

Utjecaj koncentracije pomoćnog elektrolita i brzine vrtnje miješala na uklanjanje boje Crystal Violet procesom elektrokoagulacije

Kordić, Božena

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

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:167:176975>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-23**

Repository / Repozitorij:

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



UNIVERSITY OF SPLIT



DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET**

**UTJECAJ KONCENTRACIJE POMOĆNOG ELEKTROLITA I BRZINE
VRTNJE MIJEŠALA NA UKLANJANJE BOJE CRYSTAL VIOLET
PROCESOM ELEKTROKOAGULACIJE**

ZAVRŠNI RAD

**BOŽENA KORDIĆ
MATIČNI BROJ: 1378**

Split, rujan 2023.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UTJECAJ KONCENTRACIJE POMOĆNOG ELEKTROLITA I
BRZINE VRTNJE MIJEŠALA NA UKLANJANJE BOJE CRYSTAL
VIOLET PROCESOM ELEKTROKOAGULACIJE

ZAVRŠNI RAD

BOŽENA KORDIĆ
MATIČNI BROJ: 1378

Split, rujan 2023.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING**

**THE INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF THE
AUXILIARY ELECTROLYTE AND THE SPEED OF THE
STIRRER ON THE REMOVAL OF THE CRYSTAL VIOLET DYE
BY ELECTROCOAGULATION**

BACHELOR THESIS

BOŽENA KORDIĆ

Parent number: 1378

Split, September 2023

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet

Preddiplomski sveučilišni studij: Kemijska tehnologija-kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Mentor: prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

Komentor:

UTJECAJ KONCENTRACIJE POMOĆNOG ELEKTROLITA I BRZINE VRTNJE MIJEŠALA NA UKLANJANJE BOJE CRYSTAL VIOLET PROCESOM ELEKTROKOAGULACIJE

Božena Kordić, 1378

Sažetak:

U ovom radu korištena je metoda elektrokoagulacije (EK) za uklanjanje boje Crystal Violet (CV) iz vodenog medija korištenjem elektroda od aluminijske legure AA2007. Osnovna otopina bila je 4 mg L^{-1} CV (pH = 3,2) uz dodatak 1, 2 i 3 g L^{-1} NaCl, uz brzinu vrtnje magnetske miješalice od 100, 300 i 500 okretaja u minuti. Tijekom EK procesa, koji je trajao 50 minuta, mjerene su promjene pH, temperature, električne vodljivosti i koncentracije CV boje. Tijekom EK procesa došlo je do porasta temperature otopine kao i pH vrijednosti otopine, dok je električna vodljivost ostala gotovo konstantna. Uklanjanje boje raslo je s vremenom trajanja procesa, a najveća stopa uklanjanja (99,11%) postignuta je s 1 g NaCl i brzinom vrtnje magnetske miješalice od 100 okretaja u minuti. Utvrđeno je da tijekom EK procesa dolazi do otapanja anode i katode, što se može objasniti kemijskim otapanjem aluminijskih elektroda koje se događa zajedno s elektrokemijskim otapanjem anode. Izgled površina elektroda nakon provedenog procesa (snimljen optičkim mikroskopom) pokazuje da se anode otapaju jednoliko i lokalno tijekom EK procesa, dok su katode uglavnom podložne ravnomjernoj koroziji.

Ključne riječi: boja Crystal Violet, otpadna voda, aluminijske elektrode, elektrokoagulacija, optička mikroskopija

Rad sadrži: 34 stranice, 20 slika, 8 tablica i 39 literaturnih navoda

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

1. Prof. dr. sc. Senka Gudić
2. Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović
3. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

Datum obrane:

Rad je u tiskanom i elektroničkom (PDF) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35, u javnoj internetskoj bazi Sveučilišne knjižnice u Splitu te u javnoj internetskoj bazi završnih radova Nacionalne i sveučilišne knjižnice

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology
Undergraduate university studies: Chemical technology-chemical engineering

Scientific area: Technical sciences
Scientific field: Chemical engineering
Supervisor: Ladislav Vrsalović
Co-supervisor:

THE INFLUENCE OF THE CONCENTRATION OF THE AUXILIARY ELECTROLYTE AND THE SPEED OF THE STIRRER ON THE REMOVAL OF CRYSTAL VIOLET DYE BY ELECTROCOAGULATION

Božena Kordić, 1378

Abstract:

In this work, the electrocoagulation method (EC) was used to remove the dye Crystal Violet (CV) from an aqueous medium using AA2007 aluminium alloy electrodes. The base solution was 4 mg L⁻¹ CV (pH = 3.2) with the addition of 1, 2 and 3 g L⁻¹ NaCl and with the rotation speed of the magnetic stirrer of 100, 300 and 500 rpm. During the EC process, which lasted 50 minutes, changes in pH, temperature, electrical conductivity, and CV dye concentration were measured. During the EC process, both solution temperature and pH increased, while electrical conductivity remained nearly constant.

Dye removal increased with the duration of the process, and the highest removal rate (99.11%) was achieved with 1 g NaCl and a magnetic stirrer rotation rate of 100 rpm. During the EC process, anodic and cathodic material is consumed, which can be explained by the chemical dissolution of the aluminium electrodes that occurs together with the electrochemical dissolution of the anode.

The appearance of the electrode surfaces (taken with an optical microscope) shows that the anodes dissolve uniformly and locally during the EC process, while the cathodes are mostly subject to uniform corrosion.

Keywords: Crystal Violet dye, waste water, aluminium electrodes, electrocoagulation, optical microscopy

Thesis contains: 34 pages, 20 figures, 8 tables and 39 references

Original in: Croatian

Defence committee for evaluation and defense of bachelor thesis:

1. Prof. dr. sc. Senka Gudić
2. Prof. dr. sc. Nediljka Vukojević Medvidović
3. Prof. dr. sc. Ladislav Vrsalović

Defence date:

Printed and electronic (PDF) form of thesis deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35, in the public library dana base of the University of Split Library and in the digital academic archives and repositories of the National and University Library.

Završni rad je izrađen na Zavodu za elektrokemiju i zaštitu materijala, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom prof. dr. sc. Ladislava Vrsalovića u razdoblju od veljače do rujna 2023. godine.

ZAHVALA:

Zahvaljujem mentoru, prof. dr. sc. Ladislavu Vrsaloviću na uloženom trudu, savjetima te pomoći prilikom izrade ovog rada. Također veliko hvala i ostalim profesorima i kolegama studentima koji su sudjelovali u izradi eksperimentalnog dijela rada.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

Provesti postupak uklanjanja boje Crystal Violet iz vodene otopine metodom elektrokoagulacije s elektrodama izrađenim od aluminijske legure AA 2007. Ispitivanjima ustanoviti utjecaj koncentracije NaCl kao pomoćnog elektrolita kao i brzine vrtnje magnetskog miješala na djelotvornost uklanjanja boje.

Tijekom procesa pratiti procesne parametre kao što su temperatura elektrolita, pH otopine, provodnost otopine, koncentracija boje u otopini, kao i promjenu mase katode i anode.

Pomoću optičkog mikroskopa odrediti stanje površina elektroda nakon provedenog postupka elektrokoagulacije.

SAŽETAK

U ovom radu korištena je metoda elektrokoagulacije (EK) za uklanjanje boje Crystal Violet (CV) iz vodenog medija korištenjem elektroda od aluminijske legure AA2007. Osnovna otopina bila je 4 mg L^{-1} CV ($\text{pH} = 3,2$) uz dodatak 1, 2 i 3 g L^{-1} NaCl, uz brzinu vrtnje magnetske miješalice od 100, 300 i 500 okretaja u minuti. Tijekom EK procesa, koji je trajao 50 minuta, mjerene su promjene pH, temperature, električne vodljivosti i koncentracije CV boje. Tijekom EK procesa došlo je do porasta temperature otopine kao i pH vrijednosti otopine, dok je električna provodnost ostala gotovo konstantna. Uklanjanje boje raslo je s vremenom trajanja procesa, a najveća stopa uklanjanja (99,11%) postignuta je s 1 g NaCl i brzinom vrtnje magnetske miješalice od 100 okretaja u minuti. Utvrđeno je da tijekom EK procesa dolazi do otapanja anode i katode, što se može objasniti kemijskim otapanjem aluminijskih elektroda koje se događa zajedno s elektrokemijskim otapanjem anode. Izgled površina elektroda nakon provedenog procesa (snimljen optičkim mikroskopom) pokazuje da se anode otapaju jednoliko i lokalno tijekom EK procesa, dok su katode uglavnom podložne ravnomjernoj koroziji.

ABSTRACT

In this work, the electrocoagulation method (EC) was used to remove the dye Crystal Violet (CV) from an aqueous medium using AA2007 aluminium alloy electrodes. The base solution was 4 mg L⁻¹ CV (pH = 3.2) with the addition of 1, 2 and 3 g L⁻¹ NaCl and with the rotation speed of the magnetic stirrer of 100, 300 and 500 rpm. During the EC process, which lasted 50 minutes, changes in pH, temperature, electrical conductivity, and CV dye concentration were measured. During the EC process, both solution temperature and pH increased, while electrical conductivity remained nearly constant.

Dye removal increased with the duration of the process, and the highest removal rate (99.11%) was achieved with 1 g NaCl and a magnetic stirrer rotation rate of 100 rpm. During the EC process, anodic and cathodic material is consumed, which can be explained by the chemical dissolution of the aluminium electrodes that occurs together with the electrochemical dissolution of the anode.

The appearance of the electrode surfaces (taken with an optical microscope) shows that the anodes dissolve uniformly and locally during the EC process, while the cathodes are mostly subject to uniform corrosion.

Sadržaj

UVOD	1
1 OPĆI DIO	3
1.1 Elektrokoagulacija	3
1.1.1 Izvedba procesa elektrokoagulacije	5
1.1.2 Parametri koji utječu na proces elektrokoagulacije.....	7
1.2 Azo boje	9
1.2.1 Podjela azo boja	11
1.2.2 Utjecaj azo boja na zdravlje ljudi i okoliš	11
1.2.3 Boja Crystal Violet.....	13
1.2.4 Metode uklanjanja azo boja iz otpadnih voda.....	14
2 EKSPERIMENTALNI DIO	17
2.1 Parametri koji su se mjerili prije, tijekom i nakon provedbe procesa elektrokoagulacije	18
3 REZULTATI I RASPRAVA	21
4 ZAKLJUČCI	29
5 POPIS KRATICA I SIMBOLA	30
6 LITERATURA	31

UVOD

Sve do polovine 19. stoljeća priroda je bila jedini izvor boja koje su ljudi primjenjivali u različite svrhe. Prirodno bojilo se definira kao bilo koje bojilo, pigment ili bilo koja druga tvar dobivena iz prirodnih izvora kao što su biljke, životinje i minerali s minimalnim utjecajem na okoliš. Poznati su od davnina po svojoj upotrebi u bojanju tekstila, supstrata za hranu, prirodnih proteinskih vlakana poput vune, svile i pamuka, i kože, kao i sastojaka hrane i kozmetike. Ali, bez obzira na korištenje prirodnih organskih boja dugi niz godina, samo neke od njih su se pokazale praktičnim za uporabu. U potrazi za alternativom, godine 1771. Peter Woulfe je dobio prvu boju sintetskim putem. Bila je to pikrinska kiselina koju je sintetizirao nitriranjem indigo plave.¹

Danas je većina organskih boja koje se koriste sintetskog podrijetla. Njihovo područje primjene je široko te se koriste u različitim granama industrije poput tekstilne, farmaceutske, prehrambene, kozmetičke ili industrije papira. Sve veća uporaba sintetskih bojila ima i svojih negativnih strana zbog potencijalno toksičnih i kancerogenih svojstava, koji, ukoliko bez potpune razgradnje dospiju u vodeni ekosustav, mogu izazvati onečišćenja te ugroziti biljni i životinjski svijet kao i ljude. Njihovom prisutnosti u vodi smanjuje se ili se potpuno sprječava prodiranje svjetlosti u dublje slojeve, što ima negativan utjecaj na fotosintetske organizme. Zbog svoje stabilnosti, sintetska bojila se dugi vremenski period zadržavaju u okolišu te dospijevaju u vodene i kopnene organizme te prehrambenim lancem i do ljudi pri čemu mogu izazvati potencijalno velike zdravstvene probleme.²

Zbog svih negativnih utjecaja koje azo bojila imaju ukoliko dospiju u podzemne i površinske vode, jako je bitno pročišćavanje takvih otpadnih voda. Pronalaženje najoptimalnijih metoda obrade predstavljaju velik izazov za znanost i tehnologiju.³

Konvencionalne metode obrade poput adsorpcije, flokulacije, koagulacije, itd. često su skupe i imaju negativan utjecaj na okoliš jer po završetku procesa obrade zaostaje mulj koji u sebi još može sadržavati koncentrirane toksične sastojke.² Zbog toga je cilj djelatnosti zaštite okoliša razviti procese koji će imati minimalan štetan utjecaj na okoliš. Elektrokemija je imala veliku ulogu u postizanju tog cilja, jer se sve više iskorištavaju elektrokemijski procesi i uređaji za pročišćavanje otpadnih voda.⁴

Tehnologije koje su se služile elektrokemijskim procesima za pročišćavanje otpadnih voda u prošlosti su bile skupe, ali razvojem same elektrokemije i otkrićem novih

elektrodnih materijala kao i optimizacijom procesa došlo se do djelotvornijih i ekonomičnijih rješenja.⁴

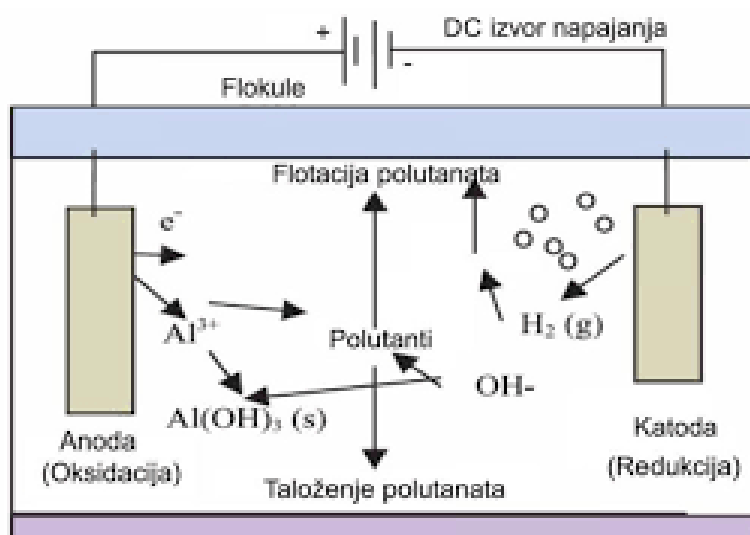
Cilj ovog rada je bio praćenje procesa uklanjanja boje Crystal Violet iz onečišćene vodene otopine procesom elektrokoagulacije. Proces je proveden pri različitim parametrima kako bi ustanovili koji su najbolji uvjeti uklanjanja već spomenute boje.

Za potrebe ovog rada posebno je promatran utjecaj koncentracije pomoćnog elektrolita kao i brzine miješanja na učinkovitost procesa uklanjanja boje.

1 OPĆI DIO

1.1 Elektrokoagulacija

Elektrokoagulacija (EK) je napredna i ekonomična tehnologija obrade vode, čija je tehnologija i ekološki prihvatljiva za uklanjanje i obradu azo boja iz odgovarajućih otopina. Sastoji se od dvije riječi, "elektro", što znači primijeniti električni naboj, i "koagulacija", što znači proces promjene naboja površine čestica, dopuštajući suspendiranim tvarima da se aglomeraju.⁵ Proces se odvija unutar reaktora koji se napaja vanjskim izvorom istosmjerne struje. EK se temelji na stvaranju flokula elektrolitičkom oksidacijom (otapanjem) žrtvene anode. Flokule koje nastaju uklanjaju onečišćenja te se provođenjem ovog procesa u dovoljno dugom vremenskom periodu dobiva pročišćena voda.⁶ Unutar reaktora su smještene anoda i katoda, na kojima se istovremeno odvija niz elektrokemijskih reakcija. Na anodi, koja ima ulogu žrtvene anode, dolazi do reakcija oksidacije pri čemu se anoda otapa. Time se oslobađaju metalni ioni (kationi) čija prisutnost stvara širok raspon koaguliranih vrsta i metalnih hidroksida koji destabiliziraju i talože čestice i na kraju adsorbiraju onečišćenja prisutna u otopini. Istovremeno se na katodi odvija redukcija vode pri čemu nastaju vodik i OH^- ioni, Nastali mjehurići vodika brzo putuju do površine.⁷ Slika 1. shematski prikazuje proces elektrokoagulacije.



Slika 1. Shematski prikaz procesa elektrokoagulacije⁸

Elektrode koje se koriste u procesu EK su izrađene najčešće od aluminija i željeza. Razlog je taj što su spomenuti materijali lako dostupni, relativno jeftini, male toksičnosti te se njihovom uporabom postiže visok stupanj učinkovitosti.⁹ Za materijal žrtvene anode češće se koristi aluminij od željeza, jer ioni željeza koji zaostaju se lako oksidiraju kisikom iz zraka te dolazi do smeđeg obojenja otopine što može utjecati na konačnu obojenost pročišćene vode ili na njenu mutnoću.⁵

U procesu elektrokoagulacije koji je prikazan na slici 1 korištene su elektrode izrađene od aluminija.

Na aluminijevim elektrodama se odvijaju reakcije koje se mogu prikazati jednadžbama:⁸

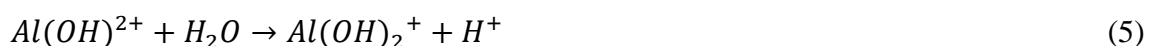
» Na anodi:



» Na katodi:



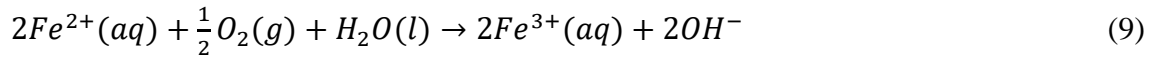
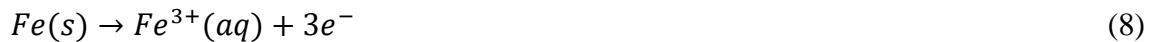
» Reakcije u elektrolitu (taloženje):



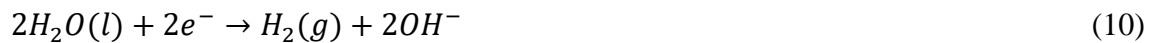
U blizini anode otopina je blago kisela zbog anodnih reakcija koje se odvijaju pri kojima može doći do nastajanja H^{+} iona, dok je zbog redukcije vode na katodi i razvijanja vodika i nastajanja OH^{-} iona, otopina blago alkalna. Procesom elektrolize s aluminijevim elektrodama dolazi do povećanja pH vrijednosti otopine ukoliko se proces odvija u kiselom mediju, odnosno do sniženja pH otopine tijekom procesa koji se odvija u lužnatom mediju. Zbog ovog svojstva aluminijeva elektroda se smatra neutralizatorom pH vrijednosti.⁸

Osim aluminijeva elektrode za proces EK se može koristiti i elektroda izrađena od željeza. Reakcije koje se odvijaju se mogu prikazati jednadžbama:⁹

»Na anodi:



»Na katodi:



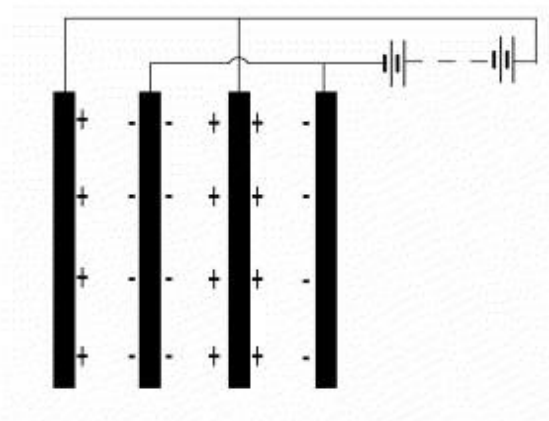
»Reakcije u elektrolitu (taloženje):



1.1.1 Izvedba procesa elektrokoagulacije

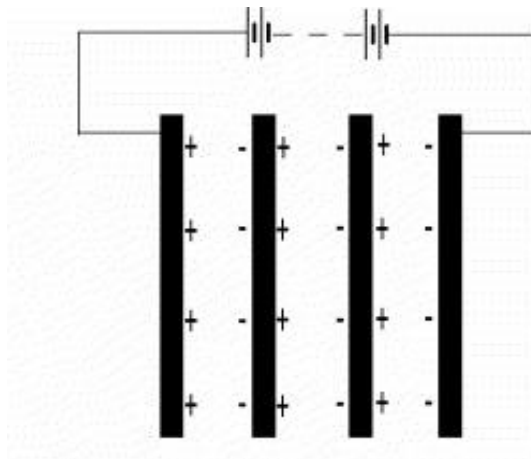
EK se provodi u elektrokemijskom reaktoru u kojem su smještene dvije ili više paralelno okrenute elektrode, između kojih struji otopina koju je potrebno pročistiti. Reaktor se napaja vanjskim izvorom istosmjerne struje.

Efektivna površina elektroda koje se koriste za proces može biti između 18 cm² i 200 cm², dok se anoda i katoda nalaze na udaljenosti od 1 cm do 5 cm. U industrijskim procesima, unutar ćelije za proces EK može se nalaziti tri do devet pari elektroda.⁵ Ovisno o načinu spajanja elektroda i načinu strujanja onečišćene vode razlikuju se dvije izvedbe procesa EK: monopolarna i bipolarna. U monopolarnoj izvedbi anode su međusobno povezane i to na pozitivan pol izvora struje, dok se katode spajaju na negativan pol izvora.⁷ Monopolarna konfiguracija elektroda prikazana je na slici 2.



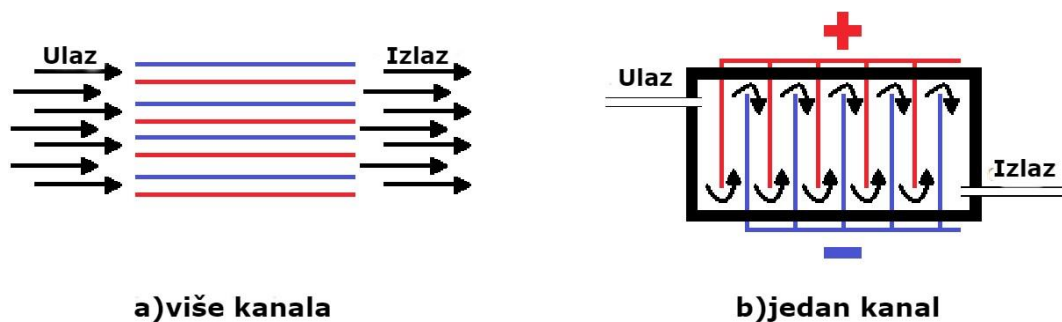
Slika 2. Prikaz monopolarne izvedbe procesa EK¹⁰

Kod bipolarne izvedbe procesa elektrode koje se nalaze na krajevima spojene su na izvor napajanja. Smjer struje se mijenja svakih 5 do 30 minuta kako ne bi došlo do stvaranja pasivacijskih slojeva koji bi smanjili djelotvornost procesa.⁵ Prolaskom struje kroz preostale elektrode one se polariziraju te je strana elektrode koja je okrenuta prema anodi negativno polarizirana, a ona prema katodi je pozitivno polarizirana.⁷



Slika 3. Prikaz bipolarne izvedbe procesa EK¹⁰

Ovisno o načinu spajanja elektroda dolazi do stvaranja jednog ili više kanala između slobodnog prostora oko elektroda. Unutar sustava koji ima više kanala voda struji u jednom smjeru, ali je protok strujanja mali. Kod sustava s jednim kanalom, voda struji protustrujno i protok je veći.⁷



Slika 4. Prikaz različitih tokova vode tijekom procesa EK¹¹

1.1.2 Parametri koji utječu na proces elektrokoagulacije

Na proces elektrokoagulacije utječe veliki broj parametara a najznačajniji su:¹²

- ❖ pH vrijednost otopine
- ❖ temperatura
- ❖ gustoća struje
- ❖ vrijeme izvedbe procesa
- ❖ materijal elektrode
- ❖ koncentracija aniona
- ❖ koncentracija nečistoća
- ❖ razmak između elektroda i površina elektroda
- ❖ dodatak elektrolita
- ❖ brzina miješanja

pH vrijednost otopine

Vrijednost pH otpadne vode prilikom procesa EK ovisi o mediju u kojem se proces provodi. Ukoliko se EK odvija u kiselom, neutralnom ili blago lužnatom mediju pH se povećava, dok se kod odvijanja procesa u jako lužnatom mediju smanjuje. Takvi rezultati ukazuju na učinak pH neutralizacije tijekom elektrokoagulacije, a koji se razlikuje od tradicionalne kemijske koagulacije. Neutralizacijski učinak se može pripisati ravnoteži između proizvodnje i potrošnje hidroksilnih iona tijekom elektrokoagulacije i potrebe za neutralizacijom naboja prije konačnog nastajanja spojeva u hidrokside.

Vrijednost pH utječe na vodljivost otopine, otapanje elektroda, vrstu oksida/hidroksida te i zeta potencijal koloidnih čestica.¹² Nečistoće se u pravilu najbolje uklanjaju kada je početna pH vrijednost otpadne vode kisela. Ukoliko su pH vrijednosti otpadnih voda veće, brzina uklanjanja štetnih tvari unutar njih je u pravilu lošija, jer nastaju $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ i $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ioni.¹²

Temperatura

Primijenjena gustoća struje kao i vodljivost otpadne vode utječu na povišenje temperature otopine tijekom procesa EK.^{13,14} Ovaj učinak može biti zanemariv kada se obrada provodi pri niskoj vrijednosti gustoće struje i u znatno vodljivim otopinama. Na višoj temperaturi povećava se topljivost taloga i dolazi do stvaranja nestabilnih flokula. Posljedično, ovo

može imati negativne učinke na učinkovitost procesa. Katal i Pahlavanzade (2011.) uočili su negativan učinak temperature na učinkovitost procesa elektrokoagulacije pri obradi otpadnih voda s teškim metalima.¹⁵

Reakcije na elektrodama koje se odvijaju tijekom procesa EK uzrokuju porast temperature. Porast temperature utječe na brzinu reakcija, provodnost i formiranje flokula.⁸

Gustoća struje

U procesima elektrokoagulacije, gustoća struje je jedan od najvažnijih parametara za kontrolu brzine reakcije. Porastom gustoće struje, povećava se i učinkovitost proizvodnje iona anodnim i katodnim reakcijama, što dovodi do povećanog stvaranja flokula. Porast gustoće struje rezultira povećanjem učinkovitosti uklanjanja kemijske i biokemijske potrebe za kisikom (KPK i BPK) te suspendiranih čestica. Optimalna gustoća struje ovisi o količini tvari koje je potrebno ukloniti iz onečišćene otopine.⁷

Vrijeme trajanja procesa

Vrijeme trajanja procesa elektrokoagulacije također utječe na učinkovitost procesa jer što je ono duže, veća je količina nastalih hidroksilnih i metalnih iona zbog elektrokemijskih reakcija na elektrodama. Potrošnja elektroda proporcionalna je vremenu trajanja procesa. Stoga je vrijeme trajanja procesa vrlo važan parametar, koji utječe na ekonomsku bilancu procesa elektrokoagulacije, kod pročišćavanja otpadnih voda, pa se iz tog razloga traži optimalno vrijeme trajanja procesa EK.

Materijal elektrode

Za materijal elektroda u procesu EK se najčešće koriste aluminiji i željezo. Anode koje su izrađene pomoću ovih materijala se otapaju tijekom procesa i oslobađaju se Al^{3+} i Fe^{2+} ioni. Metalni ioni reagiraju s vodom i nastaju tvari koje će destabilizirati čestice unutar onečišćene vode te na taj način dolazi do stvaranja flokula. Zbog smeđeg obojenja koji se javlja nastajanjem Fe^{2+} iona i njihovom oksidacijom u Fe^{3+} ione izbjegava se korištenje elektroda izrađenih od željeza i sve više u upotrebu ulaze elektrode od aluminija.⁷

Udaljenost između elektroda

Udaljenost između elektroda ima značajnu ulogu zbog elektrostatskog polja koje se stvara između elektroda. Snaga elektrostatskog polja je značajna budući da privlači ione generirane iz ploča tijekom EK procesa. Razmak između elektroda varira od vrlo male (1 cm) do oko 12 cm. Kada je ova udaljenost previše mala, prijenos krutih tvari i tekućina je otežan. Nakupljanje čvrstih čestica i mjehurića između anoda i katoda rezultira povećanim električnim otporom. S druge strane prevelika udaljenost povećava putovanje iona do elektroda i smanjuje elektrostatsko privlačenje, a samim time i stvaranje flokula.¹⁶

Brzina miješanja

Miješanje unutar reaktora je potrebno kako bi se uspostavili i održavali jednoliki uvjeti, nužni za odvijanje procesa. Brzina miješanja se povećava sve dok se ne postigne optimalna vrijednost. Povećanje brzine miješanja pozitivno utječe na uklanjanje onečišćenja unutar otopine. Nakon prelaska optimalne vrijednosti i povećanjem brzine miješanja onečišćenja se slabije uklanjaju, jer se flokule sudaraju jedna s drugom i na taj način se razgrađuju.⁶

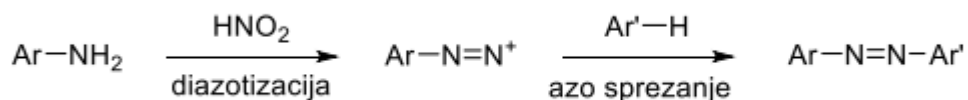
Dodatak pomoćnog elektrolita

Električna provodnost ima izravan utjecaj na potrošnju energije. Povećanjem električne provodnosti otpadne vode i posljedično, smanjenjem otpora elektrolita, potreban je i manji napon za dobivanje potrebne jakosti električne struje i kao rezultat toga, potrošnja energije za provođenje procesa je znatno smanjena.^{5,17}

1.2 Azo boje

Azo boje pripadaju jednoj od najvažnijih skupina organskih bojila. Isključivo su sintetskog podrijetla te je proizvodnja ovih boja uvelike smanjila korištenje i proizvodnju organskih boja iz prirodnih izvora.¹ Ova skupina sintetskih boja čini više od 80% ukupnih boja koje se proizvedu u svijetu. Imaju široku primjenu te se koriste u tekstilnoj i farmaceutskoj industriji, industriji proizvodnje papira, tiskarstvu te u proizvodnji kozmetike. Smatra se da se danas koristi više od 2000 različitih vrsta azo boja proizvedenih više od 70 000 tona.¹⁸

Jedan od glavnih načina dobivanja azo boja je reakcija koja se odvija u dva koraka. Prvi korak je reakcija diazotizacije koja predstavlja djelovanje natrijeva nitrata na primarni aromatski amin. Tijekom ove reakcije dolazi do stvaranja dijazonove soli kao produkta. Drugi korak predstavlja međudjelovanja dijazonove soli s aromatskim spojem na kojemu elektron donirajuća skupina (aktivirajuća skupina) ima ulogu supstituenta.¹

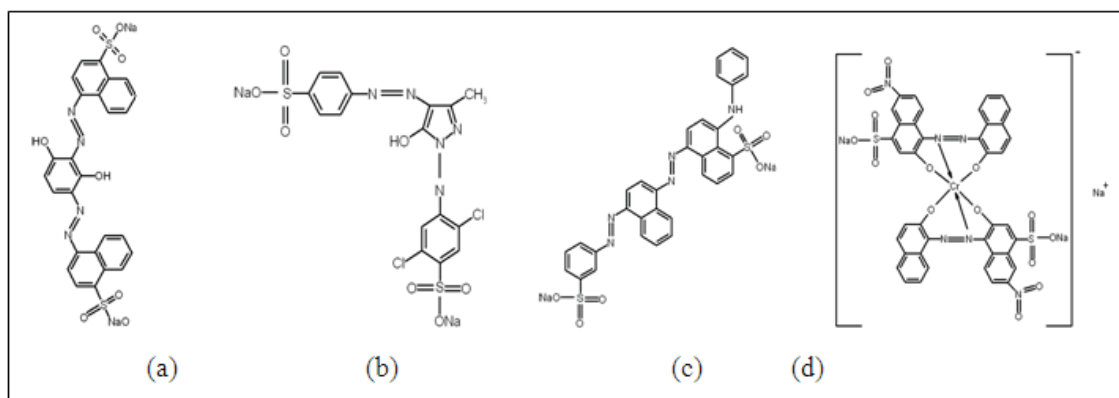


Slika 5. Pojednostavljeni prikaz sinteze azo boja¹⁹

- **Kemijska struktura azo boja:**

Sve azo boje sadrže jednu ili više dušikovu veza, tzv. azo skupinu (-N=N-) između aromatskih prstenova, uz prisutnost auksokromnih hidroksilnih, sulfonskih ili aminoskupina.^{20,21}

Na slici 6. prikazane su kemijske strukture nekih od azo boja.²²



Slika 6. Primjeri kemijske strukture azo-boja: (a)-smeđa, (b)-žuta, (c)-plava, (d)-crna²²

1.2.1 Podjela azo boja

Azo boje možemo podijeliti prema:

→Broju azo-veza u svojoj strukturi:

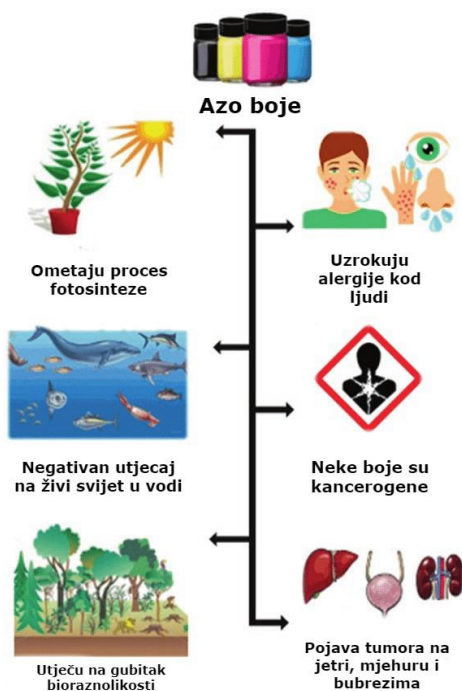
- a) Monoazo boje (jedna -N=N- skupina)
- b) Diazo boje (dvije -N=N- skupine)
- c) Triazo boje (tri -N=N- skupine)
- d) Tetraazo boje (četiri -N=N- skupine)
- e) Poliazo boje (sadrže više -N=N- skupina)

→Mogućnosti primjene:

- a) Boje topljive u vodi (bazične, kisele, direktne, reaktivne, metalkompleksne, leuko-estere)
- b) Boje netopljive u vodi (redukcijske, disperzne, pigmentne, topljive u mastima i uljima, obojene lakove)
- c) Boje koje se grade na vlaknu (bojila tipa naftola AS, oksidacijska bojila, bojila za fotografije u boji)²⁰

1.2.2 Utjecaj azo boja na zdravlje ljudi i okoliš

Iako se proizvodnja i potrošnja azo boja kontinuirano povećava tijekom godina, one mogu negativno utjecati na okoliš i ljudsko zdravlje. Od boja se traži da imaju što bolja svojstva postojanosti tijekom pranja i na djelovanje svjetlosti, topline i fizioloških otopina, poput znoja te su zbog tih svojstava teško razgrađuju i sve se više nakupljaju u prirodi, posebice u podzemnim i površinskim vodama.²⁰ Njihovo prisustvo sprječava prodiranje svjetlosti, a biljke imaju sve manje mogućnosti odvijanja procesa fotosinteze što dovodi do smanjenja proizvodnje kisika koji je prijeko potreban za život. Osim što utječu na rast i razvoj biljnog i životinjskog svijeta, imaju negativan utjecaj i na fizikalno-kemijska svojstva vode, kao što su biokemijska i kemijska potrošnja kisika, količina suspendiranih čestica, salinitet te boja.¹⁸ Na slici 7 shematski je prikaz utjecaja azo boja na okoliš i zdravlje ljudi.



Slika 7. Shematski prikaz utjecaja azo boja na okoliš i zdravlje ljudi²³

Velik broj azo boja ima toksično i kancerogeno djelovanje i mogu se prenositi kopnenim i vodenim putem. Na taj način dopijevaju u hranidbeni lanac te na kraju u organizam čovjeka gdje mogu izazvati razna oboljenja i alergijske reakcije. Količina toksičnih sastojaka unutar azo boja se povećava što je više benzenskih prstenova u strukturi. Koliko će neka azo boja biti kancerogena ovisi o mehanizmu razgradnje i strukturi molekula, što je prikazano u tablici 1.²⁰

Tablica 1. Ovisnost kancerogenosti azo boja o svojstvima²⁰

Struktura	Topljivost	Mehanizam razgradnje	Kancerogenost
Diazo-veza	Voda ili organsko otapalo	a) redukcija -N=N- b) N-oksidacija amina	+
Azo-veza ostaje sačuvana	Organsko otapalo	Oksidacija prstena N-dealkilacija N-oksidacija	+/-
Sulfonske skupine	Voda	Redukcija -N=N-	-

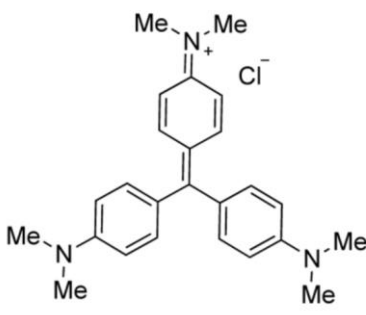
Razgradnjom azo boja nastaju spojevi, najčešće su to aromatski amini, koji također mogu sadržavati kancerogena svojstva. Zbog toga je potrebno provoditi razne testove kako bi se došlo do zaključka jesu li toksične tvari u potpunosti uklonjene iz otpadne vode, jer često uklanjanje obojenja ne znači potpuno uklanjanje toksičnosti.³

1.2.3 Boja Crystal Violet

Crystal Violet (CV; tris(p-(dimetilamino)fenil)metil) je organska boja koja pripada važnoj klasi komercijalnih boja (trifenilmetan; TPM), a također spada u kationske boje. Dobro je poznata boja koja se koristi u različite svrhe: kao pH indikator i kao vanjski dezinficijens kože kod životinja i ljudi, kao antibakterijsko sredstvo, u tekstilnoj industriji (senzibilizatori za fotovodljivost) kao dermatološki agens, u veterinarskoj medicini, dodatak hrani za perad za inhibiciju širenja plijesni, crijevnih parazita i gljivica, bojenje tekstila i tiskanje papira, itd.²⁴⁻²⁶ Unatoč brojnim pozitivnim svojstvima, CV je vrlo okolišno postojana molekula budući da je mikrobi slabo metaboliziraju, nije biorazgradiva i može opstati u različitim okruženjima. Uz to u vodenim sustavima djeluje kao mitotski otrov, snažan kancerogen i snažan klastogen koji potiče rast tumora kod nekih vrsta riba. Stoga se CV smatra biološki opasnom tvari^{27,28} pa je uklanjanje CV boje iz vodenih sustava vrlo značajno.

Osnovne značajke boje Crystal Violet prikazane su u tablici 2.

Tablica 2. Osnovne značajke boje Crystal Violet²⁹

Strukturna formula	
Točka tališta (°C)	205
Točka vrelišta (°C)	560,16
Gustoća (g cm ⁻³)	1,19
Topljivost u vodi (mg dm ⁻³)	50 (27 °C)
pKa	9,4 (27 °C)
λ _{max} (nm)	590

1.2.4 Metode uklanjanja azo boja iz otpadnih voda

Prije samog ispuštanje otpadnih voda; koje sadrže azo boje; u okoliš, potrebno je provesti obradu te iste vode. Razlikujemo fizikalno-kemijske i biološke postupke obrade otpadnih voda. Razvojem tehnologije i otkrićem novih materijala za uklanjanje azo boja danas se sve više koriste i elektrokemijske metode.²⁰

❖ Fizikalno-kemijski procesi obrade su:²

- a) Adsorpcija
- b) Flokulacija
- c) Koagulacija
- d) Membranski procesi
- e) Ionska izmjena
- f) Filtracija
- g) Reakcije oksidacije i redukcije

Fizikalni čimbenici na kojima se temelje ovi procesi obrade su filtrabilnost, sklonost vezanja na adsorbens te mogućnost taloženja. Ukoliko se u nekom dijelu postupka obrade doda kemijsko sredstvo, a odvijanjem kemijskih reakcija ubrza uklanjanje onečišćenja iz otpadnih voda govori se o fizikalno-kemijskim procesima obrade. Ovi procesi se temelje na ugušćivanju i koncentriranju boja u talog ili u potpunoj razgradnji i razlaganju njihove molekulske strukture.² Cilj ovih procesa je potpuna razgradnja boja do CO_2 , H_2O , NO_3^- i SO_4^{2-} , ali zbog dobre topljivosti u vodi i otpornosti prema svjetlosti nije moguće uklanjanje boja do dozvoljene koncentracije od $0,003 \text{ mg L}^{-1}$. Fizikalno-kemijski procesi obrade imaju i svojih nedostataka uključujući visoku cijenu provedbe samog procesa i nedovoljnu učinkovitost. Problem predstavlja i stvaranje mulja unutar kojeg su toksični sastojci koji nastaju kao produkt razgradnje. Neodgovorno zbrinjavanje mulja može dovesti i do dodatnih onečišćenja. Stoga se uvode novi procesi obrade otpadnih voda, koji imaju bolji utjecaj na okoliš.²⁰

❖ Biološki procesi obrade su procesi:²

- a) Biosorpcije
- b) Biorazgradnje
- c) Biotransformacije bojila

Biološki procesi koriste mikroorganizme za uklanjanje boja iz otpadnih voda. Uvjeti pri kojima se proces odvija (temperatura, pH, potreba za kisikom, itd.) su prilagođeni mikroorganizmima koji sudjeluju u samom procesu. Prednosti bioloških procesa u odnosu na fizikalno-kemijske su niska cijena provedbe procesa, mogućnost potpune mineralizacije ukoliko nastaju produkti koji nemaju toksičnih sastojaka te visoka učinkovitost uklanjanje azo boja.²⁰ Vrijeme uklanjanja štetnih tvari iz otpadnih voda i teža mogućnost praćenja procesa predstavljaju nedostatke ovih procesa obrade.²

❖ **Elektrokemijski procesi obrade su:**⁴

- a) Elektrokemijska oksidacija
- b) Elektrodijaliza
- c) Elektroflotacija
- d) Elektrokoagulacija

Kod elektrokemijskih metoda se primjenjuje električno polje na jedan ili više setova elektroda. Proces se mogu provoditi sa ili bez pomoćnog elektrolita ili polupropusnih membrana. Svrha procesa je uklanjanje organskih i anorganskih onečišćenje unutar vode.³⁰

Elektrodijaliza je postupak dijalize ubrzan djelovanjem električnog polja. Otopina koja se dijalizira teče između dviju polupropusnih membrana za pozitivne i negativne ione. Elektrode su smještene u pokrajnje odjeljke. Pod utjecajem električnog polja pozitivni ioni putuju prema katodi (negativnoj elektrodi), a negativni ioni prema anodi (pozitivnoj elektrodi) čime se ubrzava putovanje iona kroz membranu. Proces elektrodijalize se najčešće koristi prilikom proizvodnje vode za piće i procesne vode iz morske vode te pri obradi industrijskih otpadnih voda.³¹

Elektroflotacija je proces prilikom kojeg dolazi do uklanjanja čestica štetnih tvari iz otopine, koje se podižu na površinu pomoću sitnih mjehurića plina vodika i kisika koji nastanu tijekom procesa elektrolize vode. Metoda elektroflotacije se najčešće koristi kod uklanjanja teških metala iz industrijskih otpadnih voda.³¹

Elektrooksidacija je proces uklanjanja onečišćenja izravnom ili neizravnom oksidacijom na elektrodama. Kod izravne oksidacije štetnih tvari se adsorbiraju na anodi te dolazi do njihove razgradnje uz prijenos elektrona na anodu. Tijekom neizravne oksidacije dolazi do stvaranja jakih oksidansa poput hipoklorita, ozona i vodikovog peroksida. Oksidansi koji nastaju odmah se koriste, a tvari koje onečišćuju otopinu se razgrađuju prilikom reakcije oksidacije nastalih oksidansa.³²

2 EKSPERIMENTALNI DIO

Aparatura korištena za provedbu procesa elektrokoagulacije prikazana je na slici 8.



Slika 8. Aparatura za provedbu elektrokoagulacije

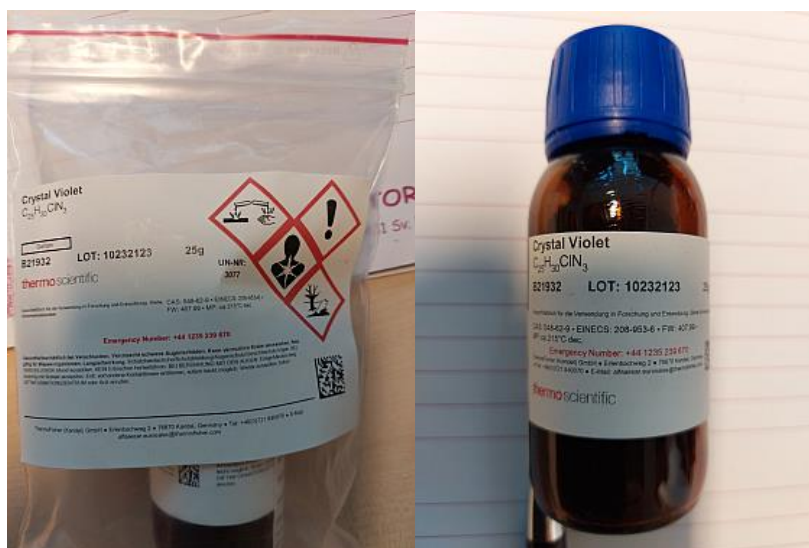
Kao izvor istosmjernje struje koristio se ispravljač Wanptek DPS605U, s mogućnošću podešavanja napona u području 0-60 V i struje u području 0-5 A, snage 300 W. U radu je primijenjena konstantna gustoća struje $i = 0,024 \text{ A cm}^{-2}$, pri čemu je vrijednost jakosti struje preračunavana u odnosu na površinu anode. Elektrokemijski šaržni reaktor od Pyrex stakla kapaciteta 600 mL postavljen je na magnetsku miješalicu IKA RCT5 koja je omogućila fino podešavanje i održavanje konstantne brzine vrtnje magnetske miješalice na željenoj brzini vrtnje (100, 300 i 500 min^{-1}). Reaktor je opremljen s dvije elektrode izrađene od aluminijske legure AA 2007 kemijskog sastava prikazanog u tablici 3. Razmak između elektroda bio je konstantan ($d=30 \text{ mm}$).

Tablica 3. Kemijski sastav aluminijske legure AA 2007

Element	Al	Cu	Pb	Mg	Mn	Fe	Si	Bi	Zn	Ti
(wt.%)	92,58	3,84	1,02	0,88	0,66	0,62	0,21	0,07	0,05	0,02

Prije svakog mjerenja, elektrode su obrađene mehanički brušenjem sa SiC brusnim papirima finoće od P280 do P800 korištenjem metalografske brusilice/polirke Metkon Forcipol 1V. Nakon brušenja elektrode su ultrazvučno isprane u 70% etanolu i deioniziranoj vodi upotrebom A-Sonic Pro 30 ultrazvučne kupelji. Elektrode su zatim osušene i izvagane na analitičkoj vagi.

Azo boja korištena u ovom radu je Crystal Violet kemijske formule $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$, nabavljene od proizvođača Thermo Scientific (slika 9).



Slika 9. Fotografija pakiranja boje Crystal Violet korištene u ovom radu

Otopina Crystal Violeta, masene koncentracije 4 mg L^{-1} je pripremljena otapanjem izračunate i izvagane mase Crystal Violet na analitičkoj vagi te otopljene u odmjernoj tikvici od 5 litara. Kao pomoćni elektrolit korišten je otopljeni NaCl u masenoj koncentraciji 1 2 i 3 g L^{-1} . Početna pH vrijednost otopine podešavala se dodatkom $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ HCl otopine na vrijednost $\text{pH} = 3,2$.

2.1 Parametri koji su se mjerili prije, tijekom i nakon provedbe procesa elektrokoagulacije

Tijekom provedbe procesa elektrokoagulacije (50 minuta) praćena je pH vrijednost, električna provodnost i temperatura otopine. Prije i nakon provedbe eksperimenta mase elektroda određene su vaganjem na analitičkoj vagi Kern ALj 160-4NM. Promjena koncentracije boje Crystal Violet određena je spektrofotometrijski na temelju prethodno napravljenog baždarnog pravca s otopinama Crystal Violet poznatih koncentracija.

Promijene pH vrijednosti otopina mjerene su laboratorijskim pH-metrom Metler Toledo Seven Multi u vremenskim intervalima od 5 minuta u trajanju od 50 minuta. Prije svakog mjerenja elektroda pH-metra je temeljito ispirana destiliranom vodom i osušena filter papirom. Nakon uranjanja elektrode potrebno je pričekati da se pH vrijednost na displeju ustali te je zatim očitati.

Mjerenje električne provodnosti provedeno je konduktometrom Schott Handylab LF 12 u identičnim vremenskim intervalima kao i mjerenje pH vrijednosti otopine. Prije samog

mjerenja potrebno je konduktometrijsku elektrodu temeljito isprati deioniziranom vodom i osušiti filter-papirom.

Promjene temperature otopine mjerene su s digitalnim termometrom Testo 925 opremljenog s uranjajućom mjernom sondom preciznosti mjerenja od 0,1 °C.

Određivanje koncentracije otopine Crystal Violet provedeno je spektrofotometrijski korištenjem Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS spektrofotometra (slika 10).



Slika 10. UV-VIS Spektrofotometar Perkin Elmer 25 Lambda

Uzorci za određivanje koncentracije uzeti su na samom početku mjerenja (početna otopina) kao i nakon 15, 20, 30, 40 i 50 minuta provedbe elektrokoagulacije. Prilikom uzimanja uzoraka, iz reaktora je otpipetiran isti volumen otopine od 15 mL. Pipetirana otopina je centrifugirana u centrifugi Nuve NF-200 kako bi se uklonile krute lebdeće čestice, u cilju izbjegavanja interferencija koje bi mogle dovesti do pogreške u određivanju točne koncentracije (slika 11).



Slika 11. Centrifuga Nuve NF-200

Promjene mase elektroda (anode i katode) određene su vaganjem elektroda na analitičkoj vagi prije i nakon provedenog procesa.

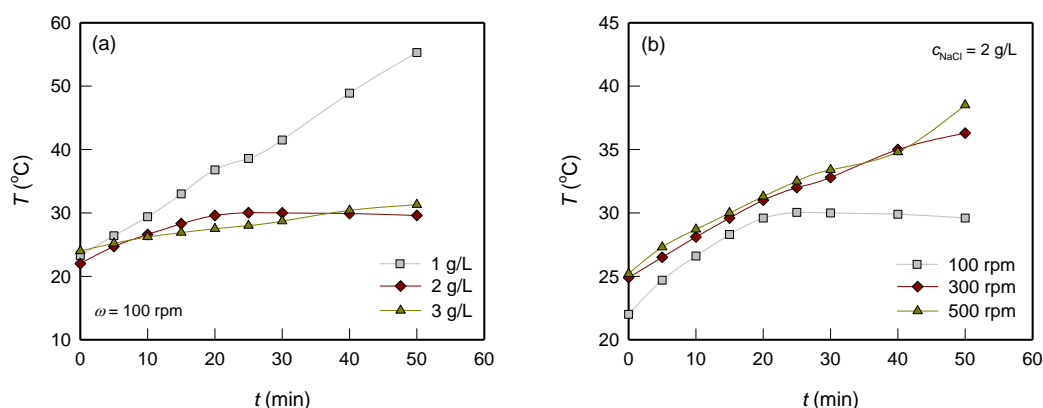
Stanje površine elektroda nakon provedenog procesa elektrokoagulacije ispitano je pomoću optičkog mikroskopa MXFMS-BD, Ningbo Sunny Instruments co. uz uvećanje od 50 puta.

3 REZULTATI I RASPRAVA

U tablici 4 i na slici 12 prikazana su rezultati mjerenja promjene temperature otopine tijekom procesa elektrokoagulacije pri različitim koncentracijama NaCl uz brzinu vrtnje magnetskog miješala od 100 o min⁻¹ (a) i pri masenoj koncentraciji NaCl od 2 g L⁻¹ i različitim brzinama vrtnje miješala.

Tablica 4. Promjena temperature otopine tijekom EK procesa pri različitim uvjetima provođenja procesa

<i>t</i> (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50
T (°C), 1 g L ⁻¹ NaCl, 100 o min ⁻¹	23,3	26,4	29,4	33,0	36,8	38,6	41,5	48,9	55,3
T (°C), 2 g L ⁻¹ NaCl, 100 o min ⁻¹	22,0	24,7	26,6	28,3	29,6	30,04	30,0	29,9	29,6
T (°C), 3 g L ⁻¹ NaCl, 100 o min ⁻¹	24,0	25,2	26,2	26,9	27,5	28,0	28,7	30,4	31,3
T (°C), 2 g L ⁻¹ NaCl, 300 o min ⁻¹	24,9	26,5	28,1	29,6	31,0	32,0	32,80	35,0	36,3
T (°C), 2 g L ⁻¹ NaCl, 500 o min ⁻¹	25,2	27,3	28,7	30,0	31,3	32,5	33,4	34,8	39,5



Slika 12. Promjene temperature otopine tijekom procesa elektrokoagulacije a) u ovisnosti o početnoj koncentraciji NaCl i b) u ovisnosti o brzini miješanja magnetskog miješala

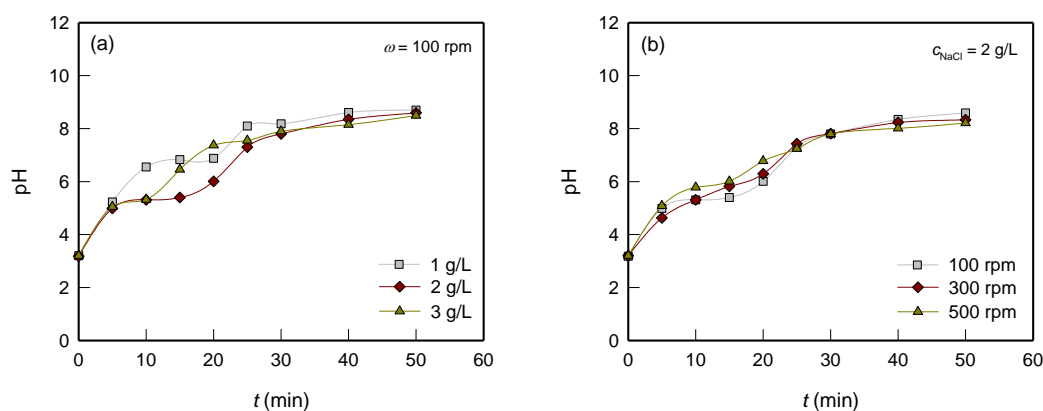
Prikazani rezultati pokazuju da temperatura raste s vremenom kod svih mjerenja. Najveći porast temperature zabilježen je za otopine s najnižom koncentracijom NaCl, što se može povezati većem otporu otopine protoku struje, zbog čega se dio struje gubi u obliku topline.³³ U pokusima s koncentracijama NaCl od 2 g L⁻¹ i 3 g L⁻¹ uočene su slične temperaturne vrijednosti, što ukazuje da bi optimalna koncentracija NaCl u otopini prema

ovom parametru mogla biti 2 g L^{-1} . Rezultati na slici 12 (b) ukazuju da veća brzina miješanja dovodi i do bržeg zagrijavanja otopine.

U tablici 5 i na slici 13 prikazana je promjena pH vrijednosti otopine tijekom procesa elektrokoagulacije pri različitim koncentracijama NaCl uz brzinu vrtnje magnetskog miješala od 100 o min^{-1} (a) i pri masenoj koncentraciji NaCl od 2 g L^{-1} i različitim brzinama vrtnje miješala.

Tablica 5. Promjena pH otopine tijekom EK procesa pri različitim uvjetima provođenja procesa

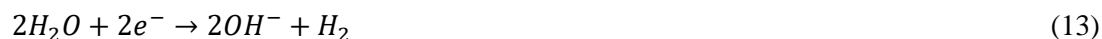
t (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50
pH , 1 g L^{-1} NaCl, 100 o min^{-1}	3,2	5,23	6,55	6,83	6,88	8,10	8,18	8,61	8,70
pH , 2 g L^{-1} NaCl, 100 o min^{-1}	3,18	4,99	5,31	5,40	6,01	7,30	7,80	8,35	8,59
pH , 3 g L^{-1} NaCl, 100 o min^{-1}	3,2	5,05	5,32	6,46	7,37	7,55	7,90	8,15	8,49
pH , 2 g L^{-1} NaCl, 300 o min^{-1}	3,2	4,63	5,31	5,82	6,29	7,43	7,81	8,23	8,33
pH , 2 g L^{-1} NaCl, 500 o min^{-1}	3,2	5,08	5,78	6,01	6,78	7,24	7,80	8,01	8,21



Slika 13. Promjene pH otopine tijekom procesa elektrokoagulacije a) u ovisnosti o početnoj koncentraciji NaCl i b) u ovisnosti o brzini miješanja magnetskog miješala

Vidljivo je da se pH vrijednost otopine mijenja iz kiselog područja na početku pokusa ($\text{pH} = 3,2$) do alkalnih vrijednosti na kraju pokusa ($\text{pH} \approx 8,2$). Značajne promjene pH događaju se u prvih 30 minuta pokusa, zatim se usporavaju, a na kraju pokusa (nakon 50 minuta) imaju približno iste vrijednosti. Slična zapažanja nalaze se u literaturi.^{33,34} Chen i suradnici³⁵ primijetili su veliki porast pH kod otpadnih voda kod kojih je početna vrijednost pH bila 3-6. Pri višim početnim pH vrijednostima (8-12), porast pH je značajno manje izražen. Povećanje pH u kiselim uvjetima može se pripisati utjecaju nekoliko

čimbenika, a jedan od njih je katodna reakcija redukcije koja se može prikazati jednadžbom (13):^{23,24}



Osim razvijanja vodika, stvaranje $Al(OH)_3$ u blizini anode utječe na snižavanje pH vrijednosti zbog konzumacije OH^- iona.³⁶ Neki autori navode da je povećanje pH povezano s oslobađanjem CO_2 uslijed intenzivnog nastajanja mjehurića vodika što dovodi do uklanjanja CO_2 iz otopine.³⁶ Uklanjanje karbonata iz otopine dovodi do odgovarajućeg povećanja pH, budući da rezultira pomakom u ravnoteži s ugljičnom kiselinom prema sljedećim mehanizmima:

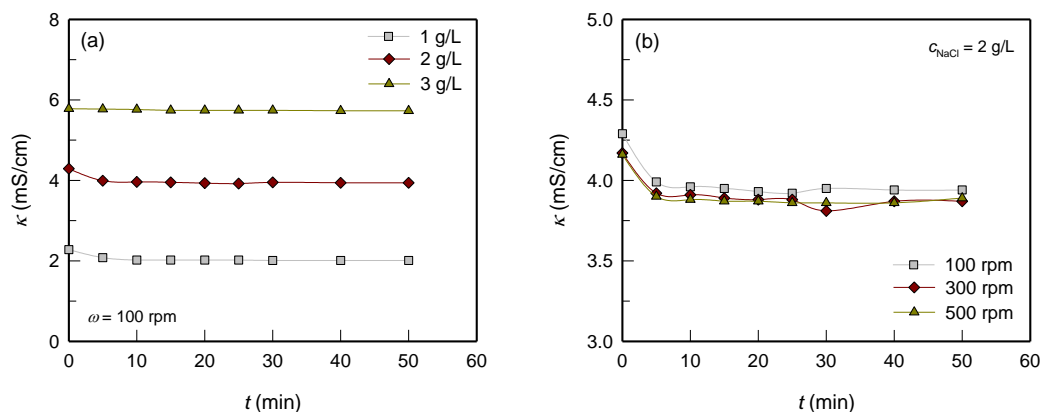


U slučaju da organske vrste u otopini imaju negativan naboj, one mogu izravno reagirati s pozitivnim Al^{3+} ionima, što također može pridonijeti povećanju pH otopine. Iz tog razloga, povećanje pH otopine također može biti povezano s viškom OH^- iona koji bi se inače vezali s Al^{3+} ionima.

U tablici 6 i na slici 14 prikazana je promjena vodljivosti otopine tijekom procesa elektrokoagulacije pri različitim koncentracijama NaCl uz brzinu vrtnje magnetskog miješala od 100 o min^{-1} i pri masenoj koncentraciji NaCl od 2 g L^{-1} i različitim brzinama vrtnje miješala.

Tablica 6. Promjena provodnosti otopine tijekom EK procesa pri različitim uvjetima provođenja procesa

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50
κ (mS cm ⁻¹), 1 g L ⁻¹ NaCl, 100 o min ⁻¹	2,28	2,08	2,02	2,02	2,02	2,02	2,01	2,01	2,01
κ (mS cm ⁻¹), 2 g L ⁻¹ NaCl, 100 o min ⁻¹	4,29	3,99	3,96	3,95	3,93	3,92	3,95	3,94	3,94
κ (mS cm ⁻¹), 3 g L ⁻¹ NaCl, 100 o min ⁻¹	5,78	5,77	5,76	5,74	5,74	5,74	5,74	5,73	5,73
κ (mS cm ⁻¹), 2 g L ⁻¹ NaCl, 300 o min ⁻¹	4,17	3,92	3,91	3,89	3,88	3,88	3,81	3,87	3,87
κ (mS cm ⁻¹), 2 g L ⁻¹ NaCl, 500 o min ⁻¹	4,16	3,90	3,88	3,87	3,87	3,86	3,86	4,16	3,90



Slika 14. Promjene provodnosti otopine tijekom procesa elektrokoagulacije a) u ovisnosti o početnoj koncentraciji NaCl i b) u ovisnosti o brzini miješanja magnetskog miješala

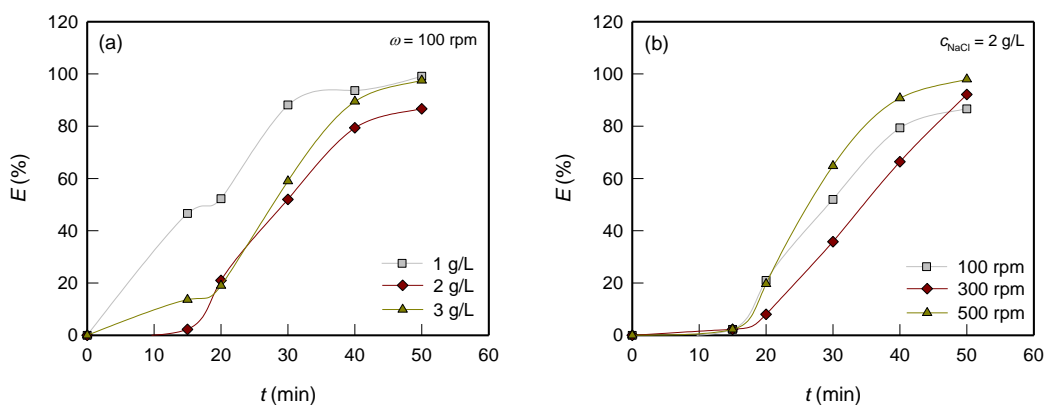
Provodnost otopine značajno raste s koncentracijom NaCl, što je i očekivano (Slika 14 (a)). Provodnost opada s vremenom u svim ispitivanjima, što ukazuje da se broj ionskih vrsta u otopini polako smanjuje s vremenom (Slika 14 (b)). Razlog tome je stvaranje oksidnih i hidroksidnih vrsta koje troše Al-katione i OH-anione te se provodnost otopine smanjuje.

U tablici 7 dani su podatci o promjeni koncentracije, a na slici 15 (a) i (b) prikazana je učinkovitost uklanjanja CV-a (E) s vremenom u funkciji koncentracije NaCl i brzine miješanja (za koncentraciju NaCl od 2 g L^{-1}).

$$E = \frac{c_0 - c_t}{c_t} \times 100 \quad (18)$$

Tablica 7. Promjena koncentracije CV tijekom EK procesa pri različitim uvjetima provođenja procesa

t (min)	0	5	10	15	20	25	30	40	50
c (mg L^{-1}), 1 g L^{-1} NaCl, 100 o min^{-1}	3,821	-	-	2,040	1,823	-	0,453	0,243	0,034
c (mg L^{-1}), 2 g L^{-1} NaCl, 100 o min^{-1}	3,931	-	-	3,558	2,634	-	0,488	0,107	0,053
c (mg L^{-1}), 3 g L^{-1} NaCl, 100 o min^{-1}	3,847	-	-	3,232	3,116	-	1,579	0,406	0,096
c (mg L^{-1}), 2 g L^{-1} NaCl, 300 o min^{-1}	3,456	-	-	3,621	3,180	-	2,219	1,162	0,273
c (mg L^{-1}), 2 g L^{-1} NaCl, 500 o min^{-1}	3,590	-	-	3,651	2,885	-	1,263	0,333	0,074



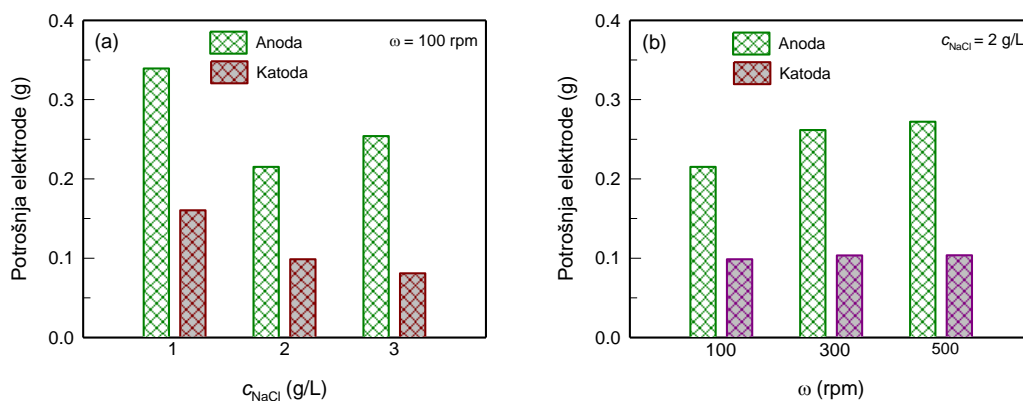
Slika 15. Promjene učinkovitosti uklanjanja CV s vremenom (a) za različite koncentracije NaCl i (b) za različite brzine vrtnje magnetske miješalice

Očito je da učinkovitost uklanjanja raste s vremenom i nakon 50 minuta, ovisno o uvjetima, postignuta je odgovarajuća učinkovitost uklanjanja (između 86-99%). Sagledavajući učinkovitost uklanjanja, optimalni uvjeti su bili 1 g L^{-1} NaCl te brzina miješanja od 100 okretaja u minuti.

U tablici 8 i na slici 16 prikazan je gubitak mase aluminijske anode i katode u EK procesu za mjerenje s brzinom vrtnje miješala od 100 o min^{-1} pri različitim koncentracijama NaCl i s koncentracijom NaCl od 2 g L^{-1} i različitim brzinama vrtnje (b).

Tablica 8. Promjena mase aluminijskih elektroda tijekom EK procesa pri različitim uvjetima provođenja procesa

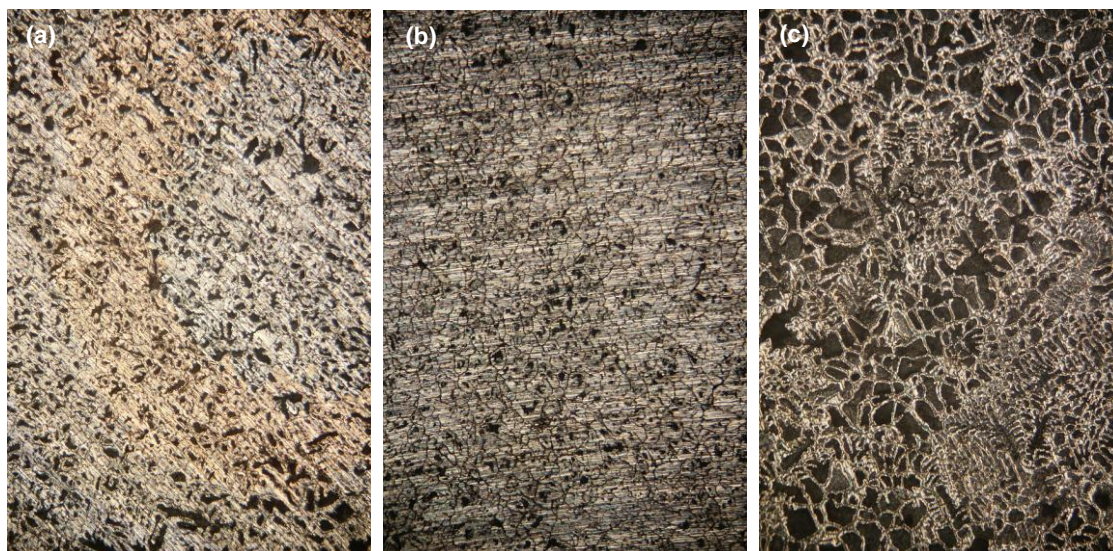
	Anoda			Katoda		
	$m_{\text{početna}}$ (g)	$m_{\text{konačna}}$ (g)	Δm (g)	$m_{\text{početna}}$ (g)	$m_{\text{konačna}}$ (g)	Δm (g)
$1 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl,}$ 100 o min^{-1}	45,9110	45,5718	0,3392	50,6736	50,5131	0,1605
$2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl,}$ 100 o min^{-1}	44,2496	44,0344	0,2152	48,3788	48,2801	0,0987
$3 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl,}$ 100 o min^{-1}	47,3216	47,0676	0,2540	45,7639	45,6826	0,0809
$2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl,}$ 300 o min^{-1}	39,9085	39,6470	0,2615	40,8160	40,7126	0,1034
$2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl,}$ 500 o min^{-1}	48,0685	47,7963	0,2722	46,2649	46,1613	0,1036



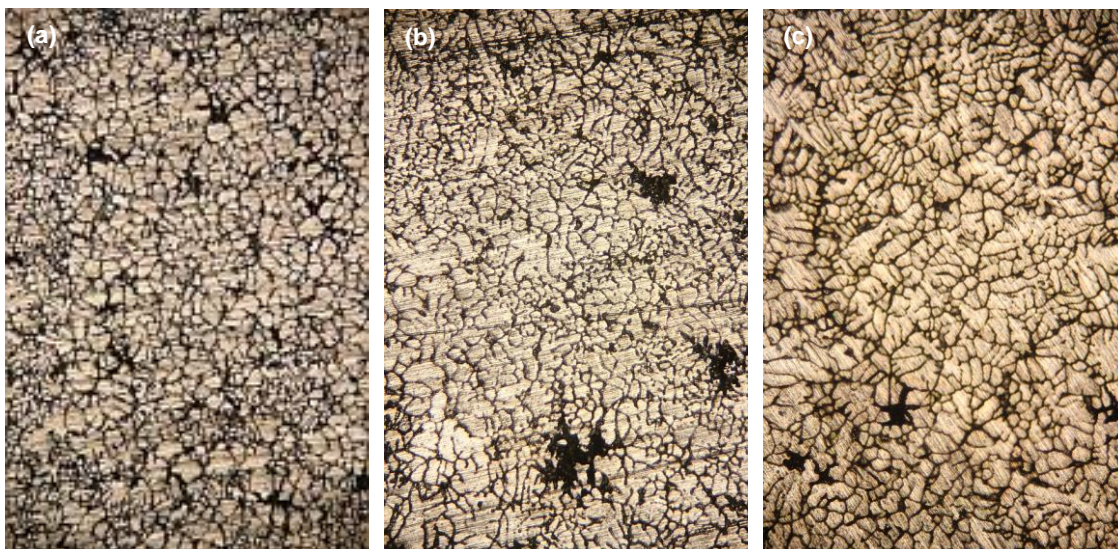
Slika 16. Gubitak mase elektroda tijekom EK eksperimenata (a) pri brzini miješanja od 100 okretaja u minuti i različitoj koncentraciji NaCl i (b) pri koncentraciji NaCl od 2 g L^{-1} i različitoj brzini vrtnje

Tijekom procesa elektrokoagulacije dolazi do gubitka mase anode i katode. Smanjenje mase anode rezultat je njenog elektrokemijskog anodnog otapanja, dok je smanjenje mase katode rezultat kemijskog otapanja elektrode koje je uočeno i u drugim eksperimentima obrade različitih vrsta otpadnih voda aluminijskim elektrodama.^{33,37-39}

Na slici 17 i 18 prikazano je stanje površine aluminijske anode i katode nakon procesa elektrokoagulacije pri $\text{pH} = 3,2$ i 100 okretaja u minuti u prisutnosti različitih koncentracija NaCl kao pomoćnog elektrolita.

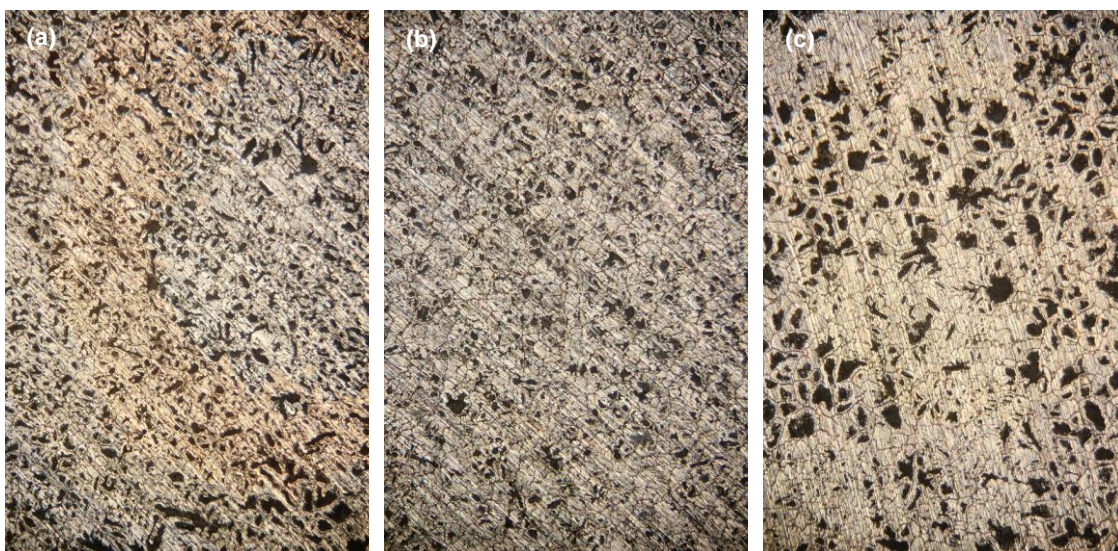


Slika 17. Stanje površine anode nakon procesa elektrokoagulacije pri $\text{pH} = 3,2$ i 100 o min^{-1} u prisutnosti NaCl koncentracije (a) 1 g L^{-1} , (b) 2 g L^{-1} i (c) 3 g L^{-1} , uz uvećanje od $50\times$

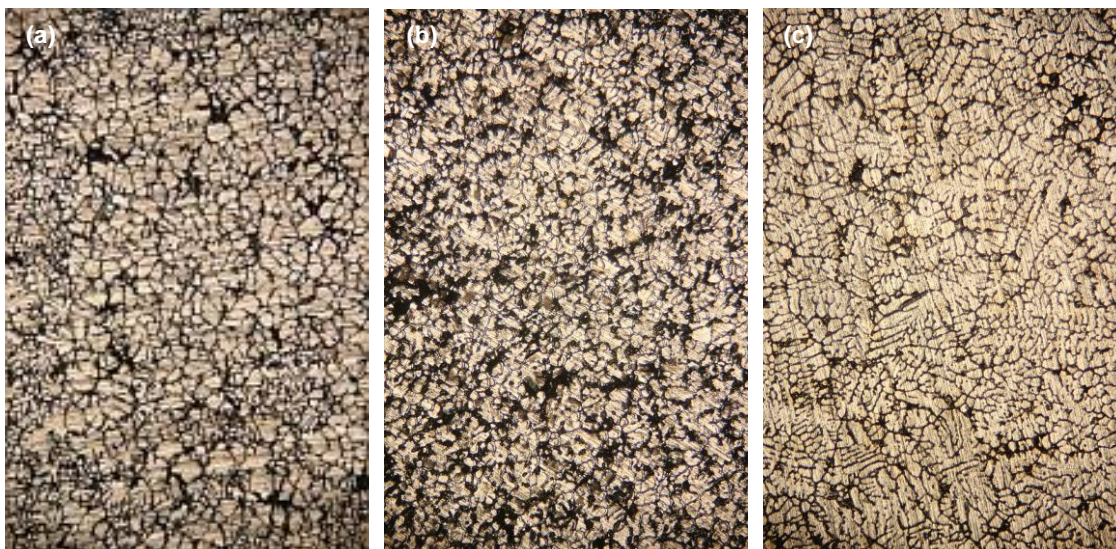


Slika 18. Stanje površine katode nakon procesa elektrokoagulacije pri $pH = 3,2$ i 100 o min^{-1} u prisutnosti NaCl koncentracije (a) 1 g L^{-1} , (b) 2 g L^{-1} i (c) 3 g L^{-1} , uz uvećanje od $50\times$

Na slici 19 i 20 prikazano je stanje površine aluminijske anode i katode nakon procesa elektrokoagulacije pri $pH = 3,2$ i u prisutnosti NaCl kao pomoćnog elektrolita masene koncentracije 2 g L^{-1} , pri različitim brzinama vrtnje magnetskog miješala.



Slika 19. Stanje površine anode nakon procesa elektrokoagulacije pri $pH = 3,2$ i 2 g L^{-1} NaCl pri brzini vrtnje magnetskog miješala od (a) 100 o min^{-1} , (b) 300 o min^{-1} (c) 500 o min^{-1} , uz uvećanje od $50\times$



Slika 20. Stanje površine katode nakon procesa elektrokoagulacije pri $pH = 3,2$ i $2 \text{ g L}^{-1} \text{ NaCl}$ pri brzini vrtnje magnetskog miješala od (a) 100 o min^{-1} , (b) 300 o min^{-1} (c) 500 o min^{-1} , uz uvećanje od $50\times$

Slike 17 i 19 prikazuju hrapave i oštećene anodne površine uslijed anodnog otapanja. Oštećenje površine također ukazuje da je otapanje anode slično, s obzirom da je gustoća anodne struje ista, a razlike su u vodljivosti otopine uslijed različite koncentracije NaCl kao i zbog različite brzine miješanja. Vidljivi kanali na površini mogu ukazivati na koroziju na granicama zrna, dok tamne mrlje mogu ukazivati na otapanje unutar zrna. Površine katoda izgledaju nešto drugačije u usporedbi s anodama (slike 18 i 20). Dominantni katodni proces tijekom EK je reakcija razvijanja vodika, koja je dosta intenzivna, pa je to razlog vidljivih oštećenja na površinama katoda. Vrijeme zadržavanja mjehurića vodika na površini različito je za različite brzine miješanja, a najkraće je pri najvećoj brzini vrtnje. Iz tog razloga katodna površina na slici 14 (c) izgleda i najmanje oštećena.

Za detaljniju analizu stanja površine elektrode kao i sastava površine, potrebno je napraviti dodatna SEM/EDS mjerenja zajedno s XRD analizom.

4 ZAKLJUČCI

Ispitivanja u ovom radu su pokazala da se metoda elektrokoagulacije uspješno može koristiti za uklanjanje Crystal Violet (CV) boje iz vodenog medija pomoću elektroda izrađenih od aluminijske legure AA2007.

Promjene brzine miješanja i koncentracije NaCl kao pomoćnog elektrolita utječu na uklanjanje boje kao i na brzinu otapanja elektrode, što se promatra kroz promjene mjernih varijabli tijekom EK procesa.

Postotak uklanjanja boje povećavao se s trajanjem procesa, a najveća djelotvornost uklanjanja (99,11%) postignuta je s 1 g L^{-1} NaCl i brzinom vrtnje magnetske miješalice od 100 okretaja u minuti. Tijekom EK procesa dolazi do gubitka mase anode i katode, što se može objasniti kemijskim otapanjem aluminijskih elektroda koje se događa zajedno s elektrokemijskim otapanjem anode.

Ispitivanjem površine elektroda optičkim mikroskopom nakon procesa elektrokoagulacije vidljiva su oštećenja i hrapavost anodnih površina uslijed anodnog otapanja. Kanali na površini mogu ukazivati na koroziju na granicama zrna, dok tamne mrlje mogu ukazivati na otapanje unutar zrna. Oštećenja katodnih površina razlikuju se od anodnih površina a nastala su uslijed kemijskog otapanja katoda, kao i intenzivnog razvijanja mjehurića vodika.

5 POPIS KRATICA I SIMBOLA

Kratice

CV	– Crystal Violet
EK	– Elektrokoagulacija

Simboli

c	– koncentracija, mg L^{-1}
m	– masa, g
i	– gustoća struje, A cm^{-2}
κ	– električna provodnost, mS cm^{-1}
t	– vrijeme, min
T	– temperatura, $^{\circ}\text{C}$
E	– učinkovitost, %
pH	– mjera kiselosti otopine
ω	– brzina vrtnje miješala, okretaja min^{-1}
d	– udaljenost između elektroda, cm

6 LITERATURA

1. *F. Pahović*, Antrakinonske i azo boje, Završni rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 2021.
2. *B. Ramić Džaja Giuricin*, Biološki postupci obrade obojenih otpadnih voda, Završni rad, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Prehrambeno-tehnološki fakultet Osijek, 2016.
3. *L. Volf*, Fotokatalitička razgradnja eriokrom crnog T uz CeO₂ katalizator, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2022.
4. *N. Krišto*, Određivanje koncentracije iona teških metala elektrokemijskim metodama, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021.
5. *T. S. Anantha Singh, S. Thanga Ramesh*, New trends in electrocoagulation for the removal of dyes from wastewater: a review, *Environ. Eng. Sci.* **30** (2013) 333-349, doi: <https://doi.org/10.1089/ees.2012.0417>
6. *T. Brozinčević*, Analiza utjecaja promjene pH vrijednosti i dodatka zeolita na učinkovitost obrade komunalne otpadne vode iz cupov stupe primjenom integriranog procesa elektrokoagulacije i obrade na prirodnom zeolitu, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2022.
7. *A. Pavlinović*, Analiza učinkovitosti obrade komunalne otpadne vode primjenom integrirane elektrokoagulacije i prirodnog zeolita, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2022.
8. *M. Stojanović*, Analiza utjecaja udaljenosti elektroda i dodatka elektrolita na učinkovitost obrade procjedne vode iz procesa kompostiranja primjenom integrirane elektrokoagulacije i obrade na prirodnom zeolitu, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021.
9. *A. Bobanović*, Analiza utjecaja brzine vrtnje miješala, dodatka zeolita i elektrolita na učinkovitost obrade procjedne vode iz kompostiranja biootpada primjenom integriranog procesa elektrokoagulacije i obrade na prirodnom zeolitu, Diplomski rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2021.
10. *A. K. Golder, A. N. Samanta, S. Ray*, Removal of Cr³⁺ by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations, *J. Hazard. Mater.* **141**(3) (2007) 653-661, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.025>

11. *K. Rajaniemi, M. Raulio, S. Tuomikoski, U. Lassi*, Comparison of batch and novel continuous electrocoagulation processes in the treatment of paint industry wash water, *Desalin. Water Treat.* **170** (2019) 394-404. doi: 10.5004/dwt.2019.24562
12. *K. Janžić*, Optimalni procesni parametri kod uklanjanja fenolnih spojeva iz otpadne vegetacijske vode maslina metodom elektrokoagulacije, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2015.
13. *C.-Y. Hu, S.-L. Loa, W.-H. Kuan*, Simulation the kinetics of fluoride removal by electrocoagulation (EC) process using aluminum electrodes, *J. Hazard. Mater.*, **145** (2007) 180–185, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.010>
14. *S. O. Giwaa, K. Polatb, H. Hapoglua*, The effects of operating parameters on temperature and electrode dissolution in electrocoagulation treatment of petrochemical wastewater, *IJERT* **1**(10) (2012) 1-9.
15. *R. Katal, H. Pahlavanzadeh*, Influence of different combinations of aluminum and iron electrode on electrocoagulation efficiency: application to the treatment of paper mill wastewater, *Desalination* **265** (2011) 199–205. doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.052>
16. *H. Rakhmania, M. A. Kamyab, N. Yuzir, L. M. Abdullah, F. A. Quan, R. Riyadi, R. Marzouki*, Recent applications of the electrocoagulation process on agro-based industrial wastewater: a review, *Sustainability* **14** (2022) 1985., doi: <https://doi.org/10.3390/su14041985>
17. *M. A. Ahangarnokolaei, H. Ganjidoust and B. Ayati*, Optimization of parameters of electrocoagulation/ flotation process for removal of Acid Red 14 with mesh stainless steel electrodes, *J. Water Reuse Desalin.* **8**(2) (2018) 278–292, doi: <https://doi.org/10.2166/wrd.2017.091>
18. *I. Gudelj, J. Hrenović, T. Landeka Dragičević, F. Delaš, V. Šoljan, H. Gudelj*, Azo boje, njihov utjecaj na okoliš i potencijal biotehnoške strategije za njihovu biorazgradnju i detoksifikaciju, *Arhiv za higijenu rada i toksikologiju* **62** (2011) 91-100, doi: <https://doi.org/10.2478/10004-1254-62-2011-2063>
19. *S. Ivančić*, Uklanjanje boje Crystal Violet iz vodene otopine elektrokoagulacijom, Završni rad, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, Split, 2023.
20. *Y. Liu, C. Li, J. Bao, X. Wang, W. Yu, L. Shao*, Degradation of azo dyes with different functional groups in simulated wastewater by electrocoagulation, *Water* **14** (2022) 123, doi: <https://doi.org/10.3390/w14010123>

21. *C. Gil*, Toxicological effects of food additives– Azo dyes, Master's thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, 2014.
22. *M. Taheri, M. Reza Alavi Moghaddam, M. Arami*, A comparative study on removal of four types of acid azo dyes using electrocoagulation process, *Environ. Eng. Manag. J.* **13** (2014) 557-564, doi: <http://dx.doi.org/10.30638/eemj.2014.059>
23. https://www.researchgate.net/figure/Harmful-effects-of-azo-dyes-on-humans-and-environment_fig1_340976559 (26.7.2023.)
24. *S. Goel, N. Sinha, H. Yadav, A. Hussain, B. Kumar*, Effect of crystal violet dye on the structural, optical, mechanical and piezoelectric properties of ADP single crystal, *Mater. Res. Bull.* **83** (2016) 77-87. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.05.023>
25. *F. Güzel, H. Saygılı, G. Akkaya Saygılı, F. Koyuncu*, Decolorisation of aqueous crystal violet solution by a new nanoporous carbon: Equilibrium and kinetic approach, *J. Ind. Eng. Chem.* **20** (2014) 3375–3386, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.023>
26. *Y. Asakuma, M. Nishimura, Q. Li, H.M. Ang, M. Tade, K. Maeda, K. Fukui*, et al., Colouring mechanism of dyed KDP crystal by quantum chemistry, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* **810** (2007) 7–13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.theochem.2007.01.041>
27. *C. C. Chen, H. J. Liao, C. Y. Cheng, C. Y. Yen, Y. C. Chung*, Biodegradation of crystal violet by *Pseudomonas putida*, *Biotechnol. Lett.* **29** (2007) 391-396. doi: [10.1007/s10529-006-9265-6](http://dx.doi.org/10.1007/s10529-006-9265-6)
28. *S. Mani, R. N. Bhargava*, Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **237** (2016) 71-104. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-319-23573-8_4
29. https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2161846_EN.htm (14.8.2023.)
30. *K. Nađ*, Razvoj sustava za pripremu pitke vode primjenom elektrokemijskih metoda obrade i naprednih oksidacijskih procesa, Doktorska disertacija, Sveučilište u Rijeci, Tehnički fakultet, Rijeka, 2015.
31. *K. Andlar*, Metode uklanjanja teških metala iz otpadnih voda, Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
32. *B. Burić*, Prirodne organske tvari u površinskim vodama, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnoški fakultet, Zagreb, 2021.

33. *K. Mansouri, K. Ibrik, N. Bansalah, A. Abdel-Wahab*, Anodic dissolution of pure aluminium during electrocoagulation process: influence of supporting electrolyte, initial pH and current density, *I&EC Research* **50** (2011) 13362-13372, doi: <https://doi.org/10.1021/ie201206d>
34. *M. Ingelsson, N. Yasti, E. P. L. Roberts*, Electrode passivation, faradaic efficiency, and performance enhancement strategies in electrocoagulation – a review, *Water Research* **187** (2020) 116433, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116433>
35. *G. Chen*, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* **38** (2004) 11-41, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.10.006>
36. *X. Chen, G. Chen, P. L. Yue*, Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Sep Purif. Technol.* **19** (2000) 65-76, doi: [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00072-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00072-6)
37. *T. S. A. Singh, S. T. Ramesh*, An experimental study of CI Reactive Blue 25 removal from aqueous solution by electrocoagulation using aluminium sacrificial electrode: kinetics and influence of parameters on electrocoagulation performance, *Desalin. Water Treat.* **52** (2014) 2634-2642, doi: 10.1080/19443994.2013.794714
38. *L. Vrsalović, N. Vukojević Medvidović, S. Svilović, J. Šarić*, Application of different metals as electrode material in compost leachate treatment, *Kem. Ind.* **72** (2023) 297–304, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2022.066>
39. *S. Svilović, N. Vukojević Medvidović, L. Vrsalović, A. Kulić*, Combining natural zeolite and electrocoagulation with different electrode materials – electrode surface analysis and Taguchi optimization, *Appl. Surf. Sci. Adv.* **12** (2022) 100330, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100330>