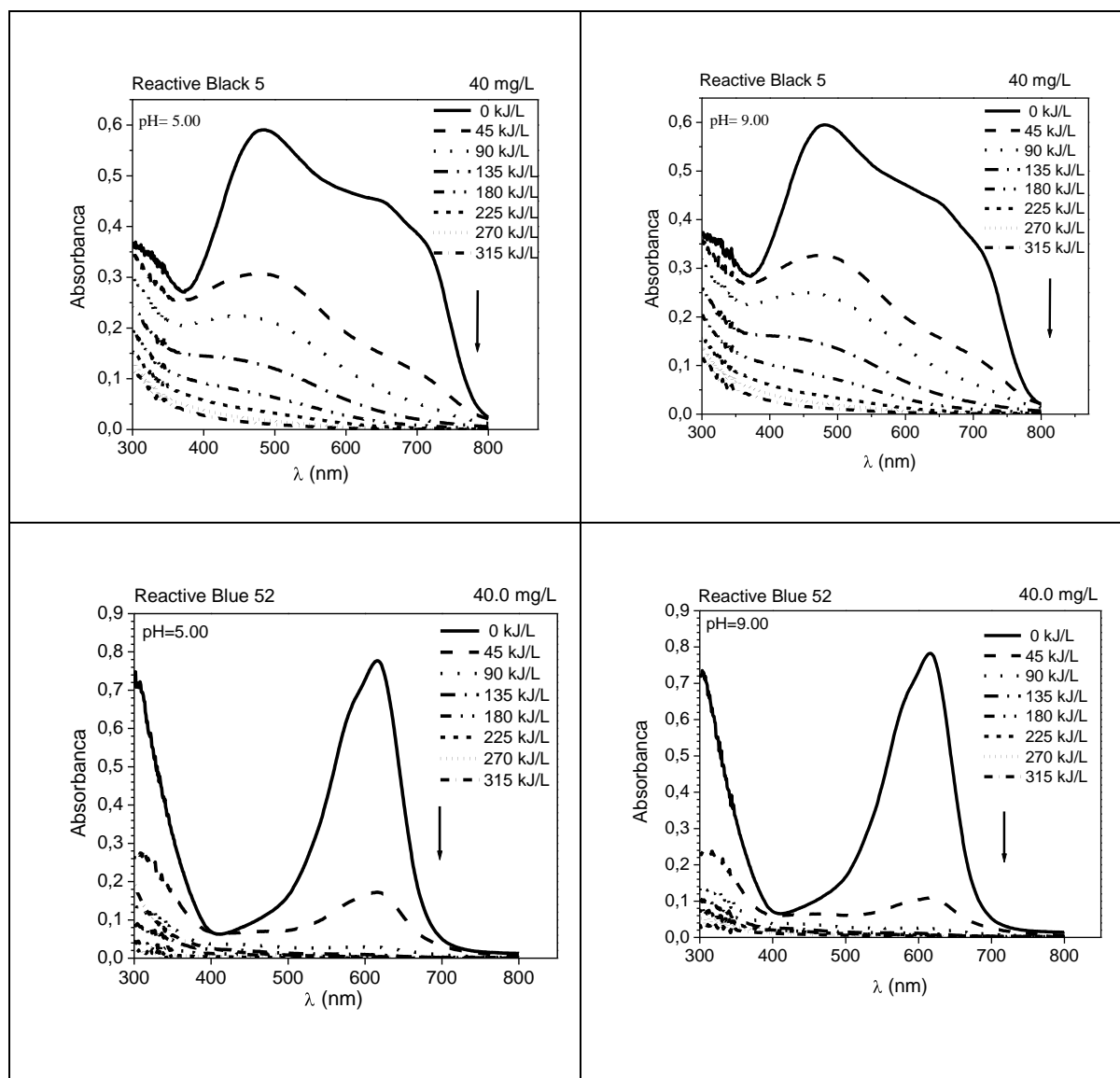


No.	Ret.Time min	Peak Name	Height µS	Area µS*min	Rel.Area %	Amount	Type
1	13.13	acetate	0.035	0.015	0.05	0.816	BM *^
2	14.46	formiate	0.085	0.036	0.11	0.364	BMB*^
3	19.38	chloride	2.495	0.464	1.41	2.846	BMB
4	25.28	malonate	0.153	0.039	0.12	0.708	BM *^
5	25.72	nitrate	86.613	30.953	94.15	707.719	BM *^
6	26.86	sulphate	6.330	1.322	4.02	21.635	MB*
7	28.05	oxalate	0.165	0.035	0.11	0.151	MB*
8	28.58	fumarate	0.063	0.014	0.04	0.127	BMB*^
Total:			95.939	32.877	100.00	734.366	

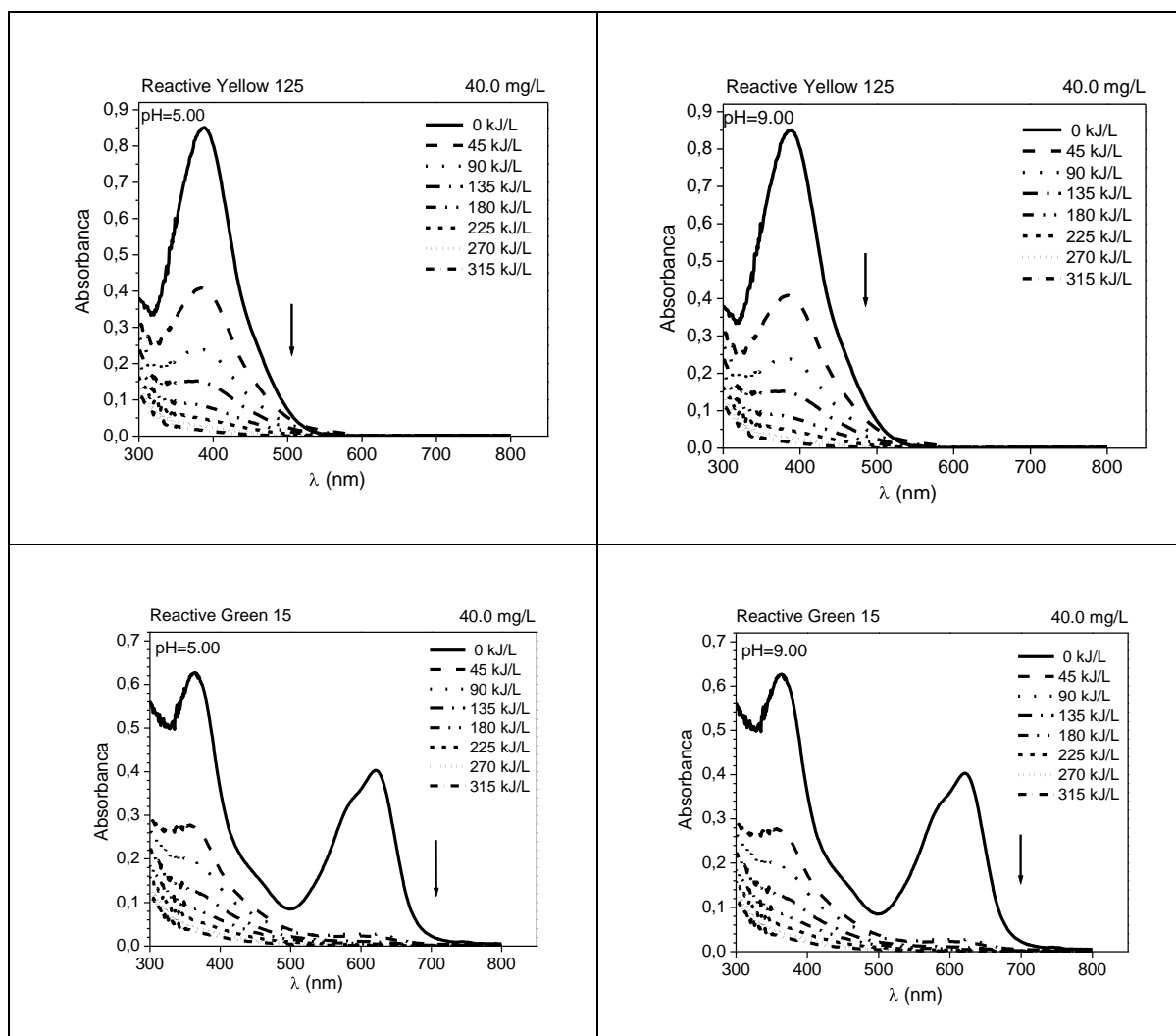
PRILOG VI

UV-VIS spektrofotometrija boja

Mereno posle 24 h, početno pH= 7,00



Mereno posle 24 h, početno pH= 5,00



BIOGRAFIJA I BIBLIOGRAFIJA

Biljana Dojčinović (rođena Matić) je rođena 31. januara 1974. godine u Šapcu, Republika Srbija. Završila je gimnaziju 1993. godine u Šapcu. Diplomirala je na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu na Katedri za primenjenu hemiju 2001. godine na temi: "*Optimizacija uslova sinteze termoplastičnih poli(estar-siloksana)*". Specijalistički rad, pod naslovom "*Sinteza termoplastičnih poli(estar-siloksana) u rastopu i rastvoru*", je odbranila 2006. godine na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Diplomске akademske studije – master upisala je školske 2006/07. godine na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Stručni naziv *Diplomirani hemičar- master* stekla je 19. marta 2007. godine na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Doktorske akademske studije upisala je školske 2007/08. godine na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Zaposlena je na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za hemiju, u Beogradu od 1. septembra 2001. godine kao stručni saradnik na istraživačkim poslovima, a od 1. januara 2002. godine kao istraživač-pripravnik. Od juna 2008. godine ima zvanje istraživač-saradnik. Od 2002 do 2005. godine je bila angažovana na projektu Ministarstva za nauku i tehnologiju Republike Srbije "*Sinteza, modifikovanje i karakterisanje sintetskih i prirodnih polimernih materijala*", a tokom 2006. godine bila je angažovana na projektu Ministarstva nauke i zaštite životne sredine "*Sinteza i karakterizacija polimera i polimernih (nano)kompozita, definisane molekulske i nadmolekulske strukture*". Od 2007. do 2010. godine je bila angažovana na projektu Ministarstva nauke i zaštite životne sredine "*Geohemijska ispitivanja u funkciji pronalaženja novih ležišta fosilnih goriva i zaštite životne sredine*". Trenutno je angažovana na projektu Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj pod nazivom: "*Primena unapređenih oksidacionih procesa i nanostrukturisanih oksidnih materijala za uklanjanje zagađivača iz životne sredine, razvoj i optimizacija instrumentalnih tehnika za praćenje efikasnosti*". Kandidat je bio angažovan na projektu "*Odsumporavanje i denitrifikacija dimnih gasova u termoelektrani Nikola Tesla (TENT)*" u Obrenovcu. Tokom 2008. i 2009. godine bila je angažovana na međunarodnom

bilateralnom projektu koji je realizovan između Francuske i Srbije na temi "Mreža makroporoznih ultramikroelektroda koje se primenjuju za analizu tragova metalnih jona u životnoj sredini".

Na Hemijskom fakultetu u Beogradu, tokom školske 2009/10. i 2010/11. godine, bila je angažovana kao saradnik u nastavi na predmetu Odabrane oblasti primenjene hemije i tokom školske 2010/11. godine na predmetu Savremene instrumentalne metode u analitičkoj hemiji.

Održala je jedno usmeno saopštenje na skupu međunarodnog značaja, septembra 2008. godine u Minsku u Belorusiji.

Dobitnik je dve IUPAC-ove nagrade za najbolje poster prezentacije na Savetovanju srpskog hemijskog društva za 2006. i 2010. godinu.

Biljana Dojčinović je koautor **dvanaest naučnih radova** publikovanih u međunarodnim časopisima: **četiri** u vrhunskim međunarodnim časopisima (**M21**), **jedan** rad objavljen u vodećim časopisu međunarodnog značaja (**M22**) i **sedam** radova u časopisima međunarodnog značaja (**M23**). Koautor je **46** naučnih saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima i na skupovima nacionalnog značaja. Celokupna bibliografija kandidata, kategorisana prema kriterijumima Ministarstva nauke Republike Srbije, data je u Prilogu koji sledi.

PRILOG: Bibliografija kandidata

M 21 – Radovi objavljeni u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja

- 1) Vesna V. Antić, Marija V. Vučković, **Biljana P. Dojčinović**, Mališa P. Antić, Miroljub B. Barać, Milutin N. Govedarica; About the mode of incorporation of silanol-terminated polysiloxanes into butylene terephthalate-b-dimethylsiloxane copolymers, *Reactive & Functional Polymers* 68 (2008) 851–860.

ISSN 1381-5148 Impakt Faktor: **2.183** (2008)

- 2) Gordana Ćirić-Marjanović, Ljiljana Dragičević, Maja Milojević, Miloš Mojović, Slavko Mentus, **Biljana Dojčinović**, Budimir Marjanović, Jaroslav Stejskal; Synthesis and Characterization of Self-Assembled Polyaniline Nanotubes/Silica Nanocomposites, *The Journal of Physical Chemistry B* 113 (2009) 7116–7127.

ISSN 1520-6106 Impakt Faktor: **4.581** (2009)

- 3) Dalibor Stankovic, Dragan Manojlovic, Goran Roglic, Sladjana Kostic-Rajacic, Ivan Andjelkovic, **Biljana Dojcinovic**, Jelena Mutic; Simultaneous determination of Pb and Cd traces in water samples by Anodic Stripping Voltammetry using modified GC electrode, *Electroanalysis* 23 (8) (2011) 1928-1933.

ISSN 1040-0397 Impakt Faktor: **2.721** (2010)

- 4) **Biljana P. Dojčinović**, Goran M. Roglič, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica, Mirjana M. Kostić, Jelena Nešić, Dragan D. Manojlović; Decolorization of reactive textile dyes using water falling film dielectric barrier discharge, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 763–771.

ISSN 0304-3894 Impakt Faktor: **3,723** (2010)

M 22 - Radovi objavljeni u istaknutim časopisima međunarodnog značaja

- 5) Marija V. Vuckovic, Vesna V. Antic, **Biljana P. Dojcinovic**, Milutin N. Govedarica, Jasna Djonlagic; Synthesis and characterization of poly(ester ether siloxane)s, *Polymer International*, 55 (2006) 1304-1314.

ISSN 0959-8103 Impakt Faktor: **1.475** (2006)

M 23 - Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja

- 6) **Biljana P. Dojčinović**, Vesna V. Antić, Marija V. Vučković, Jasna Djonlagic; Synthesis thermoplastic poly(ester siloxane)s in the melt and in solution, *Journal of the Serbian Chemical Society* 70 (2005) 1469-1485.

ISSN 0352-5139 Impakt Faktor: **0.389** (2005)

- 7) Dragan Manojlović, Ana Popara, **Biljana P. Dojčinović**, Aleksandar Nikolić, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica, Jagoš Purić; Comparison of two methods for removal of arsenic from potable water, *Vacuum* 83 (1)(2008) 142–145.

ISSN 0042-207X Impakt Faktor: **1.111** (2008)

- 8) **Biljana P. Dojčinović**, Dragan Manojlović, Goran M. Roglič, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica, Jagoš Purić; Plasma assisted degradation of phenol solutions, *Vacuum* 83 (1) (2008) 234–237.

ISSN 0042-207X Impakt Faktor: **1.111** (2008)

- 9) N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, **B. Dojčinović**, B. Nedić, I. Gržetić, D.Jovanović; Synthesis, characterisation and adsorptive properties of organobentonites, *Acta Physica Polonica A*, 117(5), (2010), 849-854.

ISSN 0587-4246 Impakt Faktor **0.420** (2010)

- 10) Svetlana M. Stanišić, Ljubiša M. Ignjatović, Dragan D. Manojlović, **Biljana P. Dojčinović**; The comparison of sample extraction procedures for the determination of cations in soil by IC and ICP-AES, *Central European Journal of Chemistry* 9(3) (2011) 481-491.

ISSN 1895-1066 Impakt Faktor **0.991** (2010)

- 11) Ivan Andjelkovic, Dragan Manojlovic, Dragana Djordjevic, **Biljana Dojcinovic**, Goran Roglic, Ljubisa Ignjatovic; Arsenic removal from aqueous solution by sorption on zirconium- and titanium-modified sorbents, *Journal of the Serbian Chemical Society* (2011), doi: 10.2298/JSC101014125A, in press

ISSN 0352-5139 Impakt Faktor: **0,725** (2010)

- 12) **Biljana P. Dojčinović**, Goran M. Roglič, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica, Tomislav B. Tosti, Marijana D. Marković, Dragan D. Manojlović, Decolorization of Reactive Black 5 Using Dielectric Barrier Discharge in the Presence of Inorganic Salts, *Journal of the Serbian Chemical Society* (2011), in press

<http://www.shd.org.rs/JSCS/>

Ref. No. 5150 Accepted: 15. 08. 2011.

ISSN 0352-5139 Impakt Faktor: **0,725** (2010)

M 33 - Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u celini

- 1) Manojlovic, D.; Popara, A.; **Dojcinovic, B. P.**; Nikolic, A.; Obradovic, B. M.; Kuraica, M. M.; Puric, J.; Removal of arsenic from potable water by plasma treatment and filtration. *Advances in Applied Plasma Science* **6** (2007), 157-160. ISAPS `07, Nikko, Japan
- 2) **Dojcinovic, B. P.**; Manojlovic, D.; Roglic, G. M.; Obradovic, B. M.; Kuraica, M. M.; Puric, J.; Degradation of aqueous phenol solutions by coaxial DBD reactor. *Advances in Applied Plasma Science* **6** (2007), 243-246. ISAPS `07, Nikko, Japan
- 3) M.M. Kuraica, B.M. Obradović, G. Sretenović, V. Kovačević, **B. Dojčinović**, D. Manojlović, Direct and indirect oxidation methods for simultaneous of NO, NO_x and SO₂ removal from coal-burning flue gas, 11th International symposium on high pressure, low temperature plasma chemistry, HAKONE XI, Contributed papers, pp.352-356, september 7-12, 2008, Oléron Island, France
- 4) **B.P. Dojcinović**, D. Manojlović, G.M. Roglič, B.M. Obradović, M.M. Kuraica, J. Purić; Application of coaxial DBD reactor for phenol and arsenic removal from water, Proceedings of the VII symposium of Belarus and Serbia on physics and diagnostics of laboratory and asrrophysical plasmas (PDP-VII`2008), pp. 232-235, September 22-26, 2008, Minsk, Belarus

- 5) **Biljana P. Dojčinović**, Dragan Manojlović, Goran M. Roglić, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica, Jagoš Purić; Primena koaksijalnog DBD reaktora za otklanjanje fenola i arsena iz vode, Modern technologies for cities' sustainable development, Scientific-professional conference with international participation, Collection of papers, pp.399-404, November 14-15, 2008, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina
- 6) **B.P. Dojčinović**, D. Manojlović, G.M. Roglić, B.M. Obradović, M.M. Kuraica, J. Purić; Using coaxial DBD reactor for decolorization of the azo dyes, Plasma physics and plasma technology, VI International conference (PPPT-6), Contributed papers, pp.600-603, September 28-October 2, 2009, Minsk, Belarus
- 7) V. Krsmanovic, M. Todorovic, D. Manojlovic, D. Trbovic, **B. Dojcinovic**, A. Voulgaropoulos; Determination of phenol and COD in Danube water: Results of the regional interlaboratory studies, XVIII International Scientific and Professional Meeting, Ecological Truth, Eco-Ist'10, Proceedings, pp.293-298, 01-04 June 2010, Spa Junakovic Apatin, Serbia
- 8) **B. Dojčinović**, G. Roglić, B.M. Obradović, M.M. Kuraica, J. Purić, M. Natić, T. Tosti, D. Manojlović; Degradation of 4-chlorophenol using water falling film DBD reactor, 25th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, August 30-September 3, 2010, Donji Milanovac, Serbia, Publ. Astron. Obs. Belgrade No. 89 ISSN 0373-3742, (2010), 285-288
- 9) Nina Radić, **Biljana Dojčinović**, Bratislav M. Obradović, Milorad M. Kuraica, Mirko Černák; deposition of silver on plasma activated polypropylene surface by dielectric barrier discharge, 25th Summer School and International Symposium on the Physics of Ionized Gases, August 30-September 3, 2010, Donji Milanovac, Serbia, Publ. Astron. Obs. Belgrade No. 89 ISSN 0373-3742, (2010), 311-314
- 10) N. Jović-Jovičić, M. Žunić, P. Banković, Z. Mojović, A. Milutinović-Nikolić, , **B. Dojčinović**, I. Gržetić; Kinetics of adsorption of mixed pollutants by organobentonite, Physical chemistry 2010, 10th International Conference on Fundamental and Applied aspects of Physical Chemistry, Proceedings, pp.173-175, September 21-24, 2010, Belgrade, Serbia
- 11) B. Obradović, V. Kovačević, **B. Dojčinović**, G. Roglić, D. Manojlović, M. Kuraica, J. Purić, Applications of water falling film dielectric barrier discharge, The Fourth Central European Symposium on Plasma Chemistry, Book of Abstracts, pp. 45-46, August 21-25, 2011, Zlatibor, Serbia
- 12) **B.P. Dojčinović**, G.M. Roglić, B.M. Obradović, M.M. Kuraica, M.M. Kostić, M.A. Gruden-Pavlović, D.D. Manojlović, Decolorization of Reactive Black 5 using water falling film dielectric barrier discharge, The Fourth Central European Symposium on Plasma Chemistry, Book of Abstracts, pp. 69-70, August 21-25, 2011, Zlatibor, Serbia
- 13) N. Radić, **B. Dojčinović**, M. Černák, The effect of ageing on the DCSBD-induced surface activity of nonwoven polypropylene, The Fourth Central European Symposium on Plasma Chemistry, Book of Abstracts, pp. 115-116, August 21-25, 2011, Zlatibor, Serbia

- 14) N. Radić, B. M. Obradović, M. Kostić, **B. Dojčinović**, M. Hudcová, M. Kuraica, M. Černák, Silver and gold deposition onto DBD and DCSBD plasma treated polypropylene nonwoven, The Fourth Central European Symposium on Plasma Chemistry, Book of Abstracts, pp. 117-118, August 21-25, 2011, Zlatibor, Serbia

M 34 - Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u izvodu

- 1) Vesna V. Antić, Marija V. Vučković, **Biljana P. Dojčinović**, Mališa P. Antić, Miroljub B. Barać, Milutin N. Govedarica; Investigation of the course of reaction between silanol-terminated (polydimethylsiloxane) and 1,4-butanediol, European Polymer Congress, epf-2007, 2-6. july 2007, Portorož, Slovenia
- 2) V.V. Kovačević, **B.P. Dojčinović**, B.M. Obradović, M.M. Kuraica, D.D. Manojlović, V.M. Rakić; Chemical synthesis and characterization of lithium ortosilicate (Li_4SiO_4). CO_2 absorption capacities, The Ninth Yugoslav Materials Research Society Conference, YUCOMAT 2007, The Book of Abstracts, pp.89, 10-14. septembar 2007, Herceg Novi, Montenegro
- 3) D. Manojlović, I. Andjelković, D. Đorđević, **B. Dojčinović**, G. Roglić; Arsenic removal from aqueous solution by sorption on zirconia and titanium modified sorbents, The 1st Maghreb Conference on Desalination and Water Treatment, CMTDE 2007, The Book of Abstracts, 19-20, 7-10. december 2007, Hammamet, Tunisia
- 4) M.M. Kuraica, B.M. Obradovic, G. Sretenovic, **B. Dojcinovic**, D. Manojlovic; Testing of industrial prototype for simultaneous removal of NO_x and SO_2 from coal-burning flue gas using direct and indirect oxidation methods, Proceedings of the VII symposium of Belarus and Serbia on physics and diagnostics of laboratory and asrrophysical plasmas (PDP-VII 2008), pp. 30, September 22-26, 2008, Minsk, Belarus
- 5) N. Jović-Jovičić, A. Milutinović-Nikolić, P. Banković, B. Nedić, **B. Dojčinović**, D. Lončarević, D. Jovanović; Synthesis, characterisation, and sorptive properties of organobentonites, Eleventh Annual Conference, YUCOMAT 2009, The Book of Abstracts, pp.135, August 31-September 4, 2009, Herceg Novi, Montenegro
- 6) J. Mutić, D. Manojlović, S. Manojlovic, G. Roglic, **B. Dojcinovic**; Flow injection amperometric determination of spiperone using a glassy carbon electrode, Euroanalysis XV, EUROANALYSIS 2009 – European Conference on Analytical Chemistry, September 6-10, 2009, Innsbruck, Austria.
- 7) A. Voulgaropoulos, M. Todorovic, D. Manojlovic, D. Trbovic, **B. Dojcinovic**, V.D. Krsmanovic; Determination of arsenic in Danube water: Results of four regional interlaboratory studies, Euroanalysis XV, EUROANALYSIS 2009 – European Conference on Analytical Chemistry, September 6-10, 2009, Innsbruck, Austria.
- 8) Maja Natić, Jelena Veljkovic, Dragana Dabić, Dušanka Milojković-Opsenica, **Biljana Dojčinović**, Goran Roglić, Dragan Manojlović, Živoslav Tešić, TLC densitometric investigation of the degradation of 4-chlorophenol using advanced oxidation processes (AOPs), The XXXIIIrd Symposium “Chromatographic Methods of Investigating the Organic Compounds”, May 25-27, 2010, Book of abstracts, p 13, Szczyrk, Poland

- 9) V.D. Krsmanovic, M. Todorovic, D. Manojlovic, D. Trbovic, **B. Dojcinovic**, A. Voulgaropoulos; Determination of COD and phenol in Danube water: Results of three regional interlaboratory studies, The 3th EuCheMS Chemistry Congress 2010: Chemistry- The Creative Force, IIC.038, 29.08.-02.09.2010, Nürnberg, Germany
- 10) Maja Natić, **Biljana Dojčinović**, Tomislav Tosti, Dušanka Milojković-Opsenica, Živoslav Tešić, Dragan Manojlović, Goran Roglić, Degradation of C.I. Reactive Black 5 using water falling film dielectric barrier discharge. An investigation of carboxylic intermediates by IC, The XXXIV Symposium, Chromatographic Methods of Investigating the Organic Compounds, Book of abstracts, p 18., June 8–10, 2011, Katowice – Szczyrk, Poland
- 11) V.D. Krsmanović, A. Voulgaropoulos, M. Todorović, D. Manojlović, D. Trbović, **B. Dojčinović**, J. Mutić, L. Cruceru, Determination of trace elements in Danube water: results of six interlaboratory studies, EUROanalysis, 16th European Conference on Analytical Chemistry, Book of Abstracts, pp. S21, August 11-15 September 2011, Belgrade, Serbia
- 12) A.Milić, G.Roglić, **B.Dojčinović**, I.Andjelković, J.Nešić, D. Stanković, J.Mutić, Microwave-assisted phosphorus sequential extraction using BCR procedure, EUROanalysis, 16th European Conference on Analytical Chemistry, Book of Abstracts, pp. EN64, August 11-15 September 2011, Belgrade, Serbia

M 63 – Radovi saopšteni na skupu nacionalnog značaja štampani u celini

- 1) Marija V. Vučković, Vesna V. Antić, **Biljana P. Dojčinović**, Milutin N. Govedarica, Jasna Đonlagić; Reološko ponašanje termoplastičnih poli(estar-etar-siloksana), XLV Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 25-26. januar 2007, Novi Sad; Knjiga radova, 216-219
- 2) **Biljana Dojčinović**, Goran Roglić, Milorad Kuraica, Bratislav Obradović, Jagoš Purić, Maja Natić, Tomislav Tosti, Dragan Manojlović; Degradacija 4-hlorfenola visoke koncentracije pomoću koaksijalnog plazma reaktora sa dielektričnim barijernim pražnjenjem (DBD), XLVIII Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 17. i 18 april 2010, Novi Sad; Knjiga radova, 140-143
- 3) Milica N. Sentić, Goran Roglić, Dragan Manojlović, Jelena Nešić, **Biljana Dojčinović**, Primena unapređenih oksidacionih postupaka, AOP-a, za uklanjanje boje Ractive black 5 iz vode, XLIX Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 13. i 14. maj 2011, Kragujevac; Knjiga radova, 129-132

M 64 - Radovi saopšteni na skupu nacionalnog značaja štampani u izvodu

- 1) **B.P. Matić**, V.V. Antić, J. Đonlagić; *Ispitivanje uslova sinteze termoplastičnih poli(estar-siloksanskih) elastomera*, XIII Jugoslovenski simpozijum o hemiji i tehnologiji makromolekula (YU MAKRO 2001), 27-29. juna 2001, Zlatibor, Zbornik radova i izvoda, 133

- 2) **B.P. Dojčinović**, V.V. Antić, M.N. Govedarica, J. Đonlagić; *Ispitivanje uslova sinteze termoplastičnih poli(estar–siloksanskih) elastomera u rastopu i rastvoru*, XLI Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 23-24. januar 2003, Beograd, Izvodi radova, 116
- 3) M.V. Vučković, V.V. Antić, **B.P. Dojčinović**, M.N. Govedarica, J. Đonlagić; *Sinteza i karakterizacija termoplastičnih poli(estar–etar–siloksanskih) elastomera*, XLI Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 23-24. januar 2003, Beograd, Izvodi radova, 115
- 4) Saša S. Randelović, Vesna V. Antić, Marija V. Vučković, **Biljana P. Dojčinović**, Miroljub Barać, Milutin N. Govedarica, Jasna Đonlagić; *Sinteza i karakterizacija termoplastičnih elastomera na bazi poli(butilentereftalata) i poli(kaprolakton)-poli(dimetilsiloksana)*, XLIV Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 6-7. februar 2006, Beograd, Izvodi radova, 46
- 5) Marija V. Vučković, Ana Đorđević, Vesna V. Antić, **Biljana P. Dojčinović**, Jasna Đonlagić; *Sinteza i karakterizacija termoplastičnih poli(estar-etar-siloksana) u rastopu i rastvoru*, XIV Simpozijum o hemiji i tehnologiji makromolekula sa međunarodnim učešćem, 4-6. oktobar 2006, Vršac, Knjiga izvoda radova , 49
- 6) **Biljana P. Dojčinović**, Danijela Pajić, Vesna V. Antić, Marija V. Vučković, Mališa P. Antić, Miroljub Barać, Jasna Đonlagić; *Kopolimeri na bazi poli(butilentereftalata) i poli(kaprolakton)-poli(dimetilsiloksana)*, XIV Simpozijum o hemiji i tehnologiji makromolekula sa međunarodnim učešćem,, 4-6. oktobar 2006, Vršac, Knjiga izvoda radova, 51
- 7) Marija V. Vučković, Vesna V. Antić, **Biljana P. Dojčinović**, Milutin N. Govedarica, Jasna Đonlagić; *Reološko ponašanje termoplastičnih poli(estar-etar-siloksana)*, XLV Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 25-26. januar 2007, Novi Sad, Izvodi radova, 118
- 8) **Biljana Dojčinović**, Dragan Manojlović, Goran Roglić, Goran Sretenović, Bratislav Obrdović, Jagoš Purić, Milorad Kuraica; *Uklanjanje SO₂ i NO_x iz dimnih gasova kolubarskih lignita primenom DBD plazma generatora i mokrog skrubera*, 5 Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine, Tara, 27-30 maj, 2008, 246
- 9) Goran Roglić, **Biljana Dojčinović**, Ivan Anđelković, Dragan Manojlović; *Ozonizacija hlufenola u vodi u prisustvu SOMS-a kao katalizatora*, 5 Simpozijum Hemija i zaštita životne sredine, Tara, 27-30 maj, 2008, 248
- 10) G. Petković, D. Manojlović, G. Roglić, **B. Dojčinović**, B. Obradović, M. Kuraica, J. Purić, J. Mutić, *Dekolorizacija azo boje Reactive Black 5 pomoću koaksijalnog DBD reaktora*, VIII simpozijum Savremene tehnologije i privredni razvoj, Zbornik izvoda radova, pp.213, 23. i 24. oktobar 2009., Leskovac, Srbija

- 11) G. Petković, D. Manojlović, G. Roglić, **B. Dojčinović**, B. Obradović, M. Kuraica, J. Purić, J. Mutić, Dekolorizacija boje Drimaren Grün X-2BL pomoću DBD reaktora, VIII simpozijum Savremene tehnologije i privredni razvoj, Zbornik izvoda radova, pp.214, 23. i 24. oktobar 2009., Leskovac, Srbija
- 12) Tomislav B. Tosti, Uroš Gašić, **Biljana Dojčinović**, Maja M. Natić, Dragan Manojlović, Dušanka Milojković-Opsenica, Živoslav Lj. Tešić; Određivanje oksalata, formijata i acetata u prisustvu velikih količina sulfata primenom jonske hromatografije, XLVIII Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 17. i 18 april 2010, Novi Sad; Izvodi radova, 28
- 13) Dalibor Stanković, Dragan Manojlović, Goran Roglić, Ivan Anđelković, **Biljana Dojčinović**, Jelena Mutić; Simultano određivanje Pb i Cd u uzorcima vode Anodnom Striping Voltametrijom korišćenjem modifikovane GC elektrode XLIX Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 13. i 14. maj 2011, Kragujevac; Izvodi radova, 34
- 14) Milica S. Jović, **Biljana Dojčinović**, Jelena Nešić, Bratislav Obradović, Goran Roglić; Degradacija mezotriona primenom unapređenih oksidacionih postupaka (AOP), XLIX Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 13. i 14. maj 2011, Kragujevac; Izvodi radova, 62
- 15) Marijana D. Marković, Dragan D. Manojlović, Goran Roglić, Bratislav Obradović, Milorad Kuraica, **Biljana Dojčinović**; *Artemia salina* test akutne toksičnosti – određivanje toksikološkog efekta tekstilne boje Reactive black 5 posle obezbojavanja primenom koaksijalnog DBD reaktora, XLIX Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 13. i 14. maj 2011, Kragujevac; Izvodi radova, 65
- 16) Milica N. Sentić, Goran Roglić, Dragan Manojlović, Jelena Nešić, **Biljana Dojčinović**; Primena unapređenih oksidacionih postupaka, AOP-a, za uklanjanje boje Ractive black 5 iz vode, XLIX Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 13. i 14. maj 2011, Kragujevac; Izvodi radova, 69
- 17) Vladimir P. Beškoski, Jelena S. Milić, Latinka J. Slavković-Beškoski, **Biljana P. Dojčinović**, Miroslav M. Vrvic; Bakterijsko luženje metala iz elektronskog otpada pomoću *At. Ferrooxidans*, XLIX Savetovanje Srpskog hemijskog društva, 13. i 14. maj 2011, Kragujevac; Izvodi radova, 102

Прилог

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Потписани/а

Изјављујем да је електронска верзија моје докторске дисертације

***"Primena reaktora na bazi dielektričnog barijernog pražnjenja za
dekolorizaciju reaktivnih tekstilnih boja"***

коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума
Универзитета у Београду** истоветна штампаној верзији која се налази у фонду
Универзитетске библиотеке „Светозар Марковић“.

Потпис

У Београду,

08.04.2014.

Биљана Јојчић

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Дојчиновић Биљана

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Примена реактора на бази диелектричног баријерног пражњења за деколоризацију реактивних текстилних боја

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

У Београду, 07.03.2014.

Биљана Дојчиновић

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

Примена реактора на бази диелектричног баријерног пражњења за деколоризацију реактивних текстилних боја

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (*Creative Commons*) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Београду, 07.03.2014.

Потпис

Билјана Ђурановић
