

**OKSIDATIVNA DEGRADACIJA CRNE GRAFIČKE BOJE PRIMENOM
HETEROGENE FENTON KATALIZE****OXYDATIVE DEGERADATION OF BLACK PRINTING DYE USING
HETEROGENEOUS FENTON CATALYSIS**Miloš Joksimović, Vesna Gvoić, Miljana Prica, *Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad***Oblast – GRAFIČKO INŽENJERSTVO I DIZAJN**

Kratka sadržaj – Predmet istraživanja ovog rada fokusiran je na tehnologiji flekso štampe u cilju tretmana crne flekso grafičke boje primenom Fenton procesa, kao i ispitivanje uticaja pojedinih parametara na efikasnost obezbojavanja. Fenton proces predstavlja jedan od najefikasnijih unapređenih procesa oksidacije koji se primenjuje za oksidaciju/koagulaciju voda koje imaju visok sadržaj površinski aktivnih materija kao i mnogih drugih teško degradabilnih jedinjenja. Bazira se na generisanju hidroksil radikala iz vodonik-peroksida jonima gvožđa kao katalizatorima pri kiseljoj vrednosti i ambijentalnim uslovima. Tokom eksperimenta ustanovljeno je da koncentracija katalizatora i pH vrednost u najvećoj meri doprinose odigravanju i efikasnosti heterogenog Fenton procesa. Takođe je ustanovljeno da smanjenje pH vrednosti dovodi do povećanja efikasnosti obezbojavanja sintetičkog rastvora crne boje.

Ključne reči: flekso štampa, grafičke boje, Fenton proces

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 black 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 oxidation/coagulation of water with high content of surfactants and other 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, it was found that the catalyst concentration and the pH value largely contribute to the efficiency of the heterogeneous Fenton process. 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, definitive screening design

1. UVOD

Grafičke boje su jedne od najvećih zagađujućih supstanci u grafičkoj industriji. Najveći negativni uticaj po radnu i životnu sredinu imaju tzv. solventne boje – boje koje imaju visok sadržaj rastvarača.

NAPOMENA:

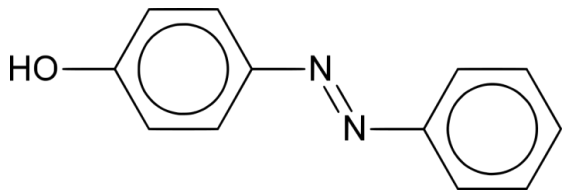
Ovaj rad proistekao je iz master rada čiji mentor je bila dr Miljana Prica, vanr. prof.

Drugi vid opasnih materija u grafičkoj boji je sadržaj teških metala. Fenton proces predstavlja jedan od najefikasnijih unapređenih procesa oksidacije koji se primenjuje za oksidaciju/koagulaciju voda koje imaju visok sadržaj površinski aktivnih materija, kao i mnogih drugih teško degradabilnih jedinjenja. Fenton proces se bazira na generisanju hidroksil radikala iz vodonik-peroksida jonima gvožđa kao katalizatorima pri kiseljoj vrednosti i ambijentalnim uslovima.

Postoje dva sistema Fenton procesa, a to su homogen i heterogen Fenton proces. Jedna od prednosti Fenton procesa u odnosu na druge oksidacione tehnike je to što nije neophodna upotreba energije za aktiviranje vodonik-peroksida, zato što se reakcija odvija na atmosferskom pritisku i na sobnoj temperaturi. Ova metoda zahteva relativno kratko vreme reakcije i upotrebu reagensa koji su jednostavni za rukovanje. Takođe, vodonik-peroksid se lako razlaže dajući H₂O i CO₂ kao krajnje proizvode i smatra se reagensom koji nije štetan po životnu sredinu. Glavna prednost Fenton procesa jeste jednostavnost tehnologije: gvožđe je netoksičan i rasprostranjen element, vodonik-peroksid je jednostavan za manipulaciju i bezbedan po životnu sredinu i skoro da ne daje rezidual nakon tretmana. Fenton procesom se može postići potpuna mineralizacija organskih supstanci do jedinjenja koja nisu štetna, tj. CO₂ i vode. Efikasnost oksidacionog Fenton procesa zavisi od faktora kao što su temperatura, pH, koncentracija vodonik-peroksida i katalizatora i od redukcije Fe³⁺ do Fe²⁺. Fenton proces ima određene nedostatke, a neki od njih su visoka cena vodonik-peroksida i uzani opseg kiselih pH vrednosti.

2. MATERIJALI I HEMIKALIJE

U eksperimentalnom delu korišćene su 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 (Fe₂(MoO₄)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 deionizovana voda i hemikalije čistoće *pro analysi*. Eksperimenti su izvršeni na uzorcima vodenih rastvora crne flekso grafičke boje, proizvedene od strane Flint grupe. Strukturna formula i osnovne karakteristike grafičke boje su prikazane na slici 1.



Slika 1. Strukturna formula crne boje

3. SINTEZA I KARAKTERIZACIJA FENTON KATALIZATORA - $Fe_2(MoO_4)_3$

Heterogeni Fenton katalizator, $Fe_2(MoO_4)_3$, je sintetisan prema proceduri autora Tian i sar. [1] pri čemu je korišćen vlažni hemijski postupak. Rastvor amonijum-hidroksida (2M) je dodat rastvoru amonijum-molibdata-tetrahidrata (0,01 M), a potom 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 dejonizovanom 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, $Fe_2(MoO_4)_3$, je ispitana primenom rendgenske difrakcione analize (eng. X-ray diffraction - XRD). XRD analiza je sprovedena na osušenom uzorku $Fe_2(MoO_4)_3$ na Rigaku Mini-Flek II desktop rendgenskom difraktometru sa Cu K α zračenjem, u rasponu 2 θ , od 3° do 90°, sa korakom od 0,03°.

4. EKSPERIMENT

4.1 Efikasnost obezbojavanja

Ispitivanje efikasnosti obezbojavanja vodenog rastvora crne grafičke boje vršeno je serijom eksperimenata na aparaturi za JAR test (FC6S Velp scientific, Italija). Eksperimenti su sprovedeni mešanjem 0,25 l vodenog rastvora grafičke boje koncentracije 20 - 180 mg/l sa Fenton katalizatorom (koncentracija gvožđa 0,75 - 60 mg/l). Nakon podešavanja pH vrednosti (AD110 Adwa), dodatkom 0,1 M rastvora ccH_2SO_4 ili NaOH, uzorci su mešani u vremenskom periodu od 180 minuta, pri brzini mešanja od 120 o/min i konstantnoj temperaturi od 23 °C. Nakon isteka reakcionog vremena, merena je apsorbanca na talasnoj dužini od 613 nm. Sva spektrofotometrijska merenja, uključujući određivanje apsorpcionih maksimuma (λ_{max}) za ispitivanu boju kao i praćenje promene apsorbanacije tokom eksperimenata, vršena su na UV/VIS spektrofotometru Genesys 10S, Thermo Fisher. Efikasnost obezbojavanja vodenog rastvora grafičke boje realnog efluenta izračunata je prema jednačini (1):

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

gde je: A_0 - početna apsorbanca obojenog vodenog rastvora boje ili efluenta, a A - apsorbanca 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) (Liqui TOC 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: TOC_0 - sadržaj ukupnog organskog ugljenika u rastvoru boje pre primenjenog tretmana, a TOC - sadržaj ukupnog organskog ugljenika u rastvoru boje nakon primenjenog tretmana.

4.3 Kinetika obezbojavanja realnog efluenta

Budući da se celokupan proces uklanjanja boje ne može opisati jednostavnom kinetikom reakcije, u ovom radu je korišćen Behnajady - Modirshahla - Ghanbary model (BMG) (Behnajady et al, 2007). Kinetički model je korišćen za opisivanje procesa uklanjanja boje iz realnog efluenta pri optimalnim vrednostima koncentracije katalizatora, vodonik-peroksida i pH vrednosti rastvora, pri čemu su reakcije zaustavljane u vremenskim periodima od 5 do 180 minuta, nakon čega je merena apsorbanca rastvora.

Matematički BMG model prikazan je u jednačini (3), [3]:

$$At/A_0 = 1 - (t/(m+bt)) \quad (3)$$

gde A_0 i At predstavljaju početnu apsorbanca boje, odnosno apsorbanca boje u određenom vremenskom periodu t , dok su b i m konstante BMG modela koje se odnose na kinetiku reakcije i oksidacioni kapacitet, respektivno.

4.4 Dizajn eksperimenta

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). Dizajn DSD analize omogućava da se sa manjim brojem eksperimenata obezbedi dovoljan broj stepeni slobode koji će omogućiti modeliranje svih potrebnih varijabli u posmatranom procesu. Stoga su svi eksperimenti 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. EVALUACIJA DSD MODELA I OPTIMIZACIJA FENTON PROCESA

U tabeli 2 prikazani su rezultati uklanjanja crne boje iz sintetičkog rastvora, pri čemu je ustanovljen opseg efikasnosti heterogenog Fenton procesa od 0,12 do 58,55%.

Na osnovu procenjenih regresionih koeficijenata (tabela 3) uočava se da koncentracija katalizatora i pH vrednost u najvećoj meri doprinose odigravanju i efikasnosti heterogenog Fenton procesa ($< 0,05$). Pored toga, ustanovljena je i jedna značajna dvofaktorska interakcija između koncentracije, boje i pH.

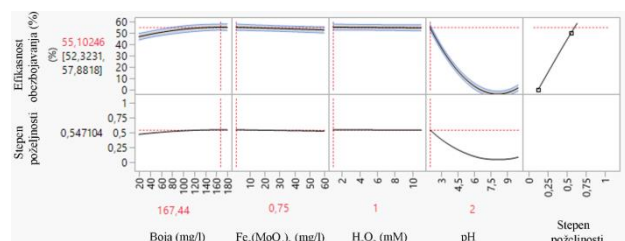
Tabela 2. Efikasnost heterogenog Fenton procesa u obezbojavanju sintetičkog rastvora crne grafičke boje

Uzorak	Efikasnost Fenton procesa (%)
1	0,12
2	39,81
3	54,15
4	0,93
5	0,44
6	1,85
7	47,22
8	50,76
9	0,22
10	0,37
11	58,55
12	0,35
13	0,93
14	0,25
15	47,96

Tabela 3. Procenjeni regresioni koeficijenti

Parametar	Procenjena vrednost	Standardna greška	t vrednost	Verovatnoća $> t $
Boja (mg/l)	1,5815	0,5575	2,84	0,0609
$Fe_2(MoO_4)_3$ (mg/l)	-1,232	0,5575	-2,21	0,0403
H_2O_2 (mM)	-0,288	0,5575	-0,52	0,6118
pH	-24,507	0,5575	-43,96	$< 0,0001$
Boja * pH	-2,622	0,6233	-4,21	0,0005

Dijagram optimizacije prikazan je slici 2 i ocenjuje najbolju mogućnost uklanjanja crne boje pri optimalnim procesnim uslovima heterogenog Fenton procesa. Jasno se uočava izražen uticaj pH vrednosti, dok promena ostalih procesnih uslova ne dovodi do značajne razlike u predloženoj maksimalnoj efikasnosti tretmana od 55,1%. Optimalni procesni uslovi su sledeći: koncentracija boje od 167 mg/l, koncentracija katalizatora od 0,75 mg/l, koncentracija vodonik-peroksida od 1 mM i pH 2. U slučaju povećanja pH vrednosti došlo bi do značajnog smanjenja efikasnosti procesa, čak i do 0,7%.



Slika 2. Dijagram optimizacije $Fe_2(MoO_4)_3/H_2O_2$ Fenton procesa

5.1 Tretman i karakterizacija realnog efluenta crne boje pri optimalnim uslovima Fenton procesa

U cilju utvrđivanja mogućnosti primene optimizovanog heterogenog Fenton procesa, realan efluent generisan nakon procesa štampe obojen crnom bojom je podvrgnut tretmanu pri ustanovljenim optimalnim vrednostima procesnih parametara. U slučaju heterogenog Fenton procesa najveća efikasnost od 49,85% je postignuta nakon 60 minuta odigravanja reakcije.

Rezultati fizičko-hemijske karakterizacije efluenta obojenog crnom bojom pre i nakon tretmana su prikazani u tabeli 4. Povećana provodljivost nakon sprovedenog tretmana ukazuje na formiranje brojnih produkata degradacije i oslobađanje određenih 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. pH vrednost tretiranog efluenta je ostala nepomenjena, budući da je na početku eksperimenta podešena na vrednost 2, kao ustanovljena optimalna pH vrednost. Nakon sprovedenog tretmana uočeno je i smanjenje mutnoće rastvora.

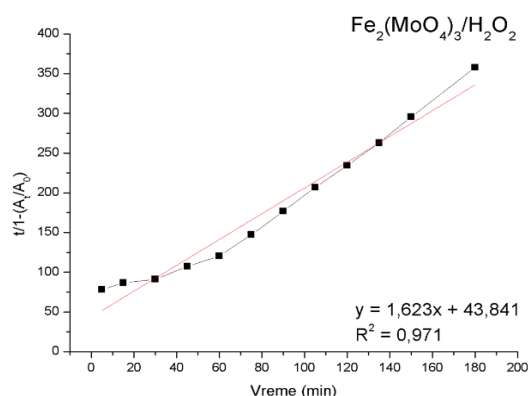
Tabela 4. Fizičko-hemijska karakterizacija realnog efluenta crne boje pre i nakon tretmana

Parametar	Realan efluent	Tretiran realan efluent
pH	7,87	2,04
Provodljivost ($\mu S/cm$)	590	820
Temperatura ($^{\circ}C$)	22,6	21,3
Mutnoća (NTU)	57,1	33,8
TOC (mgC/l)	106,55	58,17

Uzimajući u obzir pretpostavljenu fragmentaciju kompleksnog molekula crne boje, mineralizacija boje se tumači sa aspekta utvrđene TOC vrednosti, pri čemu je ustanovljen stepen mineralizacije od 45,40%. Na osnovu dobijenih rezultata pretpostavlja se da je molekul crne boje razgrađen do određenih alifatičnih jedinjenja.

5.2 Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog crnom grafičkom bojom

Rezultati ispitivanja kinetike obezbojavanja realnog efluenta primenom heterogenog Fenton procesa prikazani su na slici 3.



Slika 3. Kinetika obezbojavanja realnog efluenta obojenog crnom bojom pri optimalnim uslovima

Niske vrednosti parametra $1/m$ ukazuju da efikasno uklanjanje crne boje iz realnog efluenta zahteva duže reakciono vreme za postizanje visoke efikasnosti pre svega zbog kompleksnosti tretiranog matriksa.

6. ZAKLJUČAK

Zagađenje voda predstavlja ogroman problem za čovečanstvo i planetu. Osim što uzrokuje zdravstvene probleme, zagađenje voda ugrožava i floru i faunu. Industrijske otpadne vode u mnogome učestvuju u celokupnom zagađenju vodenih ekosistema, a veliki deo njih potiče iz štamparskih industrija. Konvencionalni tretmani se nisu najbolje pokazali u prečišćavanju otpadnih voda, jer mnoge zagađujuće materije ne mogu biti u potpunost uklonjene. Jedna od potencijalnih tehnologija za uklanjanje organskih zagađujućih materija su unapređeni oksidacioni procesi. Jedan od tih procesa, koji je vrlo efikasan u degradaciji različitih vrsta boja, jeste Fenton proces.

Eksperimentalni deo rada vršen je u cilju degradacije crne flekso grafičke boje heterogenim Fenton procesom. Kao hemikalije su korišćeni vodonik-peroksid, natrijum-hidroksid i sumporna kiselina a kao katalizator gvožđe (III) molibdat. Eksperimenti su sprovedeni mešanjem 0,25 l vodenog rastvora grafičke boje koncentracije 20 - 180 mg/l sa Fenton katalizatorom (koncentracija gvožđa 0,75 - 60 mg/l).

Tokom eksperimenta ustanovljeno je da koncentracija katalizatora i pH vrednost u najvećoj meri doprinose odigravanju i efikasnosti heterogenog Fenton procesa. Takođe se došlo do zaključka da smanjenje pH vrednosti dovodi do povećanja efikasnosti obezbojavanja sintetičkog rastvora crne boje. Ustanovljeni su sledeći optimalni procesni uslovi heterogenog Fenton procesa za uklanjanje crne grafičke boje: koncentracija boje od 167 mg/l, koncentracija katalizatora od 0,75 mg/l, koncentracija vodonik-peroksida od 1 mM i pH. U slučaju povećanja pH vrednosti došlo bi do značajnog smanjenja efikasnosti procesa, čak i do 0,7%.

U slučaju heterogenog Fenton procesa najveća efikasnost od 49,85% je postignuta nakon 60 minuta odigravanja reakcije. Nakon sprovedenog tretmana uočeno je i smanjenje mutnoće rastvora.

Efikasno uklanjanje crne boje iz realnog efluenta zahteva duže reakciono vreme za postizanje visoke efikasnosti pre svega zbog kompleksnosti tretiranog matriksa.

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] M. Behnajady, N. Modirshahla, F. Ghanbary, "A kinetic model for the decolorization of C.I. Acid Yellow 23 by Fenton process", *J. Hazard. matter.*, Vol. 148, pp. 98-102, September 2007.
- [3] N. Ertugay, F. Acar, "Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study", *Arab. J. Chem.*, Vol. 10, pp. 1158-1163, February 2017.

Kratka biografija:

Miloš Joksimović rođen je u Novom Sadu 1990. godine. Diplomski rad na Fakultetu Tehničkih Nauka iz oblasti Grafičko inženjerstvo i dizajn odbranio je 2015. godine. Kontakt: joxa29@hotmail.com

Miljana Prica je obrazovanje doktora nauka stekla na Prirodno-matematičkom fakultetu u Novom Sadu. U zvanju vanrednog profesora je od 2014. godine.