

PRIMENA GVOŽĐE(III)-MOLIBDATA KAO HETEROGENOG FENTON KATALIZATORA U TRETMANU ŽUTE FLEKSO GRAFIČKE BOJE**APPLICATION OF IRON(III)-MOLYBDATE AS A HETEROGENEOUS FENTON CATALYST IN THE TREATMENT OF YELLOW FLEXOGRAPHIC PRINTING DYE**Stana Marijanac, Miljana Prica, Vesna Gvoić, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad***Oblast – GRAFIČKO INŽENJERSTVO I DIZAJN**

Kratka sadržaj – Predmet istraživanja ovog master rada fokusiran je na tehnologiji flekso štampe u cilju tretmana žute flekso grafičke boje primenom Fenton procesa, kao i ispitivanju uticaja pojedinih parametara na efikasnost obezbojavanja. Fenton proces predstavlja jedan od najefikasnijih unapređenih procesa oksidacije koji se primenjuje za tretman otpadnih voda koje imaju visok sadržaj teško degradabilnih jedinjenja. Bazira se na generisanju hidroksil radikala iz vodonik-peroksida u prisustvu jona gvožđa kao katalizatora pri kiseloj pH vrednosti i ambijentalnim uslovima. Tokom eksperimenta ustanovljen je izražen uticaj pH vrednosti na odigravanje heterogenog Fenton procesa, dok je uticaj ostalih faktora zanemarljiv. Takođe je ustanovljeno da smanjenje pH vrednosti dovodi do povećanja efikasnosti obezbojavanja sintetičkog rastvora žute boje.

Ključne reči: flekso štampa, grafičke boje, Fenton process, azo boja, definitive screening design

Abstract – The aim of the master thesis focuses on the flexographic printing field with the purpose to investigate the efficiency of Fenton process for the treatment of yellow flexographic dye, as well as to investigate the impact of various process conditions. Fenton process is one of the most efficient oxidation processes used for treatment of wastewater with high content of heavy degradable compounds. It is based on the generation of hydroxyl radicals from hydrogen peroxide with iron ion as catalyst in an acidic medium and environmental conditions. During the experiment, pronounced influence of pH in the heterogeneous Fenton process was established, while the influence of other factors is negligible. It has been found that a pH decreasing results within increase of decolorization efficiency of the synthetic dye solution.

Keywords: flexographic printing, printing dyes, Fenton process, azo dye, definitive screening design

1. UVOD

Ispuštanje toksičnih derivata u recipijente, kao što su aromatična jedinjenja, sintetičke boje i teški metali dovodi do zagađenja voda i predstavlja ozbiljan ekološki problem.

NAPOMENA:

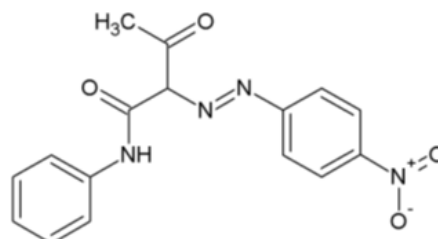
Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila dr Miljana Prica, red. prof.

Različite tradicionalne tehnike primenjuju se u tretmanu industrijskih otpadnih voda koje sadrže boje, kao što su koagulacija, uklanjanje membranama ili adsorpcija na aktivnom uglju. Njihova primena kao nedestruktivnih metoda može imati za posledicu i formiranje sekundarnih zagađujućih materija. Biološki tretman ovakve vrste otpadnih voda se takođe u mnogim slučajevima ne smatra kompletnim rešenjem zbog otpornosti pojedinih vrsta boja na ovakvu vrstu tretmana.

Unapređeni procesi oksidacije predstavljaju jednu od tehnologija za uklanjanje različitih zagađivača vodenih ekosistema. Fenton proces je vrlo efikasan u degradaciji različitih vrsta boja. Zasniva se na dodatku Fentonovog reagensa koji je mešavina vodonik-peroksida i jona gvožđa i bazira se na generisanju hidroksil radikala. Predmet izučavanja ovog master rada je ispitivanje mogućnosti primene heterogenog Fenton katalizatora, gvožđe(III)-molibdata u tretmanu žute flekso grafičke boje. Cilj istraživanja jeste optimizacija heterogenog Fenton procesa, koji bi svoju praktičnu primenu mogao da ostvari u rešavanju problema dospeća obojenih industrijskih otpadnih voda do krajnjeg recipijenta.

2. MATERIJALI I HEMIKALIJE

U eksperimentalnom delu su korišćene sledeće hemikalije: vodonik-peroksid (30%, NRK Inženjering, Srbija), natrijum-hidroksid (> 98,8% POCH, Poljska) i sumporna kiselina (>96%, J.T. Baker - Fischer Scientific, USA). Za sintezu čvrstog katalizatora gvožđe(III) molibdata ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$) korišćeni su: gvožđe(III)-nitrat monohidrat (>98%, Sigma-Aldrich), amonijum-hidroksid (>98,8%, Centrohem, Srbija) i amonijummolibdat tetrahidrat (99%, Centrohem, Srbija). Za pripremu svih radnih rastvora željenih koncentracija korišćena je dejonizovana voda i hemikalije čistoće pro analysy. Eksperimenti su izvršeni na uzorcima vodenog rastvora žute flekso grafičke boje proizvedene od strane Flint grup. Strukturna formula žute grafičke boje prikazana je na slici 1.



Slika 1. Strukturna formula žute boje

3. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA ČVRSTOG FENTON KATALIZATORA - Fe₂(MoO₄)₃

Heterogeni Fenton katalizator, gvožđe(III)-molibdat (Fe₂(MoO₄)₃), je sintetisan prema proceduri autora Tian et al [1]. Rastvor amonijumhidroksida (2M) je dodat rastvoru amonijum-molibdata-tetrahidrata (0,01M), a zatim je u smešu koja se mešala na magnetnoj mešalici u kapima dodat rastvor gvožđe(III)-nitrata monohidrata (0,093M). Nakon dodate celokupne zapremine gvožđe(III)-nitrata, rastvor je mešan na magnetnoj mešalici 2h na sobnoj temperaturi. Dobijeni precipitat je filtriran i ispiran sa dejonizovanim vodom, a zatim sušen na 105 °C tokom 24h. Kalcinacija osušenog precipitata je vršena na 550 °C tokom 2h, što je uslovalo smanjenja specifične površine i eliminaciju nečistoća. Morfologija sintetisanog Fenton katalizatora je ispitana primenom skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetskom disperzijom X zraka (eng. Scanning electron microscopy/energy dispersive spectrometry - SEM/EDS) i rendgenske fluorescencije (eng. X-ray fluorescence - XRF). SEM/EDS ispitivanje morfoloških karakteristika i mikrostrukture sintetisanog Fenton katalizatora izvršeno je snimanjem na elektronskom mikroskopu SEM TM3030 (Hitachi High-Technologies, S-4700 Tip II Japan). Ujedno je EDS mapirao elemente na površini katalizatora pri ubrzanju od 15 kV (Brucker Kuantak 70 rendgenski detektorski sistem, Brucker Nano, GmbH Nemačka). Na ovaj način je moguće identifikovati prisutne faze, njihovu orijentaciju, nehomogenost, kao i strukturne defekte materijala [2].

4. EKSPERIMENT

4.1 Ispitivanje efikasnosti Fenton procesa u uklanjanju sintetičke boje

Ispitivanje efikasnosti obezbojavanja vodenog rastvora žute grafičke boje vršeno je serijom eksperimenata na aparaturi za JAR test (FC6S Velp scientific, Italija), u dizajniranom eksperimentu primenom definitive screening design metode (DSD). Eksperimenti su sprovedeni mešanjem 0,25 l vodenog rastvora grafičke boje koncentracije 20 - 180 mg/l sa čvrstim Fenton katalizatorom (koncentracija gvožđa 0,75 - 60 mg/l). Nakon podešavanja pH vrednosti, dodatkom 0,1 M rastvora H₂SO₄ ili NaOH i dodatka vodonik-peroksida (1 -11 mM) uzorci su mešani u vremenskom periodu od 60 minuta, pri brzini mešanja od 120 o/min i konstantnoj temperaturi od 23 °C. Nakon isteka reakcionog vremena snimljeni su spektri za svaki uzorak sa kojih je očitana apsorbcija [2].

Efikasnost obezbojavanja vodenog rastvora grafičke boje i realnog efluenta izračunata je prema jednačini (1):

$$E (\%) = (A_0 - A) / A_0 * 100 \quad (1)$$

gde je: A₀ - početna apsorbcija obojenog vodenog rastvora boje ili efluenta, a A - apsorbcija vodenog rastvora uzorka nakon izvršenog Fenton procesa.

4.2. Karakterizacija tretiranog efluenta

Fizičko-hemijska karakterizacija efluenta pre i nakon Fenton tretmana je obuhvatila merenje pH vrednosti, električne provodljivosti, temperature (AD110 Adwa instrument), mutnoće (Turb 430 IR WTW) i sadržaja

ukupnog organskog ugljenika (eng. total organic carbon - TOC) (LiquiTOC II - Elementar, Germany). SRPS ISO 8245:2007 metoda je primenjena za određivanje TOC vrednosti, koja je korišćena za procenu stepena mineralizacije tretiranih efluenta prema jednačini (2):

$$TOC (\%) = (TOC_0 - TOC) / TOC_0 * 100 \quad (2)$$

gde je: TOC₀ - sadržaj ukupnog organskog ugljenika u rastvoru boje pre primenjenog tretmana, a TOC - sadržaj ukupnog organskog ugljenika u rastvoru boje nakon primenjenog tretmana.

4.3 Definitive screening design (DSD)

U ovom radu korišćena je statistička analiza definitive screening design (DSD) kako bi se ispitao uticaj četiri procesna parametra: početne koncentracije boje (20 - 180 mg/l), koncentracije gvožđa kao katalizatora u heterogenom Fenton procesu (0,75 - 60 mg/l), pH vrednosti (2 - 10) i koncentracije vodonik-peroksida (1 - 11 mM). Svi eksperimenti su rađeni u duplikatu sa dodatkom još dve centralne tačke. Za četiri numerička faktora, softver koji je korišćen za statističku analizu podataka u ovoj studiji, JMP 13 generisao je tabelu sa 15 eksperimenata (tabela 1).

Tabela 1. Dizajn DSD eksperimenata

Uzorak	Koncentracija boje (mg/l)	Koncentracija gvožđa (mg/l)	pH	Koncentracija vodonik-peroksida (mM)
1	180	0,75	10	11
2	20	30,375	2	11
3	180	60	2	11
4	20	60	10	6
5	100	60	10	11
6	20	0,75	10	1
7	20	60	2	1
8	180	0,75	2	6
9	100	30,375	6	6
10	180	60	6	1
11	100	0,75	2	1
12	180	30,375	10	1
13	20	0,75	6	11
14	180	0,75	10	11
15	20	30,375	2	11

5. DSD STATISTIČKA OBRADA PODATAKA I OPTIMIZACIJA FENTON PROCESA

5.1 DSD statistička obrada podataka i optimizacija Fenton procesa

U tabeli 2 prikazani su rezultati uklanjanja žute boje iz sintetičkog rastvora, pri čemu je ustanovljen opseg efikasnosti heterogenog Fenton procesa od 1,70 do 81,69%. Širok opseg efikasnosti ukazuje na činjenicu da sam proces u velikoj meri zavisi od primenjenih procesnih parametara.

Na osnovu aproksimiranih vrednosti parametara i standardne greške izdvojeni su faktori sa statističkom značajnošću (tabela 3), koji u najvećoj meri doprinose efikasnosti uklanjanja žute boje u Fenton procesu. Na osnovu vrednosti $p < 0,05$ uočava se da je jedini statistički značajan parametar pH vrednost, te da ona u najvećoj meri utiče na odigravanje heterogenog Fenton procesa. Statistički značajne dvofaktorske interakcije nisu utvrđene.

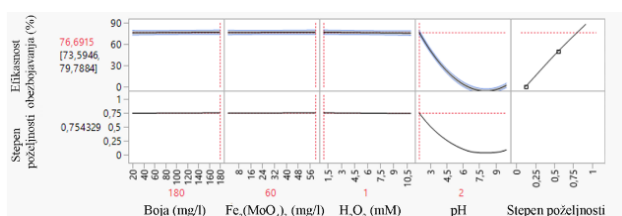
Tabela 2. Efikasnost heterogenog Fenton procesa u obezbojavanju sintetičkog rastvora žute grafičke boje

Uzorak	Efikasnost Fenton procesa (%)
1	3,60
2	16,74
3	64,26
4	1,70
5	2,70
6	2,71
7	4,20
8	80,45
9	32,29
10	19,14
11	81,69
12	6,50
13	8,14
14	4,71
15	6,50

Tabela 3. Procenjeni regresioni koeficijenti

Parametar	Procenjena vrednost	Standardna greška	t vrednost	Verovatnoća $> t $
Boja (mg/l)	0,369	0,664	0,560	0,585
$Fe_2(MoO_4)_3$ (mg/l)	0,197	0,664	0,300	0,770
H_2O_2 (mM)	-0,616	0,664	-0,930	0,365
pH	-37,403	0,664	-56,330	<0,001

Dijagram optimizacije, prikazan na slici 2, daje jasan uvid kako se efikasnost Fenton procesa menja u funkciji jedne promenljive, dok ostale promenljive ostaju konstantne. Na taj način je predložena najveća efikasnost primenjenog tretmana od 77% u cilju uklanjanja žute boje pri optimalnim procesnim uslovima: koncentracija boje 180 mg/l, koncentracija katalizatora 60 mg/l, koncentracija vodonik-peroksida od 1 mg/l i pH vrednost 2. Sa dijagrama optimizacije se jasno uočava izražen uticaj pH vrednosti na odigravanje heterogenog Fenton procesa, dok je uticaj ostalih faktora zanemarljiv.

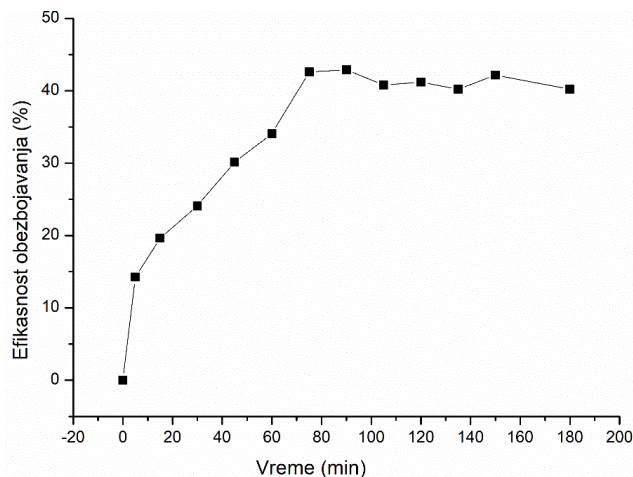


Slika 2. Dijagram optimizacije heterogenog Fenton procesa

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

Uzorak realnog efluenta obojen žutom bojom je podvrgnut heterogenom Fenton tretmanu pri ustanovljenim optimal-

nim vrednostima procesnih parametara. Efikasnost uklanjanja žute boje iz uzorka realnog efluenta u funkciji vremena primenom optimizovanog Fenton procesa prikazana je na slici 3. Najveća efikasnost obezbojavanja od 43% postignuta je u 75. minutu reakcije čime je potvrđena smanjena katalitička aktivnost gvožđe(III)-molibdata u tretmanu realnog efluenta u poređenju sa sintetičkim rastvorom čiste boje.



Slika 3. Efikasnost obezbojavanja realnog efluenta žute boje primenom optimizovanog Fenton procesa

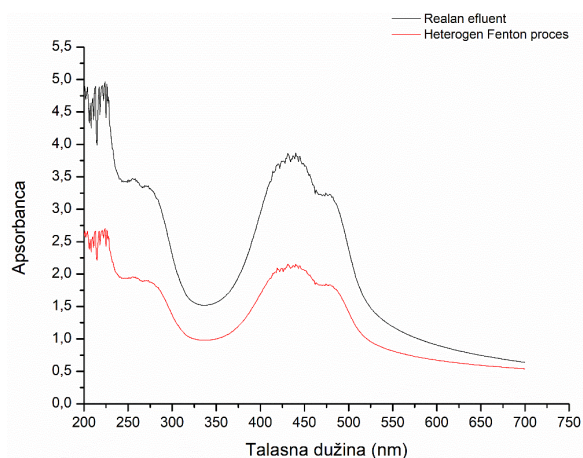
Rezultati fizičko-hemijske karakterizacije efluenta obojenog žutom bojom pre i nakon tretmana su prikazani u tabeli 4. pH vrednost tretiranog efluenta je ostala nepromenjena, budući da je na početku eksperimenta podešena na vrednost 2, kao ustanovljena optimalna pH vrednost. Povećana provodljivost nakon sprovedenog tretmana ukazuje na formiranje produkata degradacije i oslobađanje neorganskih jona, koji mogu da potiču i iz samog molekula boje. Upravo ti neorganski joni ostvaruju kompeticiju sa Fenton katalizatorima, budući da mogu da se ponašaju kao hvatači hidroksil radikala i tako doprinesu smanjenoj efikasnosti primenjenog Fenton tretmana. Nakon sprovedenog tretmana uočeno je i smanjenje mutnoće rastvora. Stepent mineralizacije boje se tumači sa aspekta određivanja TOC vrednosti. Ustanovljen stepent mineralizacije od 37,5% ukazuje na fragmentaciju molekula žute boje, pri čemu se pretpostavlja da je isti razgrađen do određenih alifatičnih proizvoda.

Tabela 4. Fizičko-hemijska karakterizacija realnog efluenta crne boje pre i nakon tretmana

Parametar	Realan efluent	Tretiran realan efluent
pH	7,60	2,03
Provodljivost ($\mu S/cm$)	585	640
Temperatura ($^{\circ}C$)	20,6	22,7
Mutnoća (NTU)	154	190
TOC (mgC/l)	101,6	63,5

Na slici 4 prikazani su UV/VIS spektri realnog efluenta pre i nakon sprovedenog tretmana pri optimizovanim

procesnim uslovima Fenton procesa. Kod realnog efluenta se uočava izražena apsorpciona traka u vidljivoj oblasti, na talasnoj dužini od 437 nm, koja potiče od -N=N- grupe u hromofori žute grafičke boje. Nakon sprovedenog heterogenog Fenton tretmana intenzitet pika je smanjen, što se pripisuje razaranju azo veze i degradaciji žute grafičke boje.



Slika 4. UV/VIS spektar realnog i tretiranog efluenta pri optimizovanim procesnim uslovima primenjenog Fenton tretmana

6. ZAKLJUČAK

Zagađenje voda predstavlja jedan od najaktuelnijih problema vezanih za život i opstanak čoveka. Visokom stepenu zagađenja čovekove okoline doprinosi i ispuštanje otpadnih industrijskih voda u rečne tokove, među kojima je od velikog značaja otpadna voda iz štamparske industrije.

Osnovna dva problema koja se javljaju zbog prisustva zagađujućih materija u vodi su: zaštita izvorišta i ponovno korišćenje većine komunalnih i industrijskih otpadnih voda. Konvencionalnim tretmanima prečišćavanja otpadnih voda mnoge zagađujuće materije ne mogu u potpunosti biti uklonjene. S druge strane, naprednim tehnologijama, moguće je dobiti vodu visokog kvaliteta. Unapređeni oksidacioni procesi, koje karakteriše generisanje hidroksil radikala, prepoznati su kao jedna od potencijalnih tehnologija za uklanjanje organskih zagađujućih materija iz različitih otpadnih voda. Sintetičke organske boje prisutne u efluentima otpadnih voda moraju biti uklonjene ili uništene pre ispuštanja u prirodne recipiente. Imajući u vidu potencijalnu toksičnost proizvoda hemijske oksidacije, poželjno je da svaki proces primenjen za uklanjanje sintetičkih organskih boja dovodi do njihove potpune oksidacije do ugljendioksida, vode i mineralnih kiselina. Proces koji ovo omogućava i koji je vrlo efikasan u degradaciji različitih vrsta boja je Fenton proces.

Tokom eksperimenta ustanovljen je izražen uticaj pH vrednosti na odigravanje heterogenog Fenton procesa, dok je uticaj ostalih faktora zanemarljiv. Ustanovljeni su sledeći optimalni procesni uslovi heterogenog Fenton procesa za uklanjanje žute grafičke boje: koncentracija boje od 180 mg/l, koncentracija katalizatora $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 60 mg/l, koncentracija vodonik-peroksida od 1mM i pH vrednost 2, pri čemu efikasnost obezbojavanja dostiže vrednost do 76,7%. Promena bilo kojih faktora, uključujući inicijalnu koncentraciju boje, dozu katalizatora ili koncentraciju vodonik-peroksida ne uslovljava promenu efikasnosti heterogenog Fenton procesa.

U slučaju tretmana realnog efluenta najveća efikasnost obezbojavanja od 43% postignuta je u 75. minutu reakcije čime je potvrđena smanjena katalitička aktivnost gvožđe(III)-molibdata u poređenju sa sintetičkim rastvorom čiste boje. Iz toga se zaključuje da se efikasnosti obezbojavanja uspešno primenjuju u procesu uklanjanja žute boje primenom Fenton tretmana.

7. LITERATURA

- [1] S. Tian, J. Zhang, J. Chen, L. Kong, J. Lu, F. Ding, Y. Xiong, "Fe₂(MoO₄)₃ as an effective photo-Fenton-like catalyst for the degradation of anionic and cationic dyes in a wide pH range", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 52, pp. 13333-13341, August 2013.
- [2] Gvoić, V. Ispitivanje mogućnosti primene Fenton-procesa u tretmanu obojenih otpadnih voda grafičke industrije, doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, pp. 1 – 189, 2019.

Kratka biografija:

Stana Marijanac rođena je u Novom Sadu 1994. godine. Diplomski rad na Fakultetu Tehničkih Nauka iz oblasti Grafičko inženjerstvo i dizajn odbranila je 2017. godine. Kontakt: stanamarijanac@gmail.com

Miljana Prica je obrazovanje doktora nauka stekla na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. U zvanju redovnog profesora je od 2019. godine.

Vesna Gvoić je obrazovanje doktora nauka stekla na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. U zvanju asistenta sa doktoratom je od 2019. godine.