

Optimizacija razgradnje fenola primjenom fenton sličnog procesa

Šošić, Matea

Master's thesis / Diplomski rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:445626>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-17**

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**OPTIMIZACIJA RAZGRADNJE FENOLA PRIMJENOM FENTON
SLIČNOG PROCESA**

DIPLOMSKI RAD

MATEA ŠOŠIĆ

Mat. br. 226

Split, listopad 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

DIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
ZAŠTITA OKOLIŠA

OPTIMIZACIJA RAZGRADNJE FENOLA PRIMJENOM FENTON
SLIČNOG PROCESA

DIPLOMSKI RAD

MATEA ŠOŠIĆ

Matični broj 226
Split, listopad 2019.

UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
GRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
ENVIRONMENTAL PROTECTION

OPTIMIZATION OF PHENOL DEGRADATION USING THE
“FENTON LIKE” PROCESS

DIPLOMA THESIS

MATEA ŠOŠIĆ
Parent number: 226
Split, October 2019.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

DIPLOMSKI RAD

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Diplomski studij kemijske tehnologije: Zaštita okoliša

Znanstveno polje: Kemijско inženjerstvo
Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Tema rada je prihvaćena na 19. Sjednici Fakultetskog vijeća Kemijско-tehnološkog fakulteta

Mentor: Doc. dr. sc. Marin Ugrina

OPTIMIZACIJA RAZGRADNJE FENOLA PRIMJENOM FENTON SLIČNOG PROCESA

Matea Šošić, 226

Sažetak: U ovom radu je provedena optimizacija razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa. Utjecaj pH, koncentracije Fe^{3+} iona i H_2O_2 , molarnog koncentracijskog omjera $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ te vremena kontakta na stupanj razgradnje fenola je praćen preko smanjenja kemijske potrošnje kisika, *KPK*. Rezultati su pokazali najveći stupanj razgradnje fenola pri $\text{pH}_0=4,08$; masenoj koncentraciji Fe^{3+} od 9 mg/L; molarnom omjeru $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$ i vremenu kontakta od 2 sata. Kinetički rezultati ukazuju da je stvarni red reakcije između prvog i drugog reda.

Ključne riječi: otpadna voda, fenol, kinetika, napredni oksidacijski procesi, Fenton sličan proces

Rad sadrži: 65 stranica, 19 slika, 13 tablica, 39 literaturnih referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za obranu:

1. Izv. prof. dr. sc. Miroslav Labor - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član
3. Doc. dr. sc. Marin Ugrina - član - mentor

Datum obrane: 7. listopada 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijско-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

DIPLOMA THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Graduate study of Chemical Technology: Environmental Protection

Scientific area: Technical sciences

Scientific field: Chemical engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 19

Mentor: PhD. Marin Ugrina

OPTIMIZATION OF PHENOL DEGRADATION USING THE “FENTON LIKE” PROCESS

MATEA ŠOŠIĆ, 226

Abstract: In this paper, optimization of phenol degradation was performed using a “Fenton like” process. The influence of pH, the concentration of Fe^{3+} ions and H_2O_2 , the molar concentration ratio of $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$, and the contact time on the degree of degradation of phenol were monitored via a decrease in the chemical oxygen demand, *COD*. The results show the highest degree of degradation of phenol at $\text{pH}_o=4.08$; a mass concentration of Fe^{3+} of 9 mg/L; a molar ratio of $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$ and a contact time of 2 hours. The kinetic results indicate that the real order of reaction is between the first and the second order.

Keywords: wastewater, phenol, kinetics, advanced oxidation processes, “Fenton like” process

Thesis contains: 65 pages, 19 figures, 13 tables, 39 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. PhD. Miroslav Labor, Associate professor - chair person
2. PhD. Ivona Nuić, Assistant professor - member
3. PhD. Marin Ugrina, Assistant professor – member, supervisor

Defence date: October 7th 2019

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Diplomski rad je izrađen u Zavodu za inženjerstvo okoliša, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Marina Ugrine u razdoblju od veljače do listopada 2019. godine.

Zahvaljujem se mentoru doc. dr. sc. Marinu Ugrini koji je svojim znanstvenim i stručnim savjetima oblikovao ideju te mi pomogao pri izradi ovog diplomskog rada.

Najveća hvala mojoj obitelji, ponajviše mojim roditeljima, sestrama i bratu, na bezuvjetnoj potpori, strpljenju i vjeri u mene tijekom studiranja.

Također, veliko hvala mojim prijateljima i kolegama na uzajamnom pomaganju i druženju tijekom čitavog mog studiranja.

ZADATAK

1. Pripremiti modalne otopine fenola.
2. Ispitati utjecaj pH, koncentracije Fe^{3+} i H_2O_2 , molarnog koncentracijskog omjera $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$, koncentracije fenola te vremena kontakta na stupanj razgradnje fenola.
3. Provesti razgradnju fenola iz modalnih otopina primjenom Fenton sličnog procesa.
4. Učinkovitost razgradnje fenola pratiti preko kemijske potrošnje kisika.
5. Prije i nakon provedbe eksperimenata odrediti kemijsku potrošnju kisika te izračunati stupanj razgradnje fenola izražen preko kemijske potrošnje kisika.
6. Temeljem dobivenih rezultata provesti optimizaciju procesa razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa.

SAŽETAK

U ovom radu je provedena optimizacija razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa. Utjecaj pH, koncentracije Fe^{3+} iona i H_2O_2 , molarnog koncentracijskog omjera $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ te vremena kontakta na stupanj razgradnje fenola je praćen preko smanjenja kemijske potrošnje kisika, *KPK*. Rezultati su pokazali najveći stupanj razgradnje fenola pri $\text{pH}_0=4,08$; masenoj koncentraciji Fe^{3+} od 9 mg/L; molarnom omjeru $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$ i vremenu kontakta od 2 sata. Kinetički rezultati ukazuju da je stvarni red reakcije između prvog i drugog reda

Ključne riječi: otpadna voda, fenol, kinetika, napredni oksidacijski procesi, Fenton sličan proces

ABSTRACT

In this paper, optimization of phenol degradation was performed using a “Fenton like” process. The influence of pH, the concentration of Fe^{3+} ions and H_2O_2 , the molar concentration ratio of $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$, and the contact time on the degree of degradation of phenol were monitored via a decrease in the chemical oxygen demand, *COD*. The results show the highest degree of degradation of phenol at $\text{pH}_0=4.08$; a mass concentration of Fe^{3+} of 9 mg/L; a molar ratio of $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$ and a contact time of 2 hours. The kinetic results indicate that the real order of reaction is between the first and the second order.

Keywords: wastewater, phenol, kinetics, advanced oxidation processes, “Fenton like” process

SADRŽAJ

UVOD	1
1. OPĆI DIO	2
1.1. Fenol	3
1.2. Svojstva fenola.....	4
1.2.1. Kiselost fenola	5
1.2.2. Oksidativnost	5
1.3. Proizvodnja fenola	6
1.3.1. Kumenski postupak.....	6
1.3.2. Proces sulfoniranja benzena.....	8
1.3.3. Proizvodnja fenola iz toluena	9
1.3.4. Klorbenzenski postupaks	9
1.4. Primjena i uporaba fenola	10
1.5. Toksičnost fenola	11
1.6. Otpadne vode onečišćene fenolom	12
1.6.1. Reaktivnost fenolnih spojeva u vodnom ekosustavu	13
1.7. Postupci uklanjanja fenola	14
1.7.1. Ekstrakcija	14
1.7.2. Pervaporacija	14
1.7.3. Destilacija	14
1.7.4. Adsorpcija	15
1.7.5. Membranski procesi.....	15
1.7.6. Biološki procesi obrade	16
1.8. Napredni oksidacijski procesi	17
1.8.1. Kemijski napredni oksidacijski procesi - Fenton proces	17
1.8.2. Fotokemijski napredni oksidacijski procesi - UV foto Fenton proces.....	19
1.8.3. Fotokatalitički napredni oksidacijski procesi - Fotokataliza	19
1.8.4. Elektrokemijski napredni oksidacijski procesi - Elektro Fenton proces.....	20
2. EKSPERIMENTALNI DIO	22
2.1. Kemikalije.....	23
2.2. Priprema vodenih otopina fenola	23
2.2.1. Određivanje koncentracije fenola	23

2.2.1.1. Određivanje kemijske potrošnje kisika permanganatnom metodom.....	23
2.3. Ispitivanje utjecaja eksperimentalnih uvjeta na učinkovitost razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog reagensa	25
2.3.1. Utjecaj molarnih koncentracijskih omjera $Fe^{3+}:H_2O_2$ i pH.....	25
2.3.2. Utjecaj koncentracije Fe^{3+} iona.....	26
2.3.3. Utjecaj koncentracije fenola	27
2.3.4. Utjecaj vremena kontakta	28
2.4. Obrada eksperimentalnih rezultata	28
3. REZULTATI	29
3.1. Rezultati ispitivanja eksperimentalnih uvjeta na učinkovitost razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa	30
3.1.1. Utjecaj molarnog koncentracijskog omjera Fenton sličnog reagensa i pH ..	30
3.1.2. Rezultati utjecaja koncentracije Fe^{3+} iona	33
3.1.3. Rezultati utjecaja koncentracije fenola	34
3.1.4. Rezultati utjecaja vremena kontakta	35
4. RASPRAVA	36
4.1. Utjecaj dodatka Fenton sličnog reagensa na porast <i>KPK</i>	37
4.2. Utjecaj molarnog koncentracijskog omjera Fenton sličnog reagensa i pH	39
4.2.1. Utjecaj pH	39
4.2.2. Utjecaj koncentracije vodikovog peroksida.....	42
4.2.3. Praćenje promjene pH.....	45
4.3. Utjecaj koncentracije Fe^{3+} iona.....	46
4.4. Utjecaj koncentracije fenola	48
4.5. Utjecaj vremena kontakta	49
4.5.1 Kinetička analiza.....	50
4.5.1.1. Testiranje kinetičkih modela.....	56
4.6. Osvrt na optimizaciju razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa	58
5. ZAKLJUČAK	60
6. LITERATURA	62

UVOD

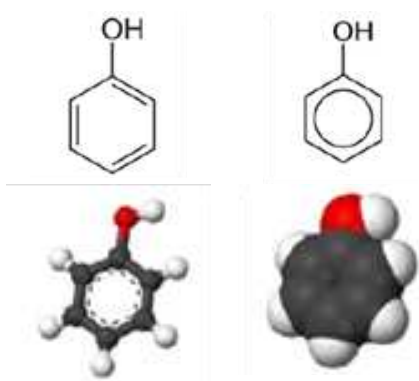
Fenol i derivati fenola imaju poseban značaj u području obrade otpadnih voda budući da je industrijska primjena fenola izrazito široka. To ima za posljedicu nastanak velikih količina otpadnih voda koje sadrže fenolne spojeve. Kako fenolni spojevi nisu biološki razgradljivi, primjena bioloških postupaka obrade nije efikasna. Stoga fizikalno-kemijski postupci obrade poput koagulacije/flokulacije, kemijske oksidacije i membranskih tehnika su poželjnije. Među njima, oksidacijski postupci, a posebice napredni oksidacijski postupci kao što je Fenton i Fenton slični procesi su učinkoviti zbog stvaranja izrazito reaktivnog oksidansa - slobodnih hidroksilnih radikala ($\cdot\text{OH}$). Slobodni hidroksilni radikali kod Fenton procesa nastaju u kemijskoj reakciji Fe^{2+} iona i H_2O_2 , dok je Fe^{2+} ion zamijenjen sa Fe^{3+} ionom kod Fenton sličnog procesa. Slobodni hidroksilni radikali imaju sposobnost razgradnje teško razgradljivih organskih tvari iz otpadnih voda do produkata potpune oksidacije, ugljikovog(IV) oksida i vode što ove procese čini ekološki prihvatljivima. Napredni oksidacijski procesi često se koriste i uz druge metode obrade otpadnih voda. Prednost ovih procesa je što za razliku od fizikalno-kemijskih i bioloških načina obrade otpadnih voda ne stvaraju ili stvaraju vrlo malu količinu otpadnog mulja te proces razgradnje traje kratko.

U ovom radu primijenjen je homogeni Fenton sličan proces na razgradnju fenola. Cilj rada bio je optimizirati proces razgradnje fenola ispitujući utjecaj pH, koncentracije Fe^{3+} i H_2O_2 , molarnog koncentracijskog omjera $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$, koncentracije fenola te vremena kontakta na učinkovitost razgradnje fenola.

1. OPĆI DIO

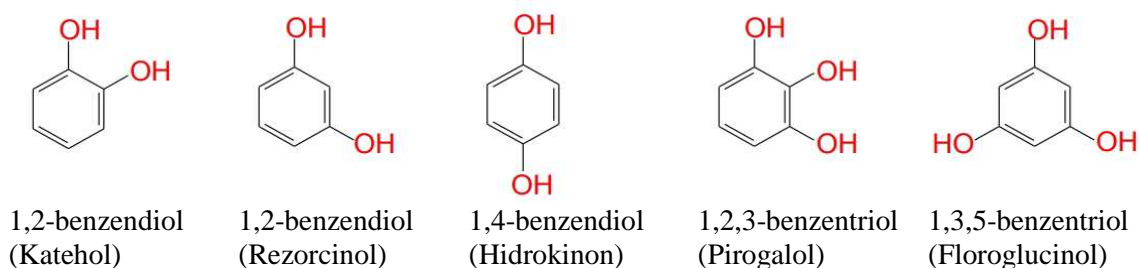
1.1. Fenol

Fenol je aromatski organski spoj molekulske formule C_6H_5OH . Molekula se sastoji od fenilne skupine ($-C_6H_5$) vezane na jednu hidroksilnu skupina ($-OH$). Naziv fenol potječe od grčke riječi fen (phènè), kojom je A. Laurenz nazvao benzen, koji se upotrebljavao za rasvjetni plin.¹ Na slici 1.1. prikazane su strukturne formule fenola.



Slika 1.1. Strukturne formule fenola.²

Pojam fenol ujedno je i naziv za njegov najjednostavniji član monohidroksibenzen (C_6H_5OH), poznat i kao benzenol ili karbonilna kiselina. Neki od najvažnijih fenolnih spojeva su: krezol, hidrokinon, rezorcinol, pirogalol, naftoli i dr. Na slici 1.2. prikazani su neki od najvažnijih fenolnih spojeva.^{1,2}



Slika 1.2. Strukturne formule važnijih fenolnih spojeva.³

Fenolni spojevi su široko rasprostranjeni u prirodi, a nalaze se u eteričnim uljima biljaka. Na primjer, vanilin je izoliran iz vanilije i daje joj glavni okus. Ostali fenoli dobiveni iz biljaka uključuju timol, izoliran iz timijana i eugenol, izoliran iz klinčića. Na primjer tirozin aminokiselina se nalazi u mnogim proteinima; serotonin je

neurotransmitter u mozgu kao i urushiol, otrovno ulje koje izlučuje otrovni bršljan, kao zaštitu od nametnika, a nalazi se i u eteričnim uljima biljaka.³

1.2. Svojstva fenola

Fenoli su slični alkoholima, ali se ne svrstavaju u alkohole jer hidroksilna skupina nije vezana na zasićeni ugljikov atom, već je direktno vezana na aromatski ugljikovodik. Za razliku od alkohola formiraju jače vodikove veze, što uzrokuje viša vrelišta i tališta od drugih spojeva sa sličnim molekulskim masama (Tablica 1.1.).

Tablica 1.1. Usporedba fizikalnih svojstava fenola, toluena i fluorbenzena.³

Fizikalno svojstvo	Fenol C_6H_5OH	Toluen $C_6H_5CH_3$	Fluorbenzen C_6H_5F
Molekulska masa, g/mol	94	92	96
Talište, °C	43	-95	-41
Vrelište, °C	132	111	85

Sposobnost fenola da formiraju snažne vodikove veze povećava i njihovu topljivost u vodi. Kada se kristalni fenol ostavi u vlažnom okruženju, iz zraka apsorbira dovoljno vode da tvori kapljice tekućine. Fenoli su jače kiseline od alkohola zbog utjecaja aromatskog prstena. U obliku je bezbojne tekućine ili bijele krute tvari pri sobnoj temperaturi, kao što je prikazano na slici 1.3.³



Slika 1.3. Fenol u obliku kristalne tvari.²

Hidrokinon (1,4-benzendiol) je spoj posebno podložan oksidaciji, jer sadrži dva atoma kisika u pravilom odnosu, koje otpuštanjem vodikovih atoma tvore kinon.⁴

1.3. Proizvodnja fenola

Fenol se proizvodi od sredine 19. stoljeća (1860.), najprije se dobivao iz katrana kamenog ugljena pa je nazvan karbolnom kiselinom, a danas se najviše proizvodi iz nafte (oko 7 milijardi kilograma godišnje). Jedna od prvih primjena fenola bila je kao antiseptik, a krajem 19. stoljeća postaje važna industrijska sirovina za sintezu boja, plastike, aspirina, eksploziva itd. Godine 1872. otkrivena je mogućnost kondenzacije fenola i aldehida pri čemu se dobiva metanal, koji služi za dobivanje smolastih spojeva. Formaldehidne smole su osnova najstarije plastike poput melamina i bakelita koji se koriste u električnoj opremi. Fenol i njegovi kemijski derivati neophodni su za proizvodnju polikarbonata, bakelita, epoksida, najlona, deterdženata, herbicida i brojnih farmaceutskih lijekova.^{1,2}

Fenol se može proizvesti i kemijski, oksidacijskim postupkom toluena i zagrijavanjem monoklorbenzena s natrijevim hidroksidom. Neki od procesa dobivanja fenola su: kumenski proces, proces sulfoniranja benzena, iz toluena, klorbenzenski proces itd.⁵

1.3.1. Kumenski postupak

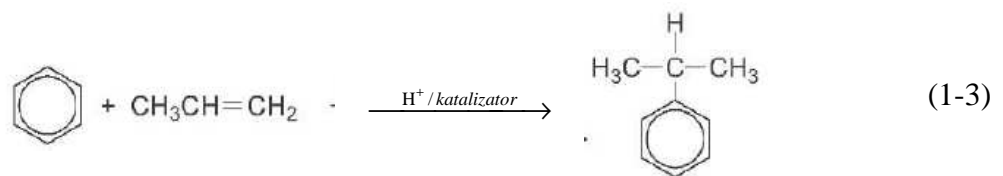
Većina fenola nastaje procesom kumenizacije, koji je poznat kao Hockov proces a zasniva se na oksidaciji kumena u kumen hidroperoksid (KHP) i njegovoj kiselinskoj pregradnji u fenol i nusproizvod aceton.⁶

Proces se sastoji od tri faze:

1. Proizvodnja kumena
2. Konverzija kumena u kumen hidroperoksid
3. Raspadanje kumen hidroperoksida.

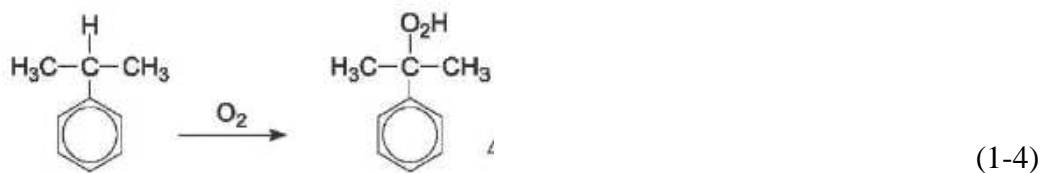
Proizvodnja kumena

Proces se zasniva na alkilaciji kumena (izopropilbenzen), koji nastaje reakcijom benzena i propilena u tekućoj fazi uz upotrebu Friedel-Craftsovih katalizatora ili u plinovitoj fazi uz kiselinske katalizatore što je prikazano reakcijom (1-3). U tekućoj fazi katalizator za alkilaciju je najčešće sumporna kiselina, dok je u plinovitoj fazi to fosforna kiselina koja se apsorbira na nosaču, u obliku polifosforne kiseline.^{6,7}



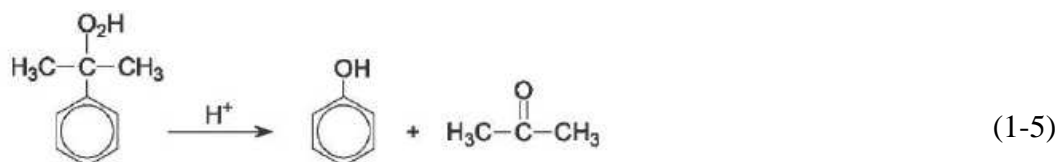
Konverzija kumena u kumen-hidroperoskid

U oksidacijsku kolonu zajedno s razrijeđenom otopinom sode dovodi se pročišćeni kumen koji se miješa s pročišćenim reciklirajućim kumenom. Otopina sode služi za održavanje pH vrijednosti između 6 i 8 na temperaturi od 110 do 115°C. Kumen se oksidira uz pomoć zraka te nastaje kumen-hidroperoskid što je prikazano reakcijom (1-4). Ostvaruje se konverzija kumena u kumen-peroskid od 20-25%, no taj se iznos može poboljšati radom pri nižim temperaturama. Pri višim temperaturama kumen hidroperoskid je nestabilan i može se razgraditi. Sirova smjesa iz oksidatora koncentrira se kako bi se dobilo 80% kumen peroksida.^{6,7}



Razgradnja kumen hidroperoskida

Kumen hidroperoskid se miješa s malom količinom sumporne kiseline pri temperaturi oko 70-80°C i pri niskom tlaku čime se nakon neutralizacije dobije fenol i propanon (acetone) što je prikazano reakcijom (1-5). Navedeni proizvodi se na kraju odvođuju u destilacijske kolone. Sastav dobivene smjese prikazan je u tablici 1.2.⁷



Tablica 1.2. Sastav destilata nakon razgradnje kumen hidroperoksida.⁶

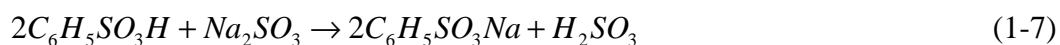
Spoj	Sastav, %
Fenol	14
Kumen	76
Aceton	8
Acetofenon	0,4
α -metil stiren	1,6

1.3.2. Proces sulfoniranja benzena

Ovaj način dobivanja fenola danas se rijetko upotrebljava, a odvija se u četiri faze:

1. sulfoniranje benzena s koncentriranom sumpornom kiselinom u suvišku pri temperaturi oko 110°C pri čemu nastaje benzensulfolna kiselina
2. neutralizacija benzensulfonske kiseline i suviška sumporne kiseline s natrijevim sulfitom
3. reakcija natrijeve soli benzensulfonske kiseline s natrijevim hidroksidom pri temperaturi od 300°C, pri čemu nastaje natrijev fenolat
4. hidroliza natrijevog fenolata sa SO₂ ili CO₂

Dobiveni sirovi fenol se odvaja od vode, a potom čisti višestupanjskom destilacijom. Nedostaci ovog procesa su velika korozivnost i velike količine otpadnih produkata Na₂CO₃ i Na₂SO₄. Četiri faze procesa prikazane su reakcijama:^{8,9}

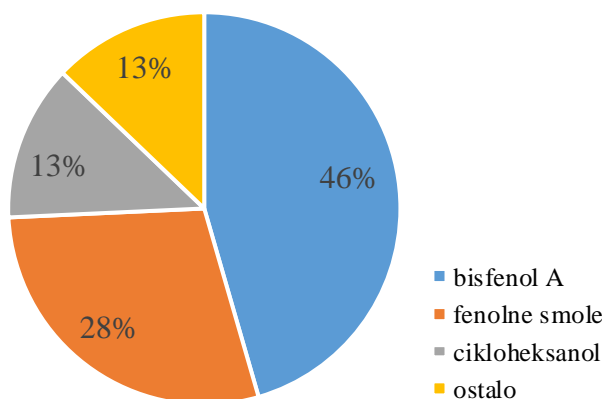


300°C i tlaku 300 bara. Dobivena smjesa se neutralizira dodavanjem HCl-a. Oslobođeni fenol se pročišćava destilacijom, dok se nusprodukt, difenil oksid odvaja ili obnavlja.

Nedostaci ovog načina dobivanja fenola su neželjeni klorirani ugljikovodici te skupa i neekonomična izgradnja novih postrojenja.⁸

1.4. Primjena i uporaba fenola

Fenoli su spojevi čija je uporaba danas nezaobilazna u poljoprivrednoj i farmaceutskoj industriji kao antioksidansi, kemijski intermedijeri, dezinficijensi, dodaci mazivima i benzinu te nafti, gumi, bojilima, plastici, itd. Na slici 1.5. prikazana je svjetska uporaba fenola u 2012. godini.



Slika 1.5. Svjetska uporaba fenola u 2012. godini.⁷

Najvažnija kemikalija koja se proizvodi iz fenola je bisfenol A, koji se dobiva iz fenola i acetona te se koristi za izradu polikarbonata. Dobivanje bisfenola A za izradu polikarbonata predstavlja najveće i najbrže rastuću upotrebu BPA. Fenol se može katalitički reducirati u cikloheksanol te se koristi u proizvodnji poliamida 6 i 6,6. Cikloheksan je glavna sirovina za dobivanje najznačajnijih monomera u proizvodnji poliamida. Također, temeljna je sirovina za dobivanje adipinske kiseline. Uporaba fenola ima široku primjenu za izradu niza termoreaktivnih polimera kao što su: fenol formaldehidni polimeri, epoksidne smole i polikarbonati. Pri reakciji s metanalom u prisutnosti katalizatora tvore se fenol-metanske smole. Među ostalim uporabama fenola podrazumijeva se proizvodnja fenilamina (anilin) koji je važna sirovina za proizvodnju

boja. Fenol je važan i za proizvodnju deterdženata, poljoprivrednih kemikalija, lijekova i plastifikatora. U tablici 1.3. prikazana je godišnja proizvodnja fenola u svijetu.^{7,11}

Tablica 1.3. Proizvodnja fenola u 2012. godini.⁷

SVIJET	8,7 miliona tona
AZIJA	3,7 miliona tona
EUROPA	2,7 miliona tona
SAD	2,3 miliona tona

1.5. Toksičnost fenola

Fenol je prilično toksičan, protoplazmatski otrov, a koncentrirane otopine uzrokuju opekotine kože i sluznice. Smrtonosna količina fenola je između 1 i 30 grama. Toksičnost fenola dijeli se na akutnu i kroničnu. Akutno trovanje fenolom kod ljudi se prepoznaje kroz simptome kao što su suhoća u grlu i ustima i tamna boja urina kao posljedica izlučivanja fenola zbog lipidne peroksidacije, dok su posljedice kroničnog izlaganja glavobolja i bol u mišićima. Fenol se u plinovitom obliku ili u obliku čestica lako apsorbira nakon izlaganja putem inhalacije, kao i izravno u dodiru s kožom. Također, u dodiru s kožom može uzrokovati nekrozu, simptom sustavnog trovanja i prolaznu stimulaciju središnjeg živčanog sustava, kao i depresiju. Fenol i njegovi derivati kao što su dinitrofenol i pentaklorfenol imaju široku primjenu kao insekticidi, iako su vrlo otrovni. Derivati fenola su manje toksični od samog fenola. Manje toksični fenoli, poput n-heksilrezorcinola, koriste se kao kapi za kašalj i u drugim antiseptičkim primjenama.^{5,12,13}

Onečišćenje okoliša fenolom najčešće je posljedica njegovog bioakumuliranja iz prirodnih procesa, kao i iz otpadnih voda iz područja rudarstva, poljoprivrede i industrije. Visoke razine fenola u okolišu mogu poremetiti biološki ekosustav. Zabrinutost zbog sve veće prisutnosti opasnog fenola i njegovih spojeva u okolišu, dovelo je do toga da se razina fenola u vodi za piće i otpadnim vodama ograniči međunarodnim aktom.⁵

1.6. Otpadne vode onečišćene fenolom

Prisustvo fenola i njegovih spojeva u vodi posljedica je prirodnih i antropogenih aktivnosti. Prirodni izvori fenolnih spojeva koji utječu na onečišćenje voda uključuju prirodne požare i razgradnju organskih tvari u vodi. Pojava fenola zbog razgradnje organskih tvari posljedica je razgradnje mrtvih biljaka i životinja prisutnih u vodnom okolišu. Metabolički otpadni produkt ljudi i životinja također sadrži fenol, a proizvodi se u crijevima kao posljedica transformacije tirozina u probavnom traktu. U biljkama se odvija sinteza fenolnih spojeva u klorofilu pod utjecajem vanjskih čimbenika kao što je ultraljubičasto zračenje. Na primjer, kora vrbe sadrži salicilnu kiselinu, dok zelene i crvene morske alge sadrže makromolekule fenolnih spojeva. Takvi spojevi pohranjuju se u lišću, korijenu i stabljikama biljaka, čijim se raspadanjem fenoli unose u tlo, a zatim otjecanjem vode s kopna se dalje prenose u obližnja vodna tijela.¹⁴

Industrijske, poljoprivredne i komunalne djelatnosti najčešći su razlog antropogenog onečišćenja voda fenolnim spojevima. Uporaba insekticida, pesticida i herbicida u poljoprivrednoj industriji glavni je izvor onečišćenja fenolnim spojevima, koji se javljaju u obliku klorfenola i pentaklorfenola. Fenol je čest i u kućanskom otpadu jer je sastavni dio dezinfekcijskih sredstava i antiseptika, losiona za tijelo, sapuna, itd. Otpadne vode u kućanstvu uglavnom uvijek sadrže navedene proizvode, obično se ispuštaju kroz umivaonik i na kraju ulaze u obližnja vodna tijela te ih onečišćuju. Neki od fenolnih spojeva u vode dospijevaju iz atmosfere onečišćene ispušnim plinovima. U tablici 1.4. prikazane su vrste fenolnih spojeva koji se najčešće nalaze u otpadnim vodama raznih industrija.¹⁴

Tablica 1.4. Vrste fenola karakteristične za pojedinu industriju.¹⁵

Industrija	Vrste fenola
Tekstilna	Fenol, klorofenol, alkilni fenoli, katehol, klorokatehol, nitrofenol
Obrada drva	Fenol , klorofenol, alkilni fenol
Farmaceutska	Katehol, klorokatehol, klorofenol, metil-fenol, butil hidroksi toluen, butil hidorksianizol
Guma	Aminofenol, ketahol, kloroketahol, amino fenoli, butil hidroksil toluen, butil hidroksianizol
Petrokemijska	Fenol, metil fenol
Kozmetička	Kloroketahol, metil fenol, butil hidroksil toluen, butil hidroksianizol
Proizvodnja ugljenog katrana	Fenol, nitrofenol, metil fenol

Visoka koncentracija fenola (100-1000 µg/L) kada dospije u vodu može uzrokovati neugodan miris i okus, što dovodi do nastanka klorofenolnih spojeva koji su toksični za organizme. Fenol je u vodnom mediju reaktivan zbog prisutnosti hidroksilne skupine, pri čemu različitim kemijskim reakcijama nastaju fenolni spojevi kao što su klorofenoli, metilfenoli i alkilfenoli koji su toksičniji i postojaniji nego sam fenol.⁵

1.6.1. Reaktivnost fenolnih spojeva u vodnom ekosustavu

Zbog visoke reaktivnosti, fenolni spojevi prisutni u vodi imaju visoku tendenciju interakcije ili reagiranja s drugim komponentama vodnog okoliša, najčešće anorganskim spojevima i mikroorganizmima. Poznato je da su neke bakterije sposobne razgraditi neionske površinski aktivne tvari u druge fenolne spojeve kao što su alkilfenolni spojevi, koji su vrlo toksični i štetniji u odnosu na izvorne spojeve. Na primjer bakterijskom razgradnjom nonilfenol polietoksilata površinski aktivnog sredstva, doći će do nastanka nonilfenola. Ultraljubičasto zračenje također pokreće reakcije između fenola i nitritnih iona u vodnom okolišu, što rezultira stvaranjem 2-nitrofenola i 4-nitrofenola. Pretvorba fenola u nitrofenol odvija se i uz prisustvo dušikovih iona.¹⁴

1.7. Postupci uklanjanja fenola

Fenol i fenolni spojevi u otpadnim vodama imaju teratogeni, kancerogeni i mutageni učinak. Zbog toksičnosti čak i pri niskim koncentracijama nužno ih je ukloniti na pogodan način. Izbor postupaka ovisi o količini i sastavu otpadne vode, kao i zahtjevima vezanim za kakvoću vode. Za uklanjanje fenola i njegovih spojeva koriste se često konvencionalne metode kao što su: ekstrakcija, destilacija, kemijska oksidacija, elektrokemijska oksidacija i adsorpcija. Biološki tretmani su također korisne metode za uklanjanje fenola i njegovih spojeva, zbog ekološke prihvatljivosti i uštede energije, no nedostatak je niska učinkovitost za visoke koncentracije onečišćenja. U nastavku će biti opisane neke od važnijih metoda.¹⁶

1.7.1. Ekstrakcija

Ekstrakcija se temelji na operaciji izdvajanja fenola iz vode na osnovu različite topljivosti u pogodnom otapalu. Pri ekstrakciji tekućina-tekućina, otapalo i topljiva tvar su tekućine. Najčešće otapalo za ekstrakciju fenola je metil izobutil keton.¹⁵

1.7.2. Pervaporacija

Pervaporacija je metoda razdvajanja fenolnih spojeva od otopine djelomičnim isparavanjem otopine kroz poroznu ili neporoznu membranu. Membrana djeluje kao selektivna barijera jer omogućava isparavanje željene komponente.¹⁵

1.7.3. Destilacija

Destilacija je jedna od metoda kojom se mogu uklanjati fenoli iz otpadnih voda na temelju relativne hlapljivosti fenola. Metoda iziskuje visoke energetske, a time i ekonomske troškove. U nekim od studija, vodena otopina fenola se uvodila u plamenu plazmu, koja podrazumijeva obradu pod mlazom parne plazme. Fenol se razgradio proizvodnjom hidroksilnih radikala koji su utjecali na oksidaciju organskih onečišćivala u vodenim otopinama. Primarni produkti razgradnje fenola u tekućoj fazi su pirokatehol, hidrokinon, maleinska kiselina, butandionska kiselina i mukonska kiselina, dok su H₂, CO, CO₂ bili glavni plinoviti produkti. Parne termalne plazme karakterizira

visoka entalpija te su veoma popularne u području sanacije okoliša zbog svoje ekološke prihvatljivosti.¹⁷

1.7.4. Adsorpcija

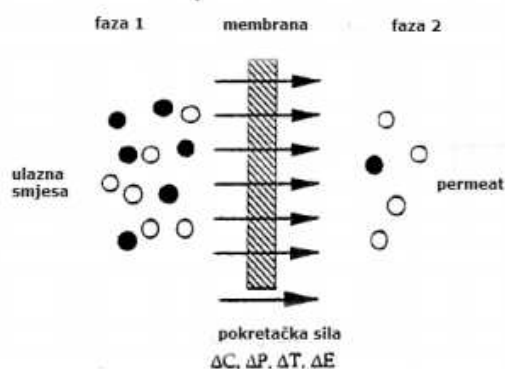
Adsorpcija je vrlo često korišteni fizikalni proces uklanjanja fenola i fenolnih spojeva iz otpadnih voda u širokom koncentracijskom području, a odnosi se na procese u kojima se tvari vežu na površinu adsorbenta. Adsorpcija se često primjenjuje jer nije destruktivna te predstavlja najbolji postupak za uklanjanje umjereno i nisko koncentriranih fenolnih spojeva iz otpadnih voda. Adsorpcija se najčešće vrši aktivnim ugljenom, koji se dobiva iz različitih ugljičnih materijala, kao što su drvo, trest, lignit itd. Neki od materijala koji se primjenjuju kao adsorbenti su gline, zeoliti, nova klasa adsorbenata i nanomaterijali. U tablici 1.5. prikazani su različiti sintetski sorbenti i njihova sposobnost u uklanjanju fenola.^{18,19}

Tablica 1.5. Uklanjanje fenola različitim sintetskim sorbentima.¹⁵

Sorbent	% uklanjanja
Ciklodekstrin	98-99
Zrnca hitozan natrijev alginat	68
Zeoliti	85
Modificirani bentonit i kaolinit	90-99
Mezoporozni silicijev dioksid	98-99
Leteći pepeo	99
Pepeo vodenog hijecinta	91-99

1.7.5. Membranski procesi

Membranski procesi su separacijski procesi koji su pogodni za uklanjanje velikog broja organskih i anorganskih tvari prisutnih u otpadnim vodama. Sposobnost separacije temelji se na fizikalnim i/ili kemijskim osobinama membrane, a podrazumijeva da se jedna komponenta lakše transportira u odnosu na drugu. Sam transport kroz membranu posljedica je pokretačke sile koja može biti gradijent tlaka, koncentracije, temperature ili električnog potencijala. Proces separacije na membrani prikazan je na slici 1.6.¹⁹



Slika 1.6. Prikaz separacije na membrani.¹⁹

Mehanizam separacije ovisi o značajkama membrane, uvjetima provedbe procesa, osobinama onečišćivala te onečišćenju same membrane. Važne karakteristike membrane su materijal, veličina pora i konfiguracija membrane. Prema mehanizmu odvajanja prikazanom na slici 1.6., membrane se mogu podijeliti na mikro (nanofiltracija, NF), mezo (ultrafiltracija UF), makro (mikrofiltracija MF) porozne pregradne slojeve, koje karakterizira polupropusnost. Kontinuirana provedba, manji energetske troškovi te separacija pri blagim uvjetima samo su neke od prednosti membranskih postupaka. Nedostaci kao što su visoka cijena, kratak životni vijek (između 5 i 10 godina), niska selektivnost te taloženje na površini membrane i/ili u porama razlog su ograničenosti primjene samog postupka za uklanjanje fenolnih spojeva.²⁰

1.7.6. Biološki procesi obrade

Biološki procesi obrade otpadne vode onečišćene fenolima i njegovim spojevima podrazumijevaju uporabu mikroorganizama, koji svojim metabolizmom i enzimskim procesima razgrađuju različita onečišćenja prisutna u vodi. Biološki procesi mogu biti aerobni i anaerobni. Ranije studije su pokazale da aerobne bakterije kao što su *Pseudomonas putida*, *Bacillus pumilus*, *Arthrobacter sp.*, *Azobacter vinelandii* i mnoge druge uspješno razgrađuju fenole nižih molekulskih masa. Nedostatak ovakvog načina uklanjanja fenola i njegovih spojeva je neučinkovitost prilikom razgradnje kompleksnijih spojeva koji utječu na tamna obojenja otpadnih voda. Kod anaerobnih procesa nedostatak je dug period prilagodbe mikroorganizama, kao i problem

razgradnje fenola većih molekulskih masa. Neki mikroorganizmi kao što su plijesni pokazali su veliki kapacitet za uklanjanje fenola za razliku od bakterija, no njihova primjena nailazi na ograničenja zbog nastanka vlaknastih peleti i micelija koji mogu stvarati poteškoće u sustavima za obradu otpadnih voda.^{12,20}

1.8. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi su oksidacijski procesi pri kojima nastaju slobodni hidroksilni radikali koji su visoko reaktivni u razgradnji biološki nerazgradljivih spojeva. Ovisno o načinu nastanka slobodnih hidroksilnih radikala napredni oksidacijski procesi se dijele na kemijske, fotokemijske, mehaničke i električne procese.^{21, 22, 23}

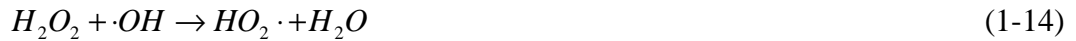
1.8.1. Kemijski napredni oksidacijski procesi - Fenton proces

Fenton proces je jedan od najučinkovitijih kemijskih naprednih oksidacijskih procesa za uklanjanje aromatskih spojeva u otpadnim vodama. Godine 1894. H. J. H. Fenton je ustanovio da neki metali imaju specifična svojstva prijenosa kisika koji pospješuju uporabu vodikovog peroksida (H_2O_2), stoga mješavina vodikovog peroksida i Fe(II) soli nazvana je Fenton reagensom. Fenton proces podrazumijeva reakciju između Fe^{2+} iona i vodikovog peroksida, čiji rezultat je stvaranje visoko reaktivnih i kratkoživućih slobodnih hidroksilnih radikala ($\cdot OH$) koji služe za učinkovitu razgradnju organskih i anorganskih onečišćivala, poput aromata, pesticida, sastojaka nafte, ali i isparljivih organskih tvari u otpadnim vodama. Slobodni hidroksilni radikali zbog visokog oksidacijskog potencijala od 2,80 V imaju moć brzo i neselektivno oksidirati širok raspon teško razgradljivih organskih tvari, za razliku od konvencionalnih oksidansa.^{23,24}

U nastavku su prikazane reakcije odvijanja Fenton procesa.

*Prikaz reakcija Fenton katalitičkog ciklusa:*²⁵





Jednadžba (1-11) poznata je kao Fenton reakcija i podrazumijeva oksidaciju Fe^{2+} iona u Fe^{3+} ione zbog razgradnje vodikovog peroksida (redukcija) u slobodne hidroksilne radikale. Nastali Fe^{3+} ioni se reduciraju s viškom vodikovog peroksida kako bi se ponovo stvorili radikali, reakcija (1-12). Navedena reakcija (1-12) naziva se Fenton slična reakcija, sporija je od Fenton reakcije, a omogućava regeneraciju Fe^{2+} iona. U Fenton sličnoj reakciji osim regeneracije Fe^{2+} iona, nastaju i hidroperoksidni radikali ($\cdot HO_2$), koji također mogu reagirati s organskim onečišćenjima. Zbog visoke koncentracije Fe^{2+} iona ili pri njihovom nedostatku nastali slobodni hidroksilni radikali mogu oksidirati ostale Fe^{2+} ione u Fe^{3+} ione, kao što je prikazano u reakciji (1-13). U nedostatku organskih molekula koje se mogu oksidirati dolazi do razgradnje vodikovog peroksida na kisik i vodu, tj. razgradnje oksidansa.^{21, 26}

Jedna od glavnih prednosti Fenton procesa je činjenica da ne zahtijeva veliku potrošnju energije, jer vodikov peroksid ima veliku reaktivnost i u okolišnim uvjetima tlaka i temperature. Nedostatak procesa je činjenica da se homogeni katalizatori moraju odstranjivati iz otpadnih voda, kao i rasipanje oksidansa. Učinkovitost Fenton procesa određuju parametri kao što su: pH, vrijeme trajanja, temperatura, koncentracija, omjer $Fe:H_2O_2$ te vrsta liganada. Fenton proces najpogodniji je za odvijanje u kiselom mediju pri pH vrijednosti od 2,8 do 3,5. Zbog nestabilnosti željezovih iona pri većim pH vrijednostima može doći do stvaranja hidroksi kompleksa. S ekonomskog gledišta, optimalna vrijednost temperature je pri 20 °C, dok sam proces pri temperaturi od 40°C ima najbržu reakciju. Također, iznad te temperature dolazi do raspada vodikovog peroksida na kisik i vodu. Trajanje procesa ovisi o opterećenosti otpadne vode onečišćivalom. Koncentracija vodikovog peroksida utječe na brzinu reakcije te se izražava omjerom Fenton reagensa $Fe^{2+}:H_2O_2$. Vrijednost samog omjera kreće se od 1:5 do 1:25, zbog čega je bitno odrediti optimalan omjer željezovih iona i vodikovog peroksida. Željezo u mediju može biti prisutno u dva oblika Fe^{2+} ili Fe^{3+} gdje ovisno o pH vrijednosti i temperaturi tvori komplekse i hidroksilne ione. Fenton procesi (Fenton i Fenton slični) imaju široku primjenu u obradi otpadnih voda, podzemnih voda, voda za

piće ali i općenito u remedijaciji okoliša. Pogodan je u obradi otpadnih voda onečišćenima organskim komponentama zbog stvaranja male količine mulja.^{23,25}

Vodikov peroksid je najčešće korišteno oksidacijsko sredstvo u Fenton procesu, ali zbog visoke koncentracije onečišćenja i niske brzine pri umjerenj koncentraciji samog H₂O₂, često nije dovoljan za odvijanje reakcije. Stoga, istraživanja su pokazala da upotrebom soli prijelaznih metala, ozona i UV zraka dolazi do poboljšanja Fenton procesa. Neki od tih procesa bit će opisana u nastavku.²¹

1.8.2. Fotokemijski napredni oksidacijski procesi - UV foto Fenton proces

Foto Fenton proces u posljednjem desetljeću privlači sve više pažnje. Proces obuhvaća „in situ“ generiranje visoko oksidativnih slobodnih hidroksilnih radikala. Proces se temelji na ozračivanju Fenton sustava UV svjetlošću, čime se znatno poboljšava oksidacijska učinkovitost procesa. Pomoću UV zračenja dolazi do povećanja količine nastalih hidroksilnih radikala. Mutnoća vode može utjecati na smanjenje nastanka slobodnih hidroksilnih radikala zbog smanjenog prodiranja svjetlosti. Djelovanjem UV zračenja dolazi do regeneracije Fe²⁺ iona, fotoredukcijom Fe³⁺ iona, te dolazi do nastanka sljedećih reakcija:²⁷



1.8.3. Fotokatalitički napredni oksidacijski procesi - Fotokataliza

Fotokataliza je kemijska metoda pročišćavanja otpadnih voda, tj. proces u kojem se uz pomoć katalizatora ubrzavaju fotoinducirane reakcije, a za to je potrebno ostvariti apsorpciju fotona dovoljne energije. Dakle, u procesu je ključan fotokatalizator, tvar koja apsorbira svjetlo te prelazi u pobuđeno stanje te je sposobna sudjelovati u kemijskim pretvorbama reaktanata. Kao fotokatalizatori često se primjenjuju metalni oksidi (TiO₂, ZnO). Fotokataliza ima široku primjenu u obradi otpadnih voda. Komponente kao što su kiseline, lužine, organski spojevi kao i klorirani aromatski spojevi se mogu razgraditi fotokatalitički zahvaljujući izuzetno reaktivnim hidroksilnim radikalima koji oksidiraju navedene spojeve.²⁸

Mehanizam fotokatalitičke reakcije zasniva se na pomaku elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu kada svjetlost dođe u kontakt s poluvodičem. Elektronska struktura poluvodiča sastoji se od valentne i prazne vrpce, međusobno odijeljenih tzv. „zabranjenom zonom“ tj. zonom koja ne sadrži za elektrone dopuštene energetske nivoe. Također, o širini „zabranjene zone“ ovisi količina energije potrebna za pobuđivanje elektrona iz valentne ljuske. Kada snop fotona energije $h\nu$, koja je veća ili jednaka energiji „zabranjene zone“ padne na poluvodički materijal npr. TiO_2 , elektron (e^-) se pobuđuje iz valentne u vodljivu vrpcu te nastaje šupljina (h^+):^{21, 27}



Pobuđeni elektroni u vodljivoj vrpci i šupljine u valentnoj vrpci mogu reagirati s elektron donorima i elektron akceptorima koji se nalaze unutar elektrokemijskog dvosloja nabijenih čestica ili onih apsorbiranih na površini poluvodiča. Nastali parovi elektron-šupljina se rekombiniraju u masi otopine ili difundiraju na površinu TiO_2 gdje dolazi do rekombinacije ili oslobađanja topline. Fotokatalitičkim procesima s TiO_2 zbog neselektivnog napada hidroksilnih radikala moguće je oksidirati organske anione i razgraditi veliki broj organskih onečišćivala. Razgradnja organskih tvari posljedica je napada radikala na dvostruku C-C vezu, što za posljedicu ima dearomatizaciju spojeva kao što su fenoli, toluen, benzen itd. Spojevi koji se najčešće uklanjaju fotokatalitičkim procesom su fenoli, benzeni, klorfenoli, herbicidi, pesticidi, bojila itd. Nedostatak u korištenju ovog načina pročišćavanja otpadnih voda je spora sedimentacija TiO_2 nakon fotokatalitičkog procesa. Broj istraživanja je u stalnom porastu nakon otkrića učinkovitosti fotokatalize pri stvaranju slobodnih hidroksilnih radikala u prisutnosti UV zračenja.^{27, 28}

1.8.4. Elektrokemijski napredni oksidacijski procesi - Elektro Fenton proces

Zbog potrebe za razvijanjem što učinkovitijih metoda za razgradnju organskih tvari na manje štetne spojeve ili pak poželjnije na potpunu dekoloraciju, sve je veći interes za primjenom učinkovitih izravnih ili neizravnih metoda elektrokemijske razgradnje. Prednost takvih metoda je visoka učinkovitost, kompatibilnost s okolišem ali i potreba za automatizacijom. Elektro Fenton proces zasniva se na povećanju

oksidacijske snage proizvodnjom vrlo reaktivnog jednoelektronskog, oksidacijskog hidroksilnog radikala (\bullet OH) iz Fenton reakcije. Ovaj postupak može stvoriti OH radikal elektrokemijskom redukcijom kisika u prisutnosti željezovih iona, a reakcija je prikazana u nastavku.²⁴



2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. Kemikalije

Za provedbu procesa razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa korištene su sljedeće kemikalije:

- Fenol, Kemika, $\geq 99\%$, p.a.
- 30% otopina vodikovog peroksida, Gram mol, p.a.
- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$, Kemika, $\geq 99\%$, p.a.
- Otopina KMnO_4 , $c = 0,002 \text{ mol/L}$, Kemika, $\geq 99\%$, p.a.
- Otopina $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $c = 0,005 \text{ mol/L}$, Kemika, $\geq 99,5\%$, p.a.
- Razrijeđena otopina H_2SO_4 (1:3), Kemika, $\geq 96\%$, p.a.
- 0,1 M i 1 M vodena otopina HNO_3 , Kemika, $\geq 65\%$, p.a.
- 0,1 M i 1 M vodena otopina KOH , Kemika, $\geq 85\%$, p.a.

2.2. Priprema vodenih otopina fenola

Pripremljena je vodena otopina fenola masene koncentracije, $\gamma=60 \text{ mg/L}$ otapanjem fenola u destiliranoj vode. Iz ove otopine, razrjeđivanjem su pripremljene otopine fenola nižih koncentracija.

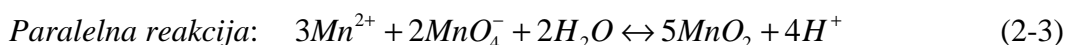
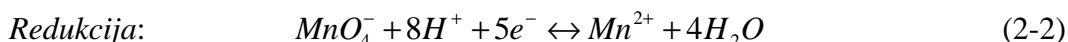
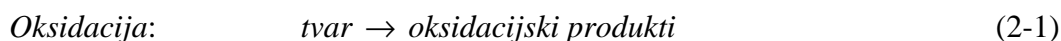
2.2.1. Određivanje koncentracije fenola

Koncentracija fenola određena je indirektno, preko kemijske potrošnje kisika, *KPK* permanganatnom metodom. Kemijska potrošnja kisika predstavlja masenu koncentraciju kisika ekvivalentnu količini kalijevog permanganata koju potroši tvar podložna oksidaciji s jakim oksidacijskim sredstvom.

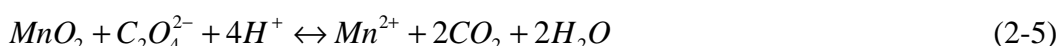
2.2.1.1. *Određivanje kemijske potrošnje kisika permanganatnom metodom*

Oksidacija tvari s oksidansom, KMnO_4 , provodi se u skiselom mediju, (H_2SO_4) pri 100°C uz AgNO_3 kao katalizator i za uklanjanje interferencija klorida. Budući da se količina tvari podložnih oksidaciji određuje metodom retitracije, nakon provedene oksidacije dodaje se poznati suvišak oksalne kiseline, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, a neizreagirani dio $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ se titrira s KMnO_4 . Proces se može prikazati sljedećim jednadžbama:

oksidacija tvari s KMnO_4 uz njegovu redukciju do Mn^{2+}



dotatak $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ u suvišku:



retitracija neizreagirane $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ s KMnO_4



Postupak određivanja: U Erlenmayerovu tikvicu od 300 mL odmjeri se određeni volumen uzorka (ovisno o koncentraciji fenola u uzorku), doda 5 mL razrijeđene sulfatne kiseline (1:3) i nekoliko staklenih kuglica s ciljem ujednačenog vrenja. Tikvica se poklopi stakalcem i zagrijava do vrenja. Zatim se doda 5 mL otopine kalijevog permanganata koncentracije, $c(\text{KMnO}_4) = 0,002 \text{ mol/L}$ i nastavi sa zagrijavanjem do vrenja (oko 10 minuta). Odmah nakon prekida zagrijavanja, u vruću otopinu se doda 10 mL oksalne kiseline koncentracije, $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}) = 0,005 \text{ mol/L}$ u suvišku. Višak neizreagirane otopine $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ titrira se s otopinom KMnO_4 , $c = 0,002 \text{ mol/L}$ do pojave slabo ružičaste boje koja je postojana 30 sekundi. Na isti način se napravi slijepa proba. Rezultat se izražava u $\text{mg O}_2/\text{L}$, a određuje se prema jednadžbi:

$$\text{KPK, mg O}_2 / \text{L} = \frac{(a - b) \cdot c_{\text{KMnO}_4} \cdot f_{\text{KMnO}_4} \cdot \frac{5}{4} M(\text{O}_2) \cdot R \cdot 1000}{V_{\text{uzorka}}} \quad (2-7)$$

gdje je:

KPK - kemijska potrošnja kisika, $\text{mg O}_2/\text{L}$

a - volumen KMnO_4 utrošen za titraciju uzorka, mL

b - volumen KMnO_4 utrošen za titraciju slijepa probe, mL

c_{KMnO_4} - množinska koncentracija KMnO_4 , mol/L

f_{KMnO_4} - faktor otopine $KMnO_4$, -

V_{uzorka} - volumen uzorka, mL

R - razrjeđenje

M - molarna masa kisika, 32 g/mol.

2.3. Ispitivanje utjecaja eksperimentalnih uvjeta na učinkovitost razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog reagensa

2.3.1. Utjecaj molarnih koncentracijskih omjera $Fe^{3+}:H_2O_2$ i pH

Razgradnja fenola primjenom Fenton sličnog reagensa provedena je na sobnoj temperaturi pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima $Fe^{3+}:H_2O_2$ i različitim pH vrijednostima otopina fenola iste početne koncentracije s ciljem određivanja optimalnog pH i molarnog koncentracijskog omjera $Fe^{3+}:H_2O_2$.

Koncentracija željezovih iona odabrana je temeljem Pravilnika o граниčnim vrijednostima emisija otpadnih voda²⁹, a molarni koncentracijski omjeri $Fe^{3+}:H_2O_2$ temeljem dostupne literature pri čemu se preporučuju molarni koncentracijski omjeri do $Fe^{3+}:H_2O_2=1:50$.³⁰ Budući da je prema Pravilniku maksimalno dopuštena koncentracija (MDK) željeza za ispušt obrađene otpadne vode u sustav javne odvodnje 10 mg/L, odabrana je koncentracija Fe^{3+} iona iznosila je 9 mg/L, a prema odabranim molarnim koncentracijskim omjerima $Fe^{3+}:H_2O_2$ (1:5; 1:10; 1:20; 1:30; 1:40; 1:50) izračunate su odgovarajuće koncentracije vodikovog peroksida za određeni volumen otopine fenola (Tablica 2.1.). Početna koncentracija fenola od 12 mg/L odabrana je temeljem Pravilnika²⁹ budući da je u obrađenoj otpadnoj vodi vrijednost MDK do 10 mg fenola/L za ispušt u sustav javne odvodnje.

Tablica 2.1. Prikaz eksperimentalnih uvjeta za odabranu pH vrijednost otopina fenola.

$Fe^{3+}:H_2O_2$	1:5	1:10	1:20	1:30	1:40	1:50
$c(Fe^{3+})$, mol/L	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$
$c(H_2O_2)$, mol/L	$8,05 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$	$4,83 \cdot 10^{-3}$	$6,44 \cdot 10^{-3}$	$8,05 \cdot 10^{-3}$
γ (fenola), mg/L	12	12	12	12	12	12

Provedene su četiri serije eksperimenata pri konstantnoj koncentraciji Fe^{3+} iona (9 mg/L), konstantnoj koncentraciji fenola (12 mg/L) i šest molarnih koncentracijskih omjera $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ te četiri pH vrijednosti (2, 3, 4, 5) otopina fenola. Namještanje pH provedeno je dodatkom 0,1 M i/ili 1 M vodenih otopina HNO_3 i KOH . Dakle, utjecaj molarnih koncentracijskih omjera $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ te pH na učinkovitost razgradnje fenola praćen je pri konstantnoj koncentraciji fenola i konstantnoj koncentraciji Fe^{3+} iona.

Izvedba eksperimenta: U 200 mL modalne otopine fenola unaprijed podešene pH i određene *KPK* vrijednosti doda se točno odvagana masa soli $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ da koncentracija Fe^{3+} iona bude 9 mg/L ($1,61 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Potom se prema odgovarajućim molarnim koncentracijskim omjerima $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ doda odgovarajuća količina vodikovog peroksida čime započinje Fenton slična reakcija. Nakon 2 sata provedbe reakcije pri sobnoj temperaturi, $\approx 25^\circ\text{C}$ određena je *KPK* i pH vrijednost.

Pri izvođenju ovog eksperimenta, u nultom vremenu reakcije, neposredno nakon dodatka Fenton sličnog reagensa određena je vrijednost *KPK* s ciljem dobivanja informacija o utjecaju dodatka Fenton sličnog reagensa na porast *KPK* vrijednosti. Također je pri molarnom koncentracijskom omjeru $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$, ispitan utjecaj Fe^{3+} iona, vodikovog peroksida i smjese $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton sličnog reagensa) u destiliranoj vodi podešene pH vrijednosti na 4,08.

2.3.2. Utjecaj koncentracije Fe^{3+} iona

Utjecaj koncentracije Fe^{3+} (3-9 mg/L) praćen je pri optimalnom pH (pH = 4,08) određenom temeljem prethodno provedenog eksperimenta opisanog u poglavlju 2.3.1., različitim molarnim koncentracijskim omjerima $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ (1:5; 1:10 i 1:20) i konstantnoj koncentraciji fenola od 12 mg/L.

Izvedba eksperimenta: U 200 mL modalne otopine fenola unaprijed namještene pH vrijednosti na 4,08 i određene početne *KPK* vrijednosti doda se točno odvagana masa soli $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9 \text{H}_2\text{O}$. Potom se prema odgovarajućem molarnom koncentracijskom omjeru $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ doda odgovarajuća količina vodikovog peroksida čime započinje reakcija slična Fentonu. Nakon 2 sata provedbe reakcije pri sobnoj temperaturi, $\approx 25^\circ\text{C}$ određena je *KPK* i pH vrijednost. U tablici su prikazani eksperimentalni uvjeti provedbe eksperimenta.

Tablica 2.2. Prikaz eksperimentalnih uvjeta za odabranu pH vrijednost otopina fenola.

Fe ³⁺ :H ₂ O ₂	1:5	1:10	1:20
$\gamma(\text{Fe}) = 3 \text{ mg/L}$			
c(Fe ³⁺), mol/L	$5,37 \cdot 10^{-5}$	$5,37 \cdot 10^{-5}$	$5,37 \cdot 10^{-5}$
c(H ₂ O ₂), mol/L	$2,69 \cdot 10^{-4}$	$5,37 \cdot 10^{-4}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
$\gamma(\text{fenola})$, mg/L	12	12	12
$\gamma(\text{Fe}) = 5 \text{ mg/L}$			
c(Fe ³⁺), mol/L	$8,95 \cdot 10^{-5}$	$8,95 \cdot 10^{-5}$	$8,95 \cdot 10^{-5}$
c(H ₂ O ₂), mol/L	$4,48 \cdot 10^{-4}$	$8,95 \cdot 10^{-4}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$
$\gamma(\text{fenola})$, mg/L	12	12	12
$\gamma(\text{Fe}) = 7 \text{ mg/L}$			
c(Fe ³⁺), mol/L	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$
c(H ₂ O ₂), mol/L	$6,25 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$
$\gamma(\text{fenola})$, mg/L	12	12	12
$\gamma(\text{Fe}) = 9 \text{ mg/L}$			
c(Fe ³⁺), mol/L	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$
c(H ₂ O ₂), mol/L	$8,05 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-3}$	$3,22 \cdot 10^{-3}$
$\gamma(\text{fenola})$, mg/L	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$	$1,61 \cdot 10^{-4}$

2.3.3. Utjecaj koncentracije fenola

Utjecaj koncentracije fenola (12-60 mg/L) praćen je pri optimalnom pH (pH = 4,08) i molarnom koncentracijskom omjeru Fe³⁺:H₂O₂=1:10 te optimalnoj koncentraciji Fe³⁺ ion od 9 mg/L temeljem prethodno provedenih eksperimenata opisanih u poglavlju 2.3.1. i 2.3.2. Razgradnja fenola primjenom Fenton sličnog reagensa provedena je na sobnoj temperaturi.

Izvedba eksperimenta: U 200 mL modalne otopine fenola unaprijed podešene pH vrijednosti na 4,08 i određene početne KPK vrijednosti doda se točno odvagana masa soli Fe(NO₃)₃·9 H₂O da koncentracija Fe³⁺ iona bude 9 mg/L ($1,61 \cdot 10^{-4}$ mol/L). Potom se prema odgovarajućem molarnom koncentracijskom omjeru Fe³⁺:H₂O₂=1:10 doda odgovarajuća količina vodikovog peroksida čime započinje Fenton slična reakcija. Nakon 2 sata provedbe reakcije pri sobnoj temperaturi, ≈ 25°C određena je KPK i pH vrijednost. U tablici su prikazani eksperimentalni uvjeti provedbe eksperimenta.

Tablica 2.3. Prikaz eksperimentalnih uvjeta za pH = 4,08 otopina fenola.

Fe ³⁺ :H ₂ O ₂	1:10	1:10	1:10	1:10	1:10
c(Fe ³⁺), mol/L	1,61·10 ⁻⁴	1,61·10 ⁻⁴	1,61·10 ⁻⁴	1,61·10 ⁻⁴	1,61·10 ⁻⁴
c(H ₂ O ₂), mol/L	1,61·10 ⁻³	1,61·10 ⁻³	1,61·10 ⁻³	1,61·10 ⁻³	1,61·10 ⁻³
γ(fenola), mg/L	12	20	40	50	60

2.3.4. Utjecaj vremena kontakta

Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na razgradnju fenola iz vodene otopine početne masene koncentracije, $\gamma_0 = 12$ mg/L provedeno je šaržnim postupkom pri optimalnim uvjetima (pH = 4,08, Fe³⁺:H₂O₂=1:10, $\gamma_0(\text{Fe}^{3+}) = 9$ mg/L). U staklenu čašu od 5 L stavljeno je 3 L vodene otopine fenola, podešen je pH na željenu vrijednost od 4,08 dodatkom 1 M HNO₃. Potom je dodana izračunata masa soli Fe(NO₃)₃·9 H₂O da koncentracija Fe³⁺ iona bude 9 mg/L te odgovarajuća količina vodikovog peroksida temeljem molarnog koncentracijskog omjera čime je započela Fenton slična reakcija. Reakcijska otopina je miješana laboratorijskom miješalicom pri brzini vrtnje od 500-550 min⁻¹ i pri sobnoj temperaturi, ≈ 25°C. U odabranim vremenima u vremenskom intervalu 0-120 minuta uzorkuje se do 5 mL suspenzije, filtrira, a u svim filtratima određena je *KPK* i pH vrijednost. Ukupan volumen svih uzorkovanih suspenzija iznosio je manje od 6-7% od ukupnog volumena suspenzije.

2.4. Obrada eksperimentalnih rezultata

Napredovanje razgradnje/mineralizacije fenola procijenjen je određivanjem *KPK* vrijednosti. Na temelju vrijednosti *KPK* prije i nakon provedbe procesa izračunat je stupanj učinkovitosti uklanjanja *KPK* prema izrazu:

$$\alpha = \frac{KPK_o - KPK_e}{KPK_o} \cdot 100 \quad (2-8)$$

gdje je:

*KPK*_o - početna vrijednost *KPK* otopine fenola, mg O₂/L

*KPK*_e - ravnotežna (konačna) vrijednost *KPK* otopine nakon provedbe procesa,
mg O₂/L

α - stupanj učinkovitosti uklanjanja *KPK*, %.

3. REZULTATI

3.1. Rezultati ispitivanja eksperimentalnih uvjeta na učinkovitost razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa

3.1.1. Utjecaj molarnog koncentracijskog omjera Fenton sličnog reagensa i pH

Rezultati utjecaja različitih dodataka Fenton sličnog reagensa pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ i različitim početnim pH vrijednostima otopina fenola konstantne početne koncentracije, u nultom vremenu reakcije (utjecaj porasta *KPK* vrijednosti) i nakon provedbe eksperimenta prikazani su u tablicama 3.1. i 3.2.

Rezultati određivanja *KPK* vrijednosti početne otopine fenola:

$$a = 6,67 \text{ mL}$$

$$b = 5,5 \text{ mL}$$

$$c_{\text{KMnO}_4} = 0,002 \text{ mol/L}$$

$$f_{\text{KMnO}_4} = 1,0000$$

$$V_{\text{uzorka}} = 4 \text{ mL}$$

$$R = 1$$

$$M = 32 \text{ g/mol.}$$

$$KPK, \text{ mgO}_2/\text{L} = \frac{(6,67 - 5,5) \text{ mL} \cdot 0,002 \text{ mol/L} \cdot 1,0000 \cdot \frac{5}{4} \cdot 32 \cdot 1 \cdot 1000 \text{ mg O}_2/\text{mol}}{4 \text{ mL}}$$

$$KPK = 22,33 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

Tablica 3.1. Rezultati utjecaja različitih dodataka Fenton sličnog reagensa na porast *KPK* vrijednosti u nultom vremenu reakcije pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ i različitim početnim pH vrijednostima otopina fenola.

$\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$	Titracija			<i>KPK</i> ₀ mg O ₂ /L
	V _{uzorka} , mL	V(KMnO ₄), mL		
		Slijepa proba	Uzorak	
pH₀ = 2,06				
1:5	4	5,50	7,40	38,00
1:10	4	5,50	7,73	44,67
1:20	4	5,50	9,07	71,33
1:30	3	5,50	9,30	101,33
1:40	2	5,50	8,77	130,67
1:50	1	5,50	7,57	165,33
pH₀ = 3,07				
1:5	4	5,50	7,60	42,00
1:10	4	5,50	8,07	51,33
1:20	4	5,50	9,27	75,33
1:30	4	5,50	9,73	84,67
1:40	2	5,50	9,07	142,67
1:50	1	5,50	7,50	160,00
pH₀ = 4,08				
1:5	4	5,56	7,33	35,47
1:10	4	5,56	8,17	52,13
1:20	4	5,56	9,67	82,13
1:30	3	5,56	9,53	105,96
1:40	2	5,56	8,83	130,93
1:50	1	5,56	7,50	155,20
pH₀ = 5,16				
1:5	4	5,56	7,47	38,13
1:10	4	5,56	8,07	50,13
1:20	4	5,56	9,53	79,47
1:30	3	5,56	9,27	98,84
1:40	2	5,56	8,90	133,60
1:50	1	5,56	7,57	160,53

Tablica 3.2. Rezultati utjecaja različitih dodataka Fenton sličnog reagensa pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ i različitim početnim pH vrijednostima otopina fenola nakon provedenog procesa.

$\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$	Titracija			KPK_e , mg O_2/L	α , %	pH_e
	V_{uzorka} , mL	$V(\text{KMnO}_4)$, mL				
		Slijepa proba	Uzorak			
$\text{pH}_0 = 2,06$						
1:5	4	5,50	7,43	38,67	-0,66	2,92
1:10	4	5,50	7,90	48,00	-1,06	2,88
1:20	4	5,50	9,17	73,33	-2,14	2,87
1:30	3	5,50	9,30	101,33	-3,34	2,89
1:40	2	5,50	8,70	128,00	-4,49	2,88
1:50	1	5,50	7,50	160,00	-5,86	2,88
$\text{pH}_0 = 3,07$						
1:5	5	5,50	6,07	9,07	61,14	2,92
1:10	4	5,50	5,90	8,00	65,71	2,88
1:20	4	5,50	6,10	12,00	48,57	2,87
1:30	3	5,50	6,00	13,33	42,86	2,89
1:40	2	5,50	6,07	22,67	2,86	2,88
1:50	1	5,50	5,97	37,33	-60,00	2,88
$\text{pH}_0 = 4,08$						
1:5	5	5,56	5,67	1,71	92,69	3,18
1:10	4	5,56	5,57	0,13	99,43	3,19
1:20	4	5,56	5,83	5,47	76,57	3,18
1:30	3	5,56	5,80	6,40	72,57	3,20
1:40	2	5,56	5,93	14,93	35,99	3,20
1:50	1	5,56	5,83	21,87	6,29	3,21
$\text{pH}_0 = 5,16$						
1:5	5	5,56	5,70	2,24	90,40	3,23
1:10	4	5,56	5,63	1,47	93,71	3,24
1:20	4	5,56	6,57	20,13	13,71	3,22
1:30	3	5,56	6,73	31,29	-34,10	3,24
1:40	2	5,56	7,50	77,60	-232,57	3,25
1:50	1	5,56	6,57	80,53	-245,14	3,24

3.1.2. Rezultati utjecaja koncentracije Fe³⁺ iona

Rezultati utjecaja koncentracije Fe³⁺ iona pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe³⁺:H₂O₂ i konstantnoj koncentraciji fenola prikazani su u tablici 3.3.

Tablica 3.3. Rezultati ispitivanja utjecaja koncentracije Fe³⁺ iona pri molarnim koncentracijskim omjerima Fe³⁺:H₂O₂ i konstantnoj koncentraciji fenola.

Fe ³⁺ :H ₂ O ₂	Titracija			KPK _e , mg O ₂ /L	α, %	pH _o	pH _e
	V _{uzorka} , mL	V(KMnO ₄), mL					
		Slijepa proba	Uzorak				
γ(Fe³⁺) = 3 mg/L							
1:5	5	5,60	6,50	6,50	14,40	4,14	3,66
1:10	5	5,60	6,47	6,47	13,87	4,14	3,59
1:20	5	5,60	5,90	5,90	4,80	4,14	3,5
γ(Fe³⁺) = 5 mg/L							
1:5	5	5,60	6,33	11,73	50,00	4,14	3,5
1:10	5	5,60	5,87	4,27	81,82	4,14	3,35
1:20	5	5,60	5,83	3,73	84,09	4,14	3,37
γ(Fe³⁺) = 7 mg/L							
1:5	5	5,60	6,10	8,00	63,41	4,14	3,36
1:10	5	5,60	5,80	3,20	85,37	4,14	3,38
1:20	5	5,60	5,90	4,80	78,05	4,14	3,4
γ(Fe³⁺) = 9 mg/L							
1:5	5	5,56	5,67	1,71	92,00	4,14	3,18
1:10	5	5,56	5,57	0,13	99,38	4,14	3,19
1:20	5	5,56	5,83	5,47	74,38	4,14	3,18

3.1.3. Rezultati utjecaja koncentracije fenola

Rezultati utjecaja koncentracije fenola pri optimalnom molarnom koncentracijskom omjeru $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$ i pH_0 prikazani su u tablicama 3.4. i 3.5.

Tablica 3.4. Rezultati određivanja početnih *KPK* vrijednosti otopina fenola.

$\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$	Titracija			<i>KPK</i> ₀ , mg O ₂ /L	pH_0
	V_{uzorka} , mL	$V(\text{KMnO}_4)$, mL			
		Slijepa proba	Uzorak		
12	4	5,50	6,67	23,33	4,08
16	4	5,60	7,35	35,00	4,04
20	4	5,60	7,70	42,00	4,04
30	4	5,60	8,60	60,00	4,05
40	3	5,60	8,85	86,67	4,01
50	2	5,60	8,45	114,00	4,05
60	1	5,60	7,30	136,00	4,02

Tablica 3.5. Rezultati utjecaja koncentracije fenola pri optimalnom molarnom koncentracijskom omjeru $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$ i pH_0 nakon uspostave ravnoteže.

$\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$	Titracija			<i>KPK</i> _e , mg O ₂ /L	α , %	pH_e
	V_{uzorka} , mL	$V(\text{KMnO}_4)$, mL				
		Slijepa proba	Uzorak			
12	4	5,56	5,57	0,132	99,43	3,19
16	4	5,60	5,85	5,00	85,71	3,51
20	4	5,60	6,20	12,00	71,43	3,47
30	4	5,60	7,15	31,00	48,33	3,51
40	3	5,60	7,45	49,33	43,07	3,36
50	2	5,60	7,55	78,00	31,58	3,52
60	1	5,60	7,10	120,00	11,76	3,51

3.1.4. Rezultati utjecaja vremena kontakta

Rezultati utjecaja vremena kontakta pri optimalnom molarnom koncentracijskom omjeru $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$ i $\text{pH}_0 = 4,03$ prikazani su u tablici 3.6.

Tablica 3.6. Rezultati utjecaja vremena pri optimalnom molarnom koncentracijskom omjeru $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$ i $\text{pH}_0 = 4,03$.

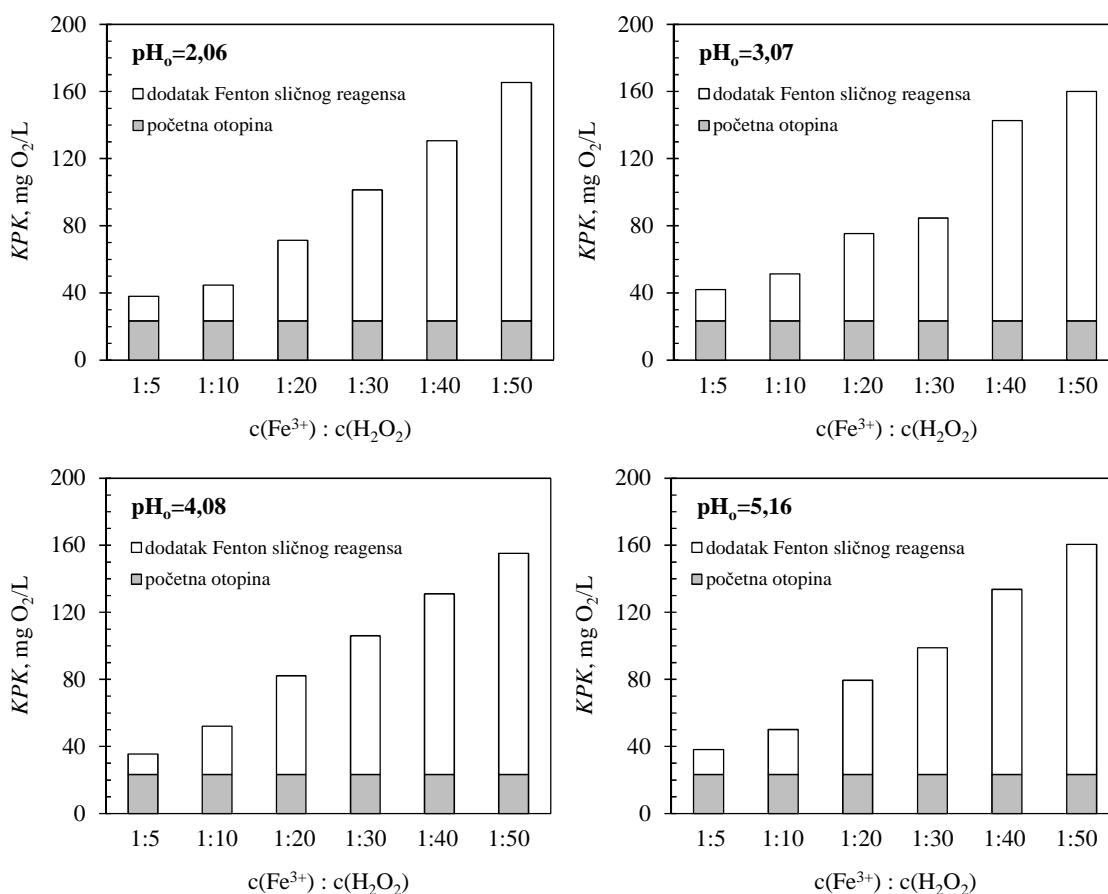
t, min	Titracija			KPK_t , mg O_2/L	α , %	pH_e
	V_{uzorka} , mL	$V(\text{KMnO}_4)$, mL				
		Slijepa proba	Uzorak			
Početna otopina	4	5,90	6,97	21,33	0	4,03
0	4	5,90	8,87	59,33	-178,13	-
5	4	5,90	8,03	42,67	-100,00	-
10	4	5,90	7,57	33,33	-56,25	-
15	4	5,90	7,40	30,00	-40,63	-
20	4	5,90	7,10	24,00	-12,50	-
25	4	5,90	6,97	21,33	0	-
30	4	5,90	6,80	18,00	15,62	-
40	4	5,90	6,63	14,67	31,25	-
50	4	5,90	6,43	10,67	49,99	-
60	4	5,90	6,23	6,67	68,75	-
80	4	5,90	6,10	4,00	81,25	-
100	4	5,90	6,07	3,33	84,38	-
120	4	5,90	6,07	3,33	84,38	3,21

4. RASPRAVA

Optimizacija procesa razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa praćena je preko utjecaj pH, koncentracije Fe^{3+} iona i H_2O_2 , molarnog koncentracijskog omjera $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ te vremena kontakta na stupanj razgradnje fenola. Učinkovitost razgradnje fenola praćen je preko kemijske potrošnje kisika, *KPK*.

4.1. Utjecaj dodatka Fenton sličnog reagensa na porast *KPK*

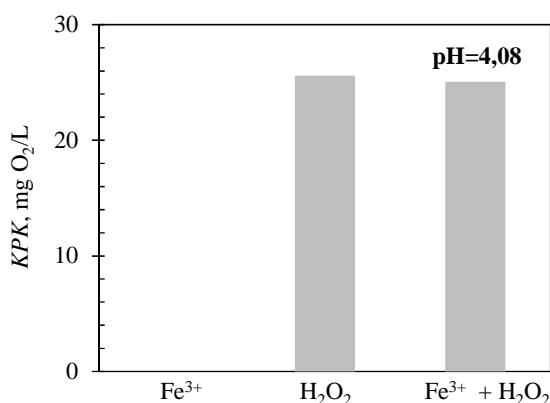
U cilju optimiziranja Fenton sličnog procesa značajno je poznavati da li i u kolikoj mjeri dodatak Fenton sličnog reagensa utječe na porast *KPK*. U tu svrhu, pri određivanju utjecaja molarnog koncentracijskog omjera $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ i pH za eksperiment opisan u poglavlju 3.3.1. u nultom vremenu reakcije, neposredno nakon dodatka Fenton sličnog reagensa određena je vrijednost *KPK*, a rezultati su prikazani na slici 4.1.



Slika 4.1. Utjecaj dodatka Fenton sličnog reagensa na porast *KPK* pri različitim početnim pH vrijednostima i molarnim koncentracijskim omjerima $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$.

Uočava se da neovisno o početnoj pH vrijednosti otopina fenola, dodatak Fenton sličnog reagensa u istoj mjeri utječe na porast *KPK* za promatrani molarni koncentracijski omjer $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$. Ovo ukazuje da velika količina Fenton sličnog reagensa može negativno utjecati na učinkovitost uklanjanja *KPK*, odnosno vrijednost *KPK* nakon provedbe Fenton sličnog procesa može biti veća u odnosu na početnu *KPK* vrijednost.

Budući da reakcija između Fe^{3+} iona i H_2O_2 dovodi do stvaranja Fe^{2+} iona prema reakciji (1-12), nastali Fe^{2+} ioni također mogu uzrokovati porast *KPK* pri njegovom određivanju. Zbog toga je ispitan utjecaj dodatka H_2O_2 , Fe^{3+} i kombinacije H_2O_2 i Fe^{3+} (Fenton sličan reagens) na porast *KPK* za molarni koncentracijski omjer $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$ u ultračistoj vodi pri $\text{pH}=4,08$ i prikazan je na slici 4.2.



Slika 4.2. Utjecaj dodatka Fe^{3+} , H_2O_2 , i kombinacije Fe^{3+} i H_2O_2 i na porast *KPK* za molarni koncentracijski omjer $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$ u ultračistoj vodi pri $\text{pH}=4,08$.

Rezultati pokazuju da dodatak Fe^{3+} iona nema utjecaja jer se željezo nalazi u maksimalnom stupnju oksidacije. Dodatak H_2O_2 i kombinacije H_2O_2 i Fe^{3+} ima isti utjecaj na porast *KPK*. Ovo ukazuje da H_2O_2 u nultom vremenu reakcije najviše doprinosi porastu *KPK*. G. V. Cavallini i suradnici u svom istraživanju su potvrdili da porast dodatka vodikovog peroksida utječe na porast vrijednosti *KPK*.³¹

Ovi rezultati su značajni za optimizaciju procesa razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa, budući da je cilj rada smanjiti početnu *KPK* vrijednost otopine na minimum čime će se dobiti uvid u opseg razgradnje/mineralizacije fenola. Stoga će se učinkovitost uklanjanja *KPK* računati u odnosu na početnu *KPK* vrijednost otopine fenola, a ne na onu određenu u nultom vremenu reakcije. Eventualni negativnih rezultati

učinkovitosti uklanjanja *KPK* bit će pokazatelj da je veći doprinos porasta *KPK* zbog dodatka Fenton sličnog reagensa nego njegovog utjecaja na smanjenje *KPK* vrijednosti.

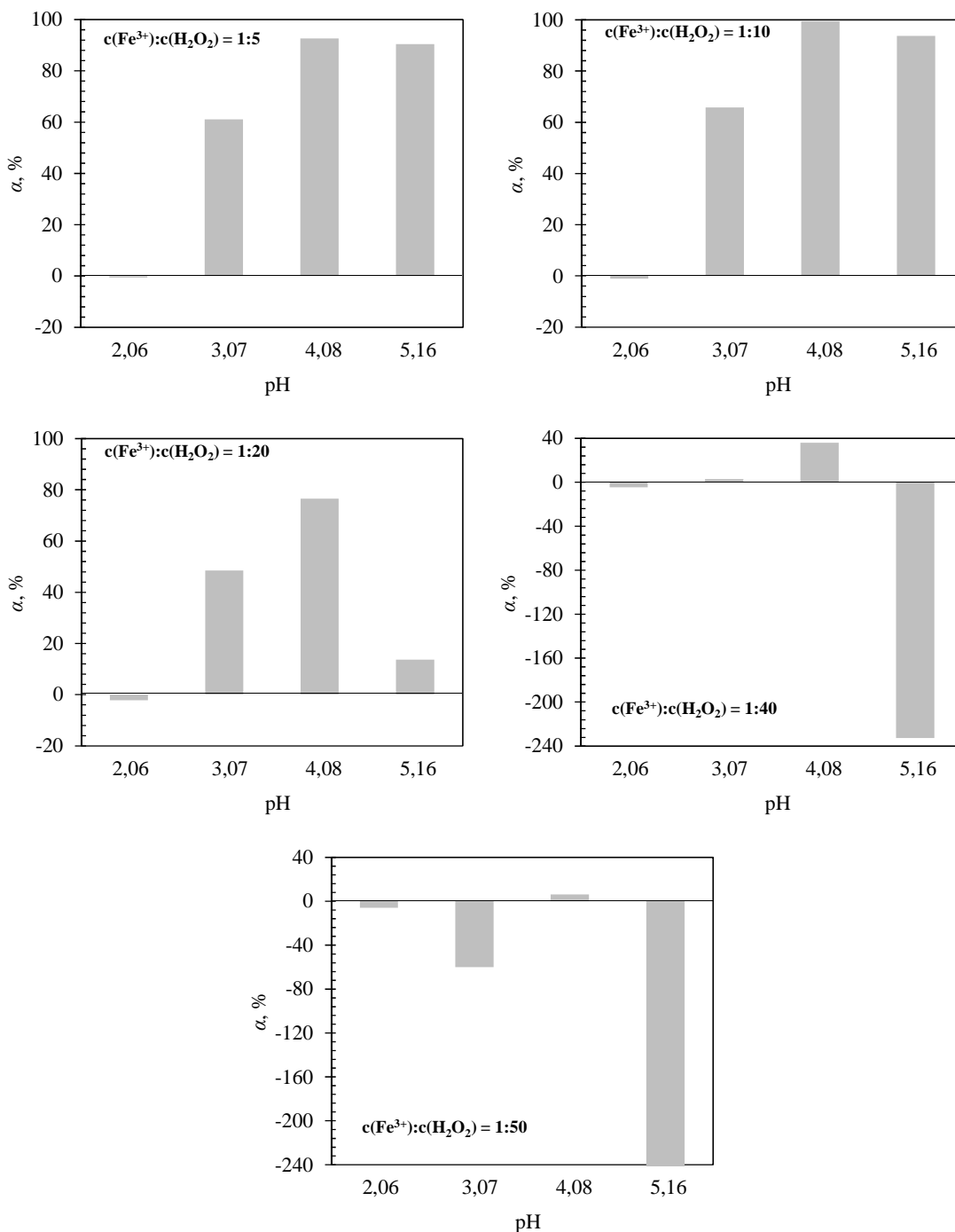
4.2. Utjecaj molarnog koncentracijskog omjera Fenton sličnog reagensa i pH

Provedeni eksperimenti opisani u poglavlju 3.3.1. omogućuju uvid u utjecaj pH pri konstantnim molarnim koncentracijskim omjerima $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ i koncentraciji Fe^{3+} iona kao i uvid u utjecaj koncentracije H_2O_2 pri konstantnom pH i konstantnoj koncentraciji Fe^{3+} iona na učinkovitost uklanjanja *KPK*.

4.2.1. Utjecaj pH

Određivanje optimalnog pH jedan je od ključnih čimbenika budući da pH vrijednost medija izravno utječe na generiranje slobodnih hidroksilnih radikala, a time i na učinkovitost razgradnje fenola.

U cilju određivanja optimalnog pH, učinkovitost uklanjanja *KPK* je praćena u rasponu pH vrijednosti od 2,06 do 5,16 pri konstantnoj koncentraciji oba, homogenog katalizatora, Fe^{3+} iona i oksidansa, H_2O_2 , u rasponu molarnih koncentracijskih omjera $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ od 1:5 do 1:50. Na slici 4.3. prikazan je utjecaj pH vrijednosti na učinkovitost uklanjanja *KPK* pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fenton sličnog reagensa.



Slika 4.3. Utjecaj pH na učinkovitost uklanjanja *KPK* pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fe³⁺:H₂O₂.

Rezultati pokazuju da je maksimalna učinkovitost uklanjanja *KPK* postignuta pri pH=4,08 za sve ispitivane molarne koncentracijske omjere Fenton sličnog reagensa (1:5 - 1:50). Općenito, porastom pH vrijednosti uočava se porast učinkovitosti uklanjanja *KPK* za sve molarne koncentracijske omjere Fe³⁺:H₂O₂ i to do pH=4,08, nakon čega porast pH ima negativan utjecaj na smanjenje *KPK*. Negativne vrijednosti učinkovitosti

uklanjanja KPK pripisuju se porastu *KPK* početne otopine zbog velikog dodatka vodikovog peroksida u odnosu na koncentraciju Fe^{3+} iona.

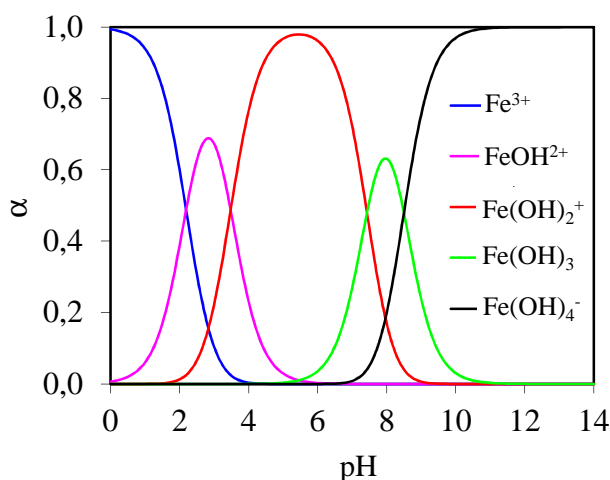
Pri $\text{pH} < 3$, slobodni hidroksilni radikali reagiraju s H^+ ionima prema reakciji (4-1) pri čemu dolazi do reakcija terminacije slobodnih hidroksilnih radikala. Vodik peroksid također može reagirati s H^+ ionima pri čemu nastaju stabilni oksonium ioni (H_3O_2^+) prema reakciji (4-2) što uzrokuje smanjuje nastajanja hidroksilnih radikala, a time se i smanjuje učinkovitost uklanjanja *KPK*.³² Ovaj efekt potvrđuje nisku učinkovitost uklanjanja *KPK* pri $\text{pH}=2,06$.



Pri $\text{pH} > 4$ vodikov peroksid je manje stabilan te dolazi do njegove autodekompozicije na kisik i vodu prema reakciji:³³



Pri ovim uvjetima ($\text{pH} > 4$) dolazi do formiranja Fe^{3+} hidroksi specija, a iznad $\text{pH}=6$ i do taloženja $\text{Fe}(\text{OH})_3$ čime se smanjuje generiranje slobodnih hidroksilnih radikala što smanjuje učinkovitost Fenton sličnog procesa. Specije Fe^{3+} iona u ovisnosti o pH prikazane su na slici 4.4., a udio pojedinih specija pri pH vrijednostima od 2 do 5 u tablici 4.1.



Slika 4.4. Specije Fe^{3+} iona u ovisnosti o pH .

Tablica 4.1. Udio pojedinih specija Fe³⁺ iona za pH raspon od 2 do 5.

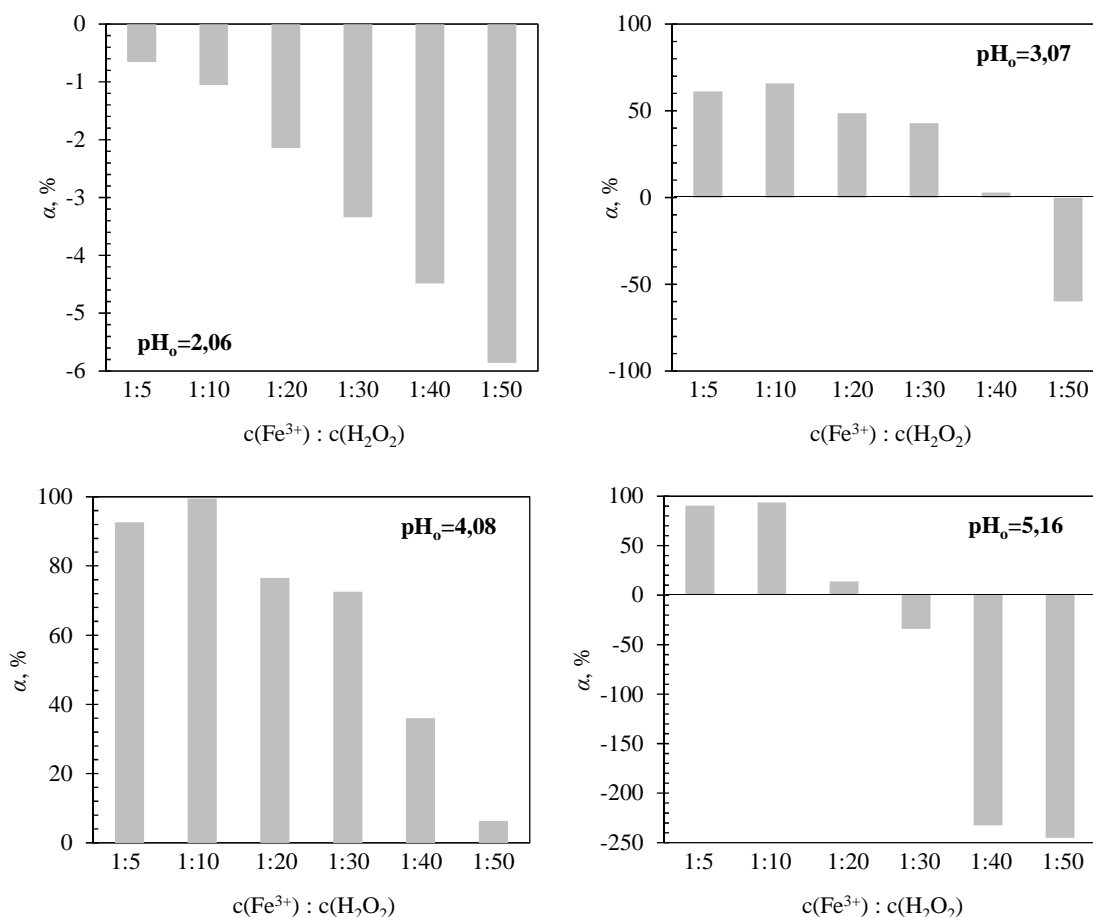
pH	α , %				
	Fe ³⁺	FeOH ²⁺	Fe(OH) ₂ ⁺	Fe(OH) ₃	Fe(OH) ₄ ⁻
2	59,99	38,73	1,28	0,00	0,00
3	10,42	67,29	22,28	0,00	0,00
4	0,36	23,11	76,51	0,03	0,00
5	0,00	2,92	96,72	0,04	0,00

Pri pH 2 dominantna specija je Fe³⁺, pri pH 3 FeOH²⁺, a pri pH 4 i 5 Fe(OH)₂⁺. Iznad pH 6 dolazi do taloženja željeza u obliku hidroksida, a istaložene specije se smatraju nereaktivnim u Fenton procesu. Prema Mofradu i suradnicima, kod Fenton sličnog procesa pri niskim pH vrijednostima reakcija između Fe³⁺ i H₂O₂ je inhibirana. Na temelju dobivenih rezultata o učinkovitosti uklanjanja *KPK*, pri čemu je pri pH=4,08 i za molarni koncentracijski omjer Fe³⁺:H₂O₂=1:10 dobiveno 99,43% uklanjanje *KPK*, proizlazi da je FeOH²⁺ specija najreaktivnija u reakciji s H₂O₂.²²

4.2.2. Utjecaj koncentracije vodikovog peroksida

Određivanje optimalne koncentracije H₂O₂ također je bitan parametar budući da hidroksilni radikali stupaju u reakciju s fenolom, a time i njihova koncentracija utječe na učinkovitost razgradnje fenola.

U cilju određivanja optimalne koncentracije H₂O₂, učinkovitost uklanjanja *KPK* je praćena u rasponu pH vrijednosti od 2,06 do 5,16 pri konstantnoj koncentraciji, homogenog katalizatora, Fe³⁺ iona i rasponu molarnih koncentracijskih omjera Fe³⁺:H₂O₂ od 1:5 do 1:50. Na slici 4.5. je prikazan utjecaj koncentracije H₂O₂ na učinkovitost uklanjanja *KPK* vrijednosti pri različitim molarnim koncentracijskim omjerima Fenton sličnog reagensa.



Slika 4.5. Utjecaj molarnih koncentracijskih omjera Fenton sličnog reagensa na učinkovitost uklanjanja *KPK* pri različitim pH vrijednostima.

Pri $\text{pH}=2,06$ porast molarnog koncentracijskog omjera Fenton sličnog reagensa ima negativan utjecaj na učinkovitost uklanjanja *KPK*. Za pH vrijednosti od 3,07 do 5,16 porast molarnog koncentracijskog omjera Fenton reagensa do 1:10 ima pozitivan doprinos na učinkovitost uklanjanja *KPK*, dok daljnjim porastom molarnog koncentracijskog omjera $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$, učinkovitost uklanjanja *KPK* opada.

Porast učinkovitost uklanjanja *KPK* raste s porastom koncentracije H_2O_2 sve dok koncentracija H_2O_2 ne dostigne kritičnu vrijednost. Taj porast se pripisuje porastu količine slobodnih hidroksilnih radikala zbog porasta koncentracije H_2O_2 . Međutim, kada je koncentracija H_2O_2 veća od kritične koncentracije, dolazi do smanjenja učinkovitosti zbog popratnih reakcija slobodnih hidroksilnih radikala pri čemu oni ne reagiraju u cijelosti s fenolom. Ovaj efekt se javlja kod visokih koncentracija hidroksil radikala, a prikazani su slijedećim reakcijama:³²

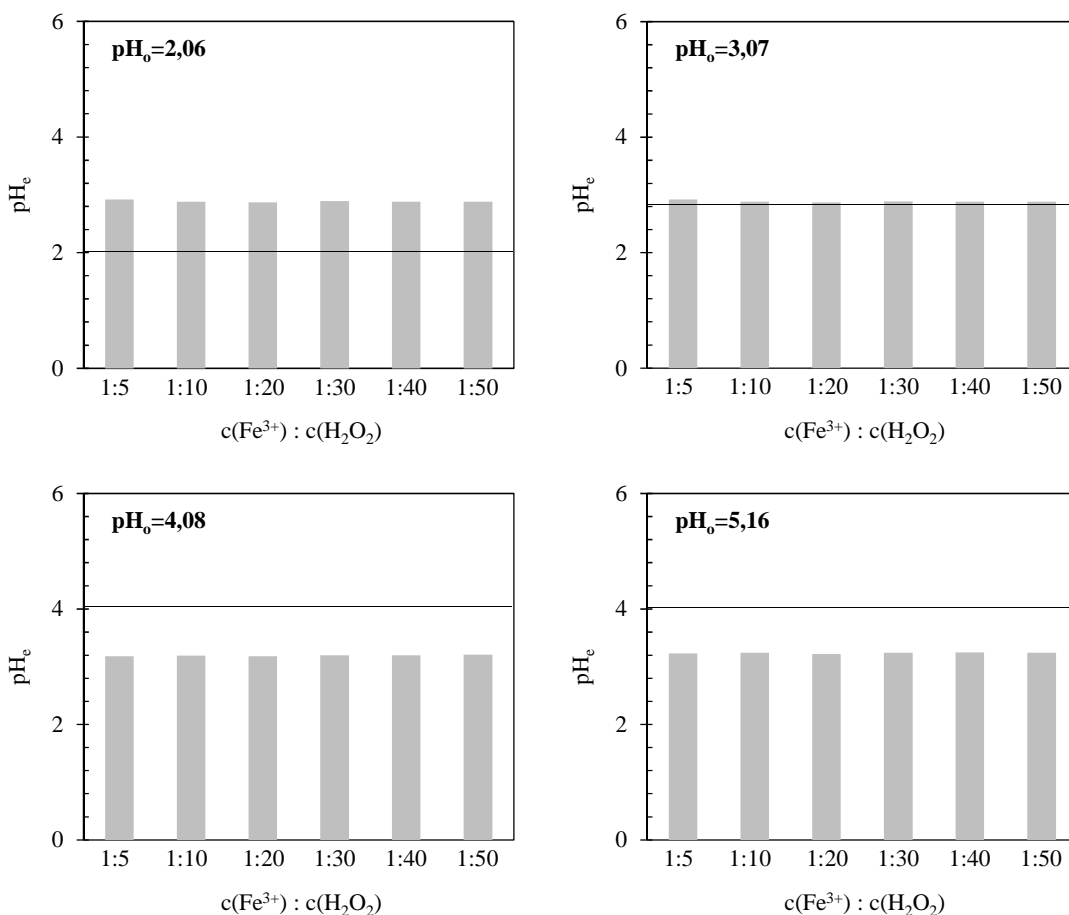


Nastali slobodni hidroperoksilni radikali, $HO_2\cdot$ imaju manju reaktivnost nego slobodni hidroksilni radikali što je dodatan razlog smanjenja učinkovitosti Fenton sličnog procesa pri visokim koncentracijama H_2O_2 .^{22,32}

Uočava se da je za sve molarne koncentracijske omjere Fenton sličnog reagensa pri $pH=4,08$ došlo do najvećeg smanjenja *KPK* vrijednosti u odnosu na ostale pH vrijednosti otopina fenola. Budući da je pri molarnom koncentracijskom omjeru Fenton sličnog reagensa od 1:10 postignuta učinkovitost u iznosu od 99,43%, navedena koncentracija H_2O_2 je optimalna za konstantnu koncentraciju željeza i ispitivanu koncentraciju otopine fenola. Prema Kim i suradnicima optimalan pH za Fenton proces je 3 dok je za Fenton sličan proces pH 4,5 što je u skladu sa dobivenim rezultatima.³⁴

4.2.3. Praćenje promjene pH

Pri ispitivanju utjecaj molarnog koncentracijskog omjera Fenton sličnog reagensa i pH određene su ravnotežne pH vrijednosti otopina nakon provedenog procesa i prikazane su na slici 4.6.

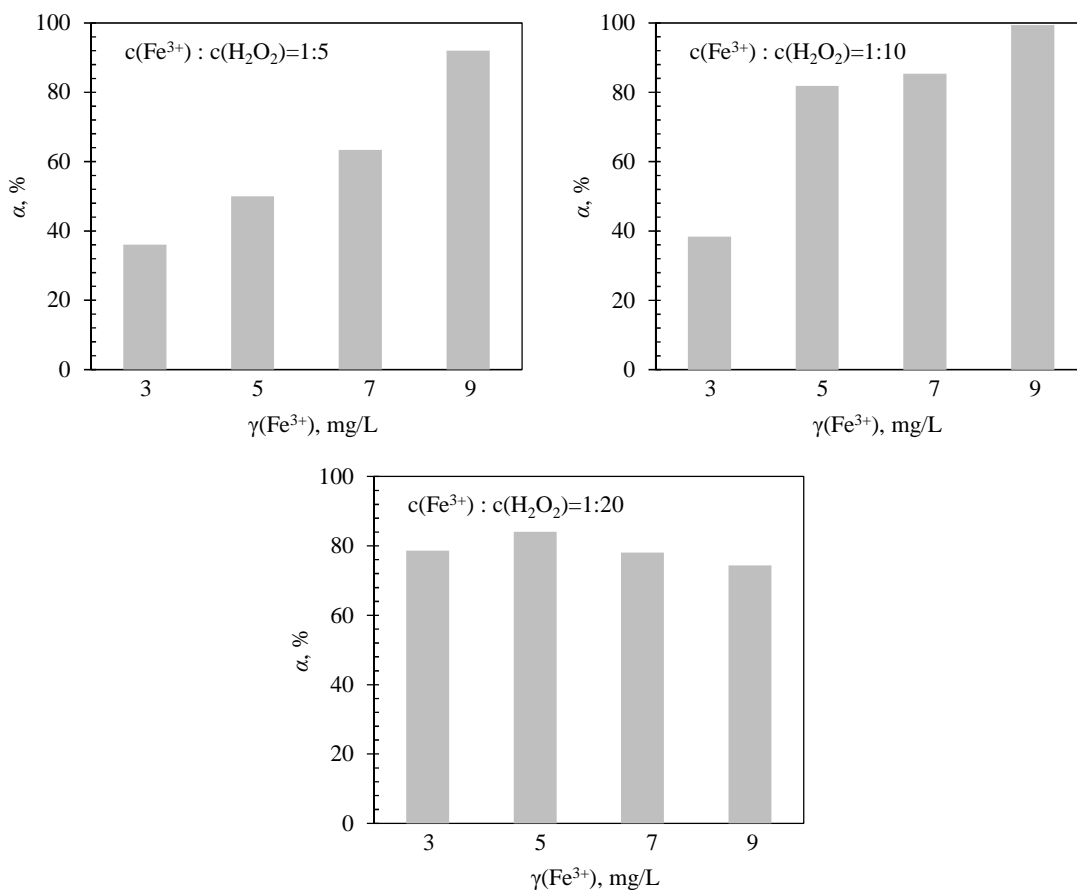


Slika 4.6. Promjene pH vrijednosti za različite molarne koncentracijske omjere Fenton sličnog reagensa i različite pH_0 (ravna linija na slikama odgovara pH_0 vrijednosti).

Sa slike se uočava isti trend promjene ravnotežne pH vrijednosti neovisno o molarnim koncentracijskim omjeru $Fe^{3+}:H_2O_2$. Pri $pH_0=2,06$ dolazi do porasta pH što je posljedica smanjenja količine H^+ iona prema reakcijama (4-1) i (4-2). Pri $pH_0=3,07$ gotovo ne dolazi do promjene ravnotežne pH vrijednosti dok za pH_0 4,08 i 5,16 dolazi do gotovo identičnog pada pH što je vjerojatno posljedica hidrolize Fe^{3+} iona. Također, smanjenje pH na kraju eksperimenta u odnosu na početni pH može se pripisati i nastajanju karboksilnih kiselina tijekom razgradnje fenola.

4.3. Utjecaj koncentracije Fe^{3+} iona

Utjecaj koncentracije Fe^{3+} iona (3, 5, 7 i 9 mg/L) na učinkovitost uklanjanja *KPK* ispitana je pri optimalnom pH (pH=4,14) za tri molarna koncentracijska omjera Fenton sličnog reagensa (1:5, 1:10 i 1:20), a rezultati su prikazani na slici 4.7.



Slika 4.7. Utjecaj koncentracije Fe^{3+} iona na učinkovitost uklanjanja *KPK* pri optimalnom pH (pH=4,14) za tri molarna koncentracijska omjera Fenton sličnog reagensa (1:5, 1:10 i 1:20).

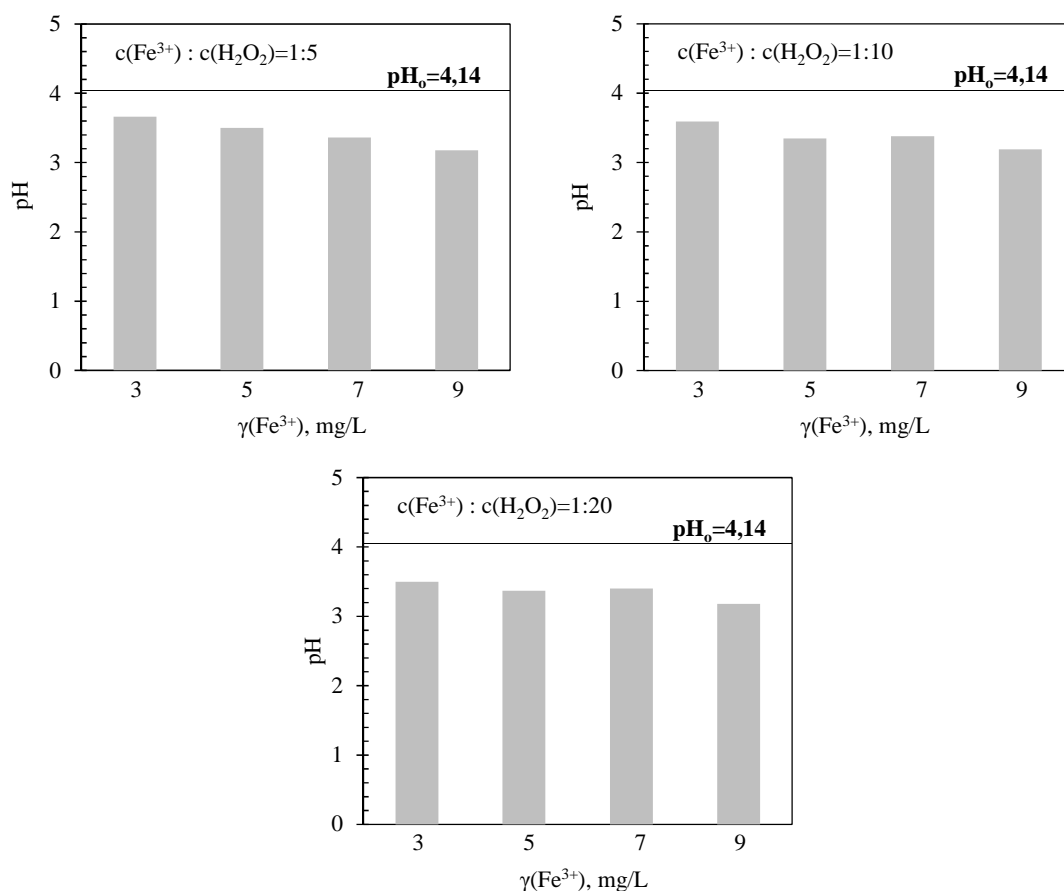
Uočava se da s porastom koncentracije Fe^{3+} iona raste učinkovitost uklanjanja *KPK* za molarne koncentracijske omjere Fenton sličnog reagensa 1:5 i 1:10. Za molarni koncentracijski omjer Fenton sličnog reagensa od 1:20, porast učinkovitosti uklanjanja *KPK* raste do koncentracije Fe^{3+} iona od 5 mg/L nakon čega opada jer se prekoračila kritična koncentracija za navedeni omjer.

Budući da željezo katalizira reakciju dekompozicije vodikovog peroksida, porast njegove koncentracije ima za posljedicu porast koncentracije slobodnih hidroksilnih

radikala, a time i porast učinkovitosti uklanjanja *KPK*. Međutim kada se prekorači optimalna koncentracija Fe^{3+} iona, dolazi do reakcije između Fe^{2+} iona i slobodnih hidroksilnih radikala (1-13), kao i Fe^{3+} iona i hidroperoksilnih radikala (1-16) što uzrokuje smanjenje učinkovitosti Fenton sličnog procesa.²²

Uočeno je da je koncentracija Fe^{3+} iona bitan parametar koji utječe na učinkovitost uklanjanja *KPK*. Ovi rezultati potvrđuju da za odabranu koncentraciju fenola od 12 mg/L, koncentracija Fe^{3+} iona u iznosu od 9 mg/L je najoptimalnija i to za prethodno uočen optimalni koncentracijski omjer Fenton sličnog reagensa od 1:10 i $\text{pH}_0=4,14$.

Pri ispitivanju utjecaja koncentracije Fe^{3+} iona određene su ravnotežne pH vrijednosti otopina nakon provedenog procesa i prikazane su na slici 4.8.

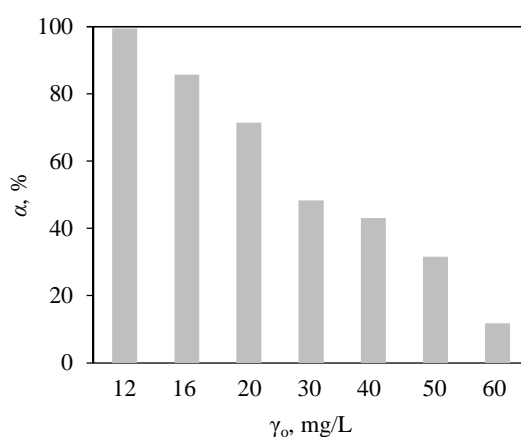


Slika 4.8. Promjene pH vrijednosti za različite koncentracije Fe^{3+} iona i tri molarna koncentracijska omjera Fenton reagensa (1:5, 1:10 i 1:20) pri optimalnom pH.

Rezultati ukazuju da dolazi do pada pH vrijednosti vjerojatno kao posljedica hidrolize Fe^{3+} iona i nastajanja karboksilnih kiselina tijekom razgradnje fenola.

4.4. Utjecaj koncentracije fenola

Ispitivanje utjecaja koncentracije fenola na učinkovitost uklanjanja *KPK* provedeno je pri optimalnim uvjetima pH i $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$, a dobiveni rezultati su prikazani na slici 4.9.



Slika 4.9. Utjecaj koncentracije fenola na učinkovitost uklanjanja *KPK*.

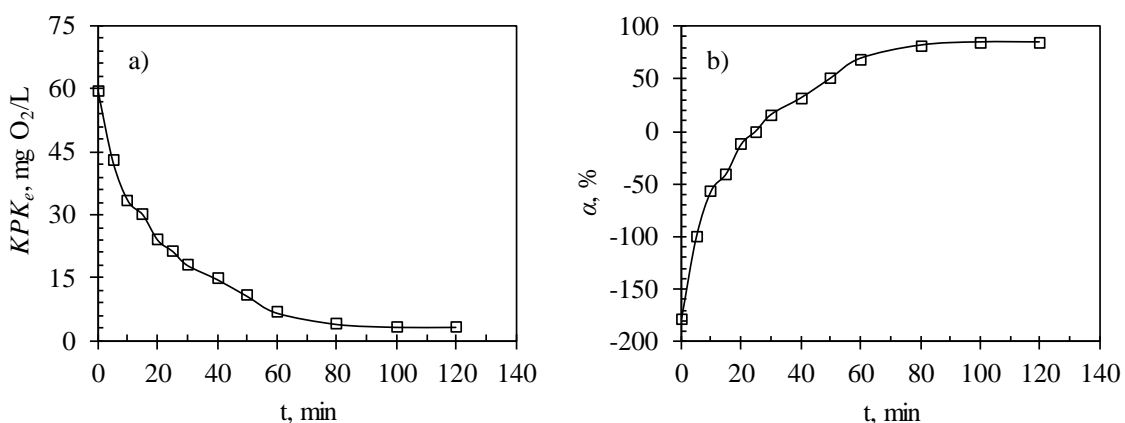
Rezultati pokazuju da porastom početne koncentracije fenola s 12 na 60 mg/L dolazi do smanjenja *KPK* sa 99,43% na 6,28%. S porastom koncentracije fenola, a pri konstantnom molarnom koncentracijskom omjeru $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ logično je da se učinkovitost uklanjanja *KPK* smanjuje budući da se koncentracija slobodnih hidroksilnih radikala ne povećava, ostaje konstantna čime je stupanj razgradnje fenola smanjen.

Da bi se efikasnost povećala potrebno je povećati molarni koncentracijski omjer $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ što može zahtijevati i porast koncentracije Fe^{3+} iona, a time i dodatnih troškova na njegovo uklanjanje do ispod granične vrijednosti propisane Pravilnikom.²⁹ Međutim, budući da je pH vrijednost otopina nakon provedbe procesa u kiselom mediju, svakako je potrebna neutralizacija prije ispusta u recipijent. Stoga bi trebalo ispitati opravdanost povećanja molarnog koncentracijskog omjera $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ budući da bi pri neutralizaciji došlo do taloženja željeza u obliku hidroksida pri čemu bi možda

koncentracija Fe^{3+} iona bila u granicama dopuštenih vrijednosti propisanih prema Pravilniku.

4.5. Utjecaj vremena kontakta

Ispitivanje utjecaja vremena kontakta na učinkovitost uklanjanja *KPK* provedeno je pri optimalnim uvjetima pH i $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$, a dobiveni rezultati su prikazani su na slici 4.10.



Slika 4.10. Utjecaj vremena kontakta na; (a) promjenu *KPK* i (b) učinkovitost uklanjanja *KPK*.

Učinkovitost uklanjanja *KPK* praćena je vremenski. Rezultati ukazuju da s porastom vremena kontakta *KPK* opada, odnosno učinkovitost uklanjanja *KPK* raste. Negativne vrijednosti učinkovitosti posljedica su porasta *KPK* s početne vrijednosti od 21,33 mg O₂/L na 59,33 mg/L nakon dodatka Fenton sličnog reagensa. Pozitivne vrijednosti se uočavaju nakon 15 minuta provedbe procesa. Na početku procesa, u prvih 30 minuta, brzina uklanjanja *KPK* naglo raste, nakon toga postepeno raste do uspostave ravnoteže. Ravnoteža se uspostavlja nakon 80 minuta pri čemu je uklonjeno 84,38% od početne *KPK* vrijednosti.

Budući da je vrijeme života slobodnih hidroksilnih radikala iznimno kratko, svega nekoliko nanosekunda, oni se odmah troše pri nastanku u reakciji s fenolom. Zbog toga je reakcija brža na početku procesa nego s porastom vremena kontakta jer je sve manje dostupnih slobodnih hidroksilnih radikala.³⁰

Također, kod Fenton sličnog procesa reakcija između Fe^{3+} i H_2O_2 je kinetički sporija nego između Fe^{2+} i H_2O_2 (Fenton proces). Stoga, u cikličkim reakcijama Fenton

sličnog procesa, Fe^{2+} ioni sporo nastaju reakcijom redukcije homogenog katalizatora, Fe^{3+} i oksidansa, H_2O_2 te je proces razgradnje primjenom Fenton sličnog procesa vremenski duži u odnosu na Fenton proces.²²

4.5.1 Kinetička analiza

Kinetika razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa spada u homogene složene reakcije pri čemu se istodobno odvija više paralelnih (jedna tvar reagira istodobno u dva ili više procesa, dajući više reakcijskih produkata) i uzastopnih (produkt jedne reakcije je reaktant druge reakcije) reakcija. Budući da je u Fenton sličnom procesu nastajanje slobodnih hidroksilnih radikala inicirano katalizatorom, stoga će brzina kemijske reakcije ovisiti i o koncentraciji katalizatora. Iako je reakcijski mehanizam razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa složen, kinetika može biti jednostavna. Stoga za kinetičku obradu složenih procesa treba uvesti određene aproksimacije. Najjednostavnija aproksimacija je da se pretpostavi da reakcijski mehanizam slijedi kinetiku prvog ili drugog reda. Budući da brzina reakcije nultog reda ne ovisi o koncentraciji reaktanta, što nije slučaj za proces razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog reagensa, ona je isključena iz razmatranja.³⁵⁻³⁸

Budući da je koncentraciju slobodnih hidroksilnih radikala nastalih katalitičkom reakcijom razgradnje H_2O_2 teško odrediti, razgradnja fenola prikazuje se slijedećom reakcijom:³⁹



Stoga se brzina razgradnje fenola može prikazati diferencijalnom jednadžbom:

$$\frac{-d[\text{fenol}]}{dt} = k_1 \cdot [\text{fenol}] \cdot [\cdot\text{OH}] \quad (4-9)$$

Koncentracija fenola mijenja se za infinitezimalni iznos $d[\text{fenol}]$ u infinitezimalnom vremenskom intervalu dt , stoga izraz (4-9) predstavlja trenutnu brzinu razgradnje fenola u nekom vremenu t . Negativan predznak je budući se koncentracija fenola smanjuje s vremenom.

Budući da slobodni hidroksilni radikali sudjeluju i u popratnim reakcijama koje se ne odnose na razgradnju fenola, prikazani su ukupnom reakcijom:



gdje simbol S predstavlja sve komponente osim fenola u reakcijskoj smjesi koje reagiraju s hidroksilnim radikalima.

Uzimajući u obzir reakciju (4-10), brzina promjene koncentracije slobodnih hidroksilnih radikala pri optimalnom pH prikazana je jednačbom:

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{2+}] + k_3 \cdot [Fe(OH)^{2+}] - k_1 \cdot [fenol] \cdot [\cdot OH] - k_S \cdot [S] \cdot [\cdot OH] \quad (4-11)$$

gdje su k_1 , k_2 , k_3 i k_S konstante kemijskih reakcija (4-8), (4-10) i (1-11).

Uz pretpostavku da je koncentracija slobodnih hidroksilnih radikala konstantna, jednačba (4-11) može se pisati:

$$\frac{d[\cdot OH]}{dt} = 0 \quad (4-12)$$

Primjenjujuću navedenu pretpostavku, jednačba (4-11) poprima oblik:

$$[\cdot OH] = \frac{k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{2+}] + k_3 \cdot [Fe(OH)^{2+}]}{k_1 \cdot [fenol] + k_S \cdot [S]} \quad (4-13)$$

Supstitucijom jednačbe (4-13) u jednačbu (4-9) dobiva se sljedeći izraz:

$$\frac{d[fenol]}{dt} = \frac{k_1 \cdot \left\{ k_2 \cdot [H_2O_2] \cdot [Fe^{2+}] + k_3 \cdot [Fe(OH)^{2+}] \right\} \cdot [fenol]}{k_1 \cdot [fenol] + k_S \cdot [S]} \quad (4-14)$$

Ako je koncentracija fenola dovoljno visoka, tada je:

$$k_1[\text{fenol}] + k_S [\text{S}] \approx k_1 [\text{fenol}] \quad (4-15)$$

Supstitucijom izraza (4-15) u jednažbu (4-14) i pojednostavljivanjem dobije se jednažba:

$$\frac{d[\text{fenol}]}{dt} = -\{k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Fe}^{2+}] + k_3 \cdot [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]\} \quad (4-16)$$

Jednažba (4-16) je nultog reda u odnosu na fenol, a u ovom slučaju kinetički gledano razgradnja fenola nije nultog reda. Stoga, uz pretpostavku da je:

$$k_1[\text{fenol}] + k_S [\text{S}] \approx k_S [\text{S}] \quad (4-17)$$

primjenjujući pretpostavku i supstitucijom izraza (4-17) u jednažbu (4-15), jednažba (4-15) poprima oblik:

$$\frac{d[\text{fenol}]}{dt} = -\frac{k_1 \cdot \{k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Fe}^{2+}] + k_3 \cdot [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]\}}{k_S \cdot [\text{S}]} \cdot [\text{fenol}] \quad (4-18)$$

odnosno,

$$\frac{d[\text{fenol}]}{dt} = -k_I \cdot [\text{fenol}] \quad (4-19)$$

gdje je $k_I = \frac{k_1 \cdot \{k_2 \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \cdot [\text{Fe}^{2+}] + k_3 \cdot [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]\}}{k_S \cdot [\text{S}]}$

Jednažba (4-19) predstavlja izraz za brzinu reakcije prvog reda uz navedene aproksimacije. Rješenje diferencijalne jednažbe (4-19) dobije se postavljanjem granica integracije, $[\text{fenol}]_0$ do $[\text{fenol}]_t$ i $t=0$ do $t=t$, pri čemu je na početku reakcije u vremenu, $t=0$ koncentracija fenola jednaka $[\text{fenol}]_0$, a u nekom vremenu t , $t=t$ koncentracija fenola jednaka je $[\text{fenol}]_t$ pri čemu se dobije:

$$\int_{[fenol]_0}^{[fenol]_t} \frac{d[fenol]}{[fenol]} = -\int_0^t k_I \cdot dt \quad (4-20)$$

Rješavanjem jednadžbe (4-20) u navedenim granicama dobiva se linearni oblik jednadžbe za brzinu reakcije prvog reda:

$$\ln\left(\frac{[fenol]_t}{[fenol]_0}\right) = -k_I \cdot t \quad (4-21)$$

gdje je:

$[fenol]_0$ – početna koncentracija fenola, mg/L

$[fenol]_t$ – koncentracija fenola u vremenu t , mg/L

k_I – ukupna konstanta brzine razgradnje fenola prvog reda, min^{-1}

t – vrijeme, min

Budući da je učinkovitost razgradnje fenola praćena preko *KPK* vrijednosti, izraz (4-21) poprima oblik:

$$\ln\left(\frac{[KPK]_t}{[KPK]_0}\right) = -k_I \cdot t \quad (4-22)$$

gdje je:

$[KPK]_0$ – početna vrijednost kemijske potrošnje kisika, mg O_2/L

$[KPK]_t$ – vrijednost kemijske potrošnje kisika u vremenu t , mg O_2/L

Iz linearne ovisnosti $\ln\left(\frac{[KPK]_t}{[KPK]_0}\right)$ o t , ako se dobije jednadžba pravca uz visoki

koeficijent korelacije dobiven linearnom regresijskom analizom, utvrđuje se da reakcija slijedi kinetiku prvog reda, odnosno da je brzina reakcije proporcionalna koncentraciji reaktanata. Iz nagib pravca određuje se konstanta brzine reakcije prvog reda:

$$\text{nagib} = -k_I \quad (4-23)$$

Vrijeme poluživota reakcije, $t_{1/2}$ (min) predstavlja vrijeme u kojem se koncentracija fenola smanji za 50% od početne koncentracije, odnosno koncentracija fenola za $t_{1/2}$ jednaka je:

$$[fenol]_t = \frac{[fenol]_o}{2} \quad (4-24)$$

Supstitucijom izraza (4-24) u izraz (4-21) dobije se jednadžba:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_I} \quad (4-25)$$

Iz izraza (4-25) se uočava da vrijeme poluživota ne ovisi o koncentraciji fenola na početku reakcije.

Ako reakcijski mehanizam slijedi kinetiku reakcije 2 reda, tada brzina reakcije ovisi o koncentraciji oba reaktanta, fenola i slobodnih hidroksilnih radikala. Uz pretpostavku da je koncentracija oba reaktanta približno ista tada jednadžba (4-9) poprima oblik:

$$-\frac{d[fenol]}{dt} = k_{II} \cdot [fenol]^2 \quad (4-26)$$

Izraz (4-26) predstavlja reakciju drugog reda uz navedene aproksimacije. Rješenje diferencijalne jednadžbe (4-26) dobije se postavljanjem granica integracije, $[fenol]_o$ do $[fenol]_t$ i $t=0$ do $t=t$, pri čemu je na početku reakcije u vremenu, $t=0$ koncentracija fenola jednaka $[fenol]_o$, a u nekom vremenu t , $t=t$ koncentracija fenola jednaka je $[fenol]_t$ pri čemu se dobije:

$$\int_{[fenol]_o}^{[fenol]_t} \frac{d[fenol]}{[fenol]^2} = -\int_0^t k_{II} \cdot dt \quad (4-27)$$

odnosno,

$$\int_{[fenol]_o}^{[fenol]_t} \frac{d}{d[fenol]} \cdot \left(-\frac{1}{[fenol]} \right) d[fenol] = -k_{II} \int_0^t dt \quad (4-28)$$

rješavanjem određenih integrala:

$$-\left(\frac{1}{[fenol]_t} - \frac{1}{[fenol]_o}\right) = -k_{II}(t - t_o) \quad (4-29)$$

Budući da je $t_o=0$, jednačba (4-29) poprima oblik:

$$\frac{1}{[fenol]_t} - \frac{1}{[fenol]_o} = k_{II} \cdot t \quad (4-30)$$

gdje je: k_{II} konstanta brzine razgradnje fenola drugog reda, L/(min mg O₂)

Rješavanje jednačbe (4-27) u navedenim granicama predstavlja linearni oblik jednačbe za brzinu reakcije drugog reda.

Budući da je učinkovitost razgradnje fenola praćena preko KPK vrijednosti, izraz (4-30) poprima oblik:

$$\frac{1}{[KPK]_t} - \frac{1}{[KPK]_o} = k_2 \cdot t \quad (4-31)$$

Iz linearne ovisnosti $\frac{1}{[KPK]_t} - \frac{1}{[KPK]_o}$ o t , ako se dobije jednačba pravca uz visoki koeficijent korelacije dobiven linearnom regresijskom analizom, utvrđuje se da reakcija slijedi kinetiku drugog reda, odnosno da brzina reakcije ovisi o koncentraciji oba reaktanta. Iz nagib pravca određuje se konstanta brzine reakcije drugog reda:

$$nagib = k_{II} \quad (4-32)$$

Vrijeme poluživota reakcije drugog reda, $t_{1/2, II}$ (min) predstavlja vrijeme u kojem se koncentracija fenola smanji za 50% od početne koncentracije. Supstitucijom jednačbe (4-24) u jednačbu (4-30) i preuređivanjem, dobije se:

$$t_{1/2,II} = \frac{1}{k_{II} [fenol]_0} = \quad (4-33)$$

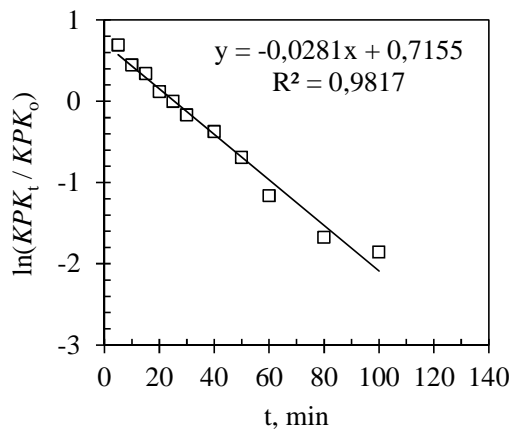
Primjenjujući vrijednost KPK_0 koja odgovara početnoj koncentraciji fenola u izraz (4-33), jednadžba (4-33) poprima oblik:

$$t_{1/2,II} = \frac{1}{k_{II} [KPK]_0} = \quad (4-34)$$

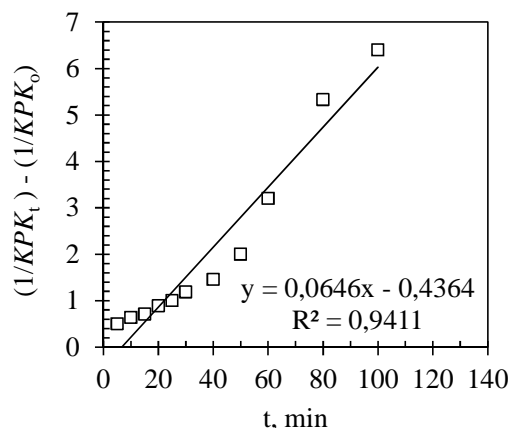
Iz izraza (4-34) se uočava da vrijeme poluživota ovisi o početnoj koncentraciji fenola izraženoj preko KPK_0 .

4.5.1.1. Testiranje kinetičkih modela

Kinetički rezultati prikazani u tablici 4.6. testirani su prema linearnim jednadžbama modela za brzinu reakcije prvog i drugog reda i prikazani na slici 4.11. i 4.12.



Slika 4.11. Kinetička analiza eksperimentalnih rezultata prema kinetičkom modelu za brzinu reakcije prvog reda.



Slika 4.12. Kinetička analiza eksperimentalnih rezultata prema kinetičkom modelu za brzinu reakcije drugog reda.

U tablici 4.2. prikazani su kinetički parametri dobiveni testiranjem eksperimentalnih rezultata prema modelima za brzinu reakcije prvog i drugog reda.

Tablica 4.2. Kinetički parametri dobiveni testiranjem eksperimentalnih rezultata prema modelima za brzinu reakcije prvog i drugog reda.

Kinetički model prvog reda			Kinetički model drugog reda		
$k_I,$ min^{-1}	$t_{1/2},$ min	R^2	$k_{II},$ $\text{L}/(\text{min mg O}_2)$	$t_{1/2},$ min	R^2
0,0281	24,68	0,9817	0,0646	0,73	0,9411

Prema dobivenim rezultatima kinetičke analize, na temelju kriterija slaganja eksperimentalnih rezultata s jednadžbama modela (koeficijent linearne regresijske analize, R^2), uočava se da kinetički model za brzinu reakcije prvog reda bolje opisuje eksperimentalne podatke u odnosu na kinetički model za brzinu reakcije drugog reda.

Temeljem kinetičkih rezultata, vrijeme poluživota reakcije u odnosu na početnu KPK vrijednost otopine fenola od 21,33 mg O_2/L iznosi 50 minuta. Međutim realnije je sagledavati vrijeme poluživota u odnosu na početnu vrijednost KPK nakon dodatka Fenton sličnog procesa koja iznosi 59,33 mg O_2/L , a $t_{1/2}=15$ minuta. Vrijeme poluživota dobiveno iz kinetičkog modela prvog reda iznosi 24,68 min što je više u skladu s eksperimentalnim vrijednostima vremena poluživota reakcije razgradnje fenola dobiveno iz kinetičkog modela drugog reda. Dobiveni rezultati ukazuju da kinetički model za brzinu reakcije prvog reda bolje opisuje eksperimentalne rezultate u odnosu na kinetički model za brzinu reakcije drugog reda i temeljem parametra $t_{1/2}$. Kako se

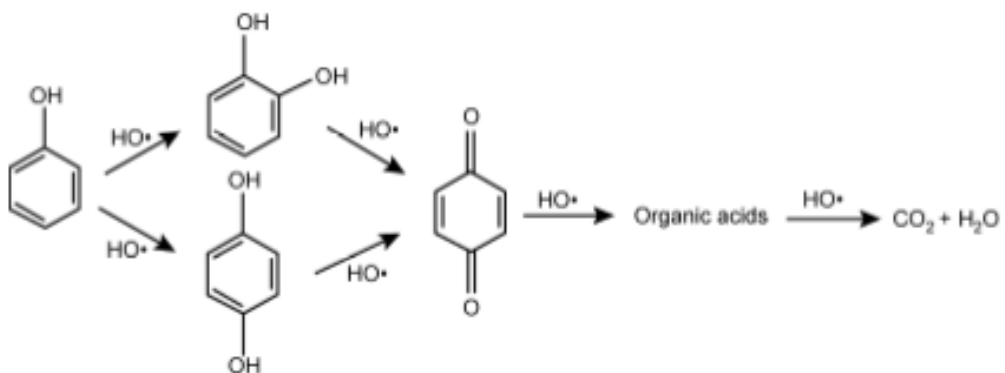
izračunate i eksperimentalno dobivene vrijednosti vremena poluživota reakcije za kinetički model prvog reda razlikuju, sugerira se da bi trebalo odrediti stvarni red reakcije. Budući da je reakcijski mehanizam razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa složen, a temeljem provedenih eksperimenata je utvrđeno da proces ovisi o mnogo parametara, koncentraciji fenola, koncentraciji Fenton sličnog reagensa, za očekivat je da bi kinetika razgradnje trebala biti drugog reda. Stoga je za pretpostaviti da je stvarni red reakcije između prvog i drugog reda.

4.6. Osvrt na optimizaciju razgradnje fenola primjenom Fenton sličnog procesa

Optimizacija se provodi s ciljem pronalaženja optimalnih uvjeta (pH, molarni koncentracijski omjer Fe^{3+} iona i vodikovog peroksida, vrijeme reakcije) pri kojima se postiže najučinkovitija razgradnja fenola. Učinkovitost procesa pratila se preko promjene *KPK* vrijednosti, odnosno smanjenje *KPK* vrijednosti bio je pokazatelj stupnja razgradnje fenola.

Učinkovitost uklanjanja *KPK* za otopinu fenola masene koncentracije, 12 mg/L pri optimalnim eksperimentalnim uvjetima, pH=4,08, molarni koncentracijski omjer $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$ bila je 99,43%, što ukazuje na potpunu mineralizaciju fenola do krajnjih oksidacijskih produkata, CO_2 i H_2O . Pri svim drugim ispitanim uvjetima učinkovitost uklanjanja *KPK* je bila manja od 94% što ukazuje na nepotpunu mineralizaciju fenola. Dakle, primjena naprednog oksidacijskog procesa, Fenton sličnog procesa može potpuno razgraditi fenol do konačnih oksidacijskih produkata (CO_2 i H_2O) ili do jednostavnijih organskih spojeva koji su možda i biološki razgradljivi. Stoga se ovaj proces može primjenjivati kao postupak predobrade uklanjanje fenola ili finalne obrade ovisno o uvjetima provedbe procesa (pH, koncentracija fenola, molarni koncentracijski omjer Fenton sličnog reagensa).

U reakcijama sa slobodnim hidroksilnim radikalima, prvo se odvija oksidacija fenola u različite aromatske intermedijere, najčešće dihidroksibenzene kao što su katehol i hidrokinon. Daljnjom oksidacijom nastaje benzokinon, zatim se otvara benzenov prsten pri čemu nastaju razni organski spojevi, najčešće organske kiseline i na kraju u slučaju potpune mineralizacije CO_2 i H_2O .³³ Mogući reakcijski mehanizam razgradnje fenola je prikazana na slici 4.13.



Slika 4.13. Mogući reakcijski mehanizam potpune mineralizacije fenola.³³

5. ZAKLJUČAK

Na temelju dobivenih rezultata dolazi se do zaključka da je primjena naprednog oksidacijskog postupka - Fenton sličnog procesa djelotvorna u uklanjanju biološki nerazgradljivog i iznimno toksičnog fenola iz vodenih otopina.

Učinkovitost razgradnje fenola je izrazito ovisna o početnoj koncentraciji fenola, pH i molarnom koncentracijskom omjeru $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2$ što ukazuje na složenost postupka optimizacije uklanjanja fenola primjenom Fenton sličnog procesa.

Temeljem provedenih eksperimenata, najučinkovitije uklanjanje fenola izraženo preko kemijske potrošnje kisika u iznosu od 99,43%, gdje je postignuta potpuna mineralizacija fenola pri optimalnim uvjetima procesa - početna masena koncentracija fenola od 12 mg/L, pH = 4,08 i molarni koncentracijskim omjer $\text{Fe}^{3+}:\text{H}_2\text{O}_2=1:10$ te $\gamma_0=9$ mg Fe^{3+}/L . Kinetičkom analizom je utvrđeno da se kinetika razgradnje fenola bolje opisuje modelom za brzinu reakcije prvog reda. Temeljem kinetičke analize se pretpostavlja da je stvarni red reakcije između prvog i drugog reda.

6. LITERATURA

1. S. H. Pine, *Organska kemija*, Školska knjiga, Zagreb, 1994.
2. URL:<https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Phenol&oldid=876795242> (26.07.2019.).
3. URL:http://www.pmf.unsa.ba/hemija/files/Katedra%20za%20organsku%20hemiju%20i%20biohemiju/Predmeti%20KOHBIH/I_ciklus/I_godina/Organska%20hemija%20za%20biologe/Predavanja/FENOLI.pdf (26.07.2019.).
4. L. G. Wade, Phenol, Chemical Compound. *Encyclopaedia Britannica*, 2018.
5. URL:https://www.fkit.unizg.hr/_download/repository/Vidovic_NPI_6_aromatski_CH%5B1%5D.pdf (3.08.2019.).
6. URL:<http://enggyd.blogspot.com/2010/07/cumene-peroxidation-process.html> (10.08.2019.).
7. URL:<http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/phenol.html> (28.07.2019.).
8. Z. Janović, *Naftni i petrokemijski procesi i proizvodi*, Hrvatsko društvo za goriva i maziva, Berislavićeva 6, Zagreb, 2017.
9. URL:<https://www.chemicalbook.com/NewsImg/2018-05-23/20185231913269882.jpg> (3.08.2019.).
10. URL:<http://www.greener-industry.org.uk/pages/phenol/images/phenolEq08.gif> (20.07.2019.).
11. URL:<https://thechemco.com/chemical/phenol/> (27.07.2019.).
12. V. Todorević, Acute phenol poisoning, *Med. Pregl.* **56** (2003) 37-41.
13. M. Meena Chand, R. Band, G. Sharma, Phenol and Its Toxicity: A Case Report. *I. J. Toxic.* **8** (2015) 1222-1224.
14. URL:<https://www.intechopen.com/books/phenolic-compounds-natural-sources-importance-and-applications/phenolic-compounds-in-water-sources-reactivity-toxicity-and-treatment-methods> (20.07.2019.).
15. S. Lakshmi, M. Harshitha, G. Vaishali, S. R. Keerthana, R. Muthappa, Studies on different methods for removal of phenol in waste water- Review. *International J. Sci. Eng. Techn. Res.* **5** (2016) 2488-2493.
16. E. Enrique Pérez Ramírez, M. de la Luz Asunción, V. Saucedo Rivalcoba, A. L. Martínez Hernández, C. Velasco Santos, Removal of Phenolic Compounds from Water by Adsorption and Photocatalysis, *InTeachOpen*, 2017.

17. L. G. Cordova Villegas, N. Mashhadi, M. Chen, D. Mukherjee, K. E. Taylor, N. Biswas, A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater, *Cur. Pull. Rep.* **2** (2016) 157-167.
18. L. N. Lončar, Uklanjanje fenola i boja iz otpadne vode prirodnim i rekombinantnim oksidativnim enzimima, Doktorska disertacija, Kemijski fakultet, Beograd 2012.
19. I. Šoljić, Obrada procjednih voda tlačnim membranskim procesima, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2015.
20. S. Zrnčević, Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu 2016.
21. V. Pawar, S. Gawande, An overview of the Fenton Process for Industrial Wastewater, *J. Mech. Civil Eng.* (2015) 127-136.
22. M. R. Mofrad, M. E. Nezhad, H. Akbari, M. Atharizade, M. B. Miranzadeh, Evaluation of Efficacy of Advanced Oxidation Processes Fenton, Fenton-like and Photo-Fenton for Removal of Phenol from Aqueous Solutions. *J. Chem. Soc. Pak.* **37** (2015) 266-271.
23. J. Barbarić, Učinkovitost razgradnje diklofenka u vodi UV-A FeZSM5/H₂O₂ Procesom. Diplomski rad; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2015.
24. I. Abbas, S. Zaheer, Advanced oxidation process for wastewater treatment: A review. American International Journal of Research in Science, *Techn. Eng. Mat.* **7** (2014) 189-191.
25. K. Obajdin, Utjecaj 2-propanola na fotokatalitičku razgradnju diklofenka u vodi, Završni rad; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
26. A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A review on Fenton and improvements to the Fenton proces for wastewater treatment, *J. Environm. Chem. Eng.* **2** (2014) 557-572.
27. V. Sambolek, Učinkovitost razgradnje 17- β estradiola u vodi UV-A/FeZSM5 procesom, Diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
28. A. Štrk, Fotokatalitička razgradnja salicilne kiseline s imobiliziranim TiO₂, Diplomski rad; Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2015.
29. Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda (NN 80/13, 43/14, 27/15, 3/16)

30. S. Hashemian, Fenton-like oxidation of malachite green solutions: Kinetic and thermodynamic study, *J. Chem.* (2013) 1-7.
31. G. Soares Cavallini, C. Magno de Sousa Vidal, J. Beber de Souza, S. Xavier de Campos, Fenton Coagulation/Oxidation Using Fe^{2+} and Fe^{3+} Ions and Peracetic Acid for the Treatment of Wastewater, *Orbital: Electron. J. Chem.* **7** (2015) 253-263.
32. P. Bahmani, E. Ghahramani, A. Maleki, Application of fenton oxidation process for degradation of reactive black 5 in aqueous system, In: Proceedings of the 13th International Conference of Environmental Science and Technology Athens, Greece, 5-7 September 2013.
33. P. Wang, X. F. Bian, Y. X. Li, Catalytic oxidation of phenol in wastewater - A new application of the amorphous $\text{Fe}_{78}\text{Si}_9\text{B}_{13}$ alloy, *Chin. Sci. Bull.* **57** (2012) 33-40.
34. J. S. Kim, H. Y. Kim, C. H. Won, J. G. Kim, Treatment of leachate produced in stabilized landfill by coagulation and Fenton oxidation process, *J. Chin. Inst. Chem. Eng.* **32** (2001) 425-429.
35. Z. Gomzi, *Kemijski reaktori*, Hinus, Zagreb, 1998.
36. P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, Oxford University, 1994.
37. R. Chang, *Physical Chemistry for the Biosciences*, University Dcience Book, 2005.
38. R. Brdička, *Osnove fizikalne kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1969.
39. A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Cehem. Eng. J.* **183** (2012) 1-9.