

## OSVEŽIMO NAŠE ZNANJE FOTODEGRADACIJA SINTETSKIH BOJA POMOĆU VIDLJIVE I SUNČEVE SVETLOSTI

U radu se razmatra fotodegradacija sintetskih boja pomoću vidljive i Sunčeve svetlosti kao načina za uklanjanje sintetskih boja iz voda i otpadnih voda. Prikazani su odgovarajući mehanizmi fotodegradacija boja. Data je struktura nekih od češće proučavanih boja, a na primeru dve boje prikazani su putevi njihove fotodegradacije.

Sintetske boje se koriste u mnogim oblastima savremene industrije, kao što su tekstilna industrija, industrija kože, proizvodnja papira, proizvodnja hrane, proizvodnja boja za kosu.

Tekstilne boje i druge obojene supstance čine veliku grupu organskih jedinjenja koja predstavlja opasnost za životnu sredinu. Tačna količina proizvedenih boja u svetu nije poznata. Smatra se da je ona preko 10000 tona godišnje. Takođe nije poznata ni količina boja ispuštenih u okolinu. Predpostavlja se da se u toku njihove proizvodnje gubi 1–2%, a u toku primene 1–10% boja [1].

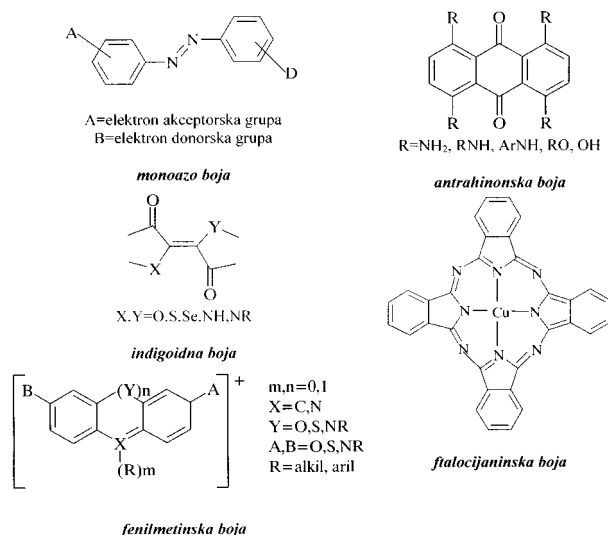
Drugi autori [2] smatraju da se oko 1–20% ukupne svetske proizvodnje boja izgubi u toku bojenja i ispušta u obliku otpadnih voda. Ovo oslobađanje boja u okolinu izvor je značajnog zagađenja praćen dodatnom opasnošću od strane jedinjenja nastalih transformacijom ili razgradnjom boja reakcijama u otpadnim vodama.

Po svojoj strukturi sintetske boje pripadaju različitim klasama jedinjenja. Boje koje se najčešće koriste u industriji spadaju u azo, antrahinonske, sumporne, indigoidne, trifenilmetinske i ftalocijaninske boje. Opšta struktura ovih boja prikazana je na slici 1 [3], a struktura nekih izučavanih boja data je na slici 2.

Najveći deo boja spada u azo boje (50–70%), a zatim u antrahinonske boje. Azo boje se mogu podeliti na monoazo, diazo, triazo boje u zavisnosti od broja azo grupa (–N=N–) u strukturi. Neke azo boje i njihovi prekursori mogu biti kancerogeni jer grade toksične aromatične amine. Zbog toga azo boje predstavljaju značajne zagađivače životne sredine. Kod azo boja se sreće azo–hidrazon tautomerija koja može biti značajan faktor u razgradnji boje [4] (slika 3).

Da bi se sintetske boje uklonile iz voda i otpadnih voda razvijen je veći broj metoda. Tako se koriste [1]:

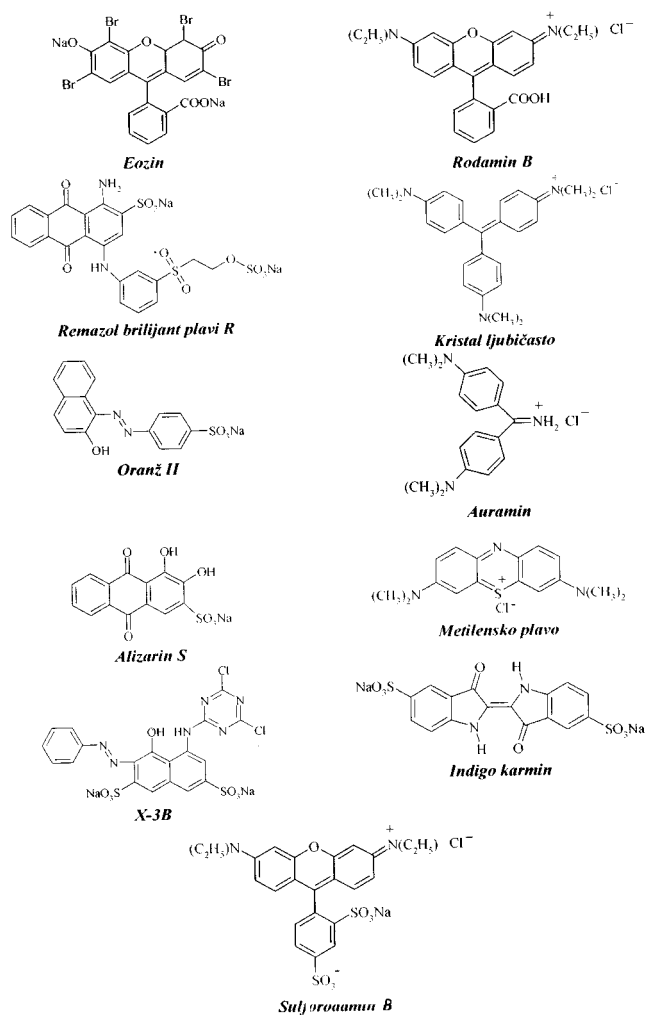
Adresa autora: D. Mijin, Tehnološko–metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, PP 3503, 11120 Beograd  
E–mail: kavur@tmf.bg.ac.yu  
Rad primljen: Septembar 5, 2005  
Rad prihvaćen: Oktobar 26, 2005



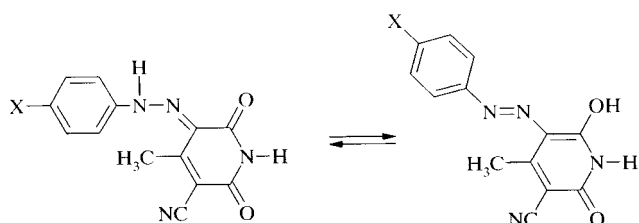
Slika 1. Opšta struktura nekih sintetskih boja  
Figure 1. General structure of some synthetic dyes

- adsorpcija na organskim i neorganskim materijalima,
- dekolizacija fotokatalizom i/ili oksidacijom,
- mikrobiološka i enzimaska razgradnja.

Za uklanjanje boja kao zagađivača, uobičajeno se koriste fizičke tehnike kao što je adsorpcija na aktivnom ugljeniku, ultrafiltracija, reversna osmoza, koagulacija hemijskim agensima, jonska izmena na sintetskim adsorbujućim smolama. Ove tehnike su nedegradabilne, tj. one samo prebacuju organska jedinjenja iz vode u drugu fazu, stvarajući tako sekundarno zagađenje. Naime, regeneracija materijala na kojem se vršila adsorpcija i naknadni tretman čvrstih otpadnih materija su neophodni i skupi. Zbog velikog udela aromata u strukturi boja i stabilnosti savremenih boja, uobičajeni biološki tretman je neefikasan za obezbojavanje i razgradnju. Dalje, najveći deo boja se samo adsorbuje na mulju i ne razgrađuje se. Hlorovanje i ozonoliza su takođe korišćeni za uklanjanje određenih boja, ali uz mali učinak i visoku cenu [2].



Slika 2. Struktura nekih ispitivanih boja  
Figure 2. Structure of some investigated dyes



Slika 3. Hidrazon–keto tautomerija kod 5-(4-supstituisanih arilazo)-6-hidroksi-4-metil-3-cijano-2-piridona  
Figure 3. The equilibrium between the hydrazone form and azo form of 5-(4-substituted arylazo)-6-hydroxy-4-methyl-3-cyano-2-pyridones

Komercijalne boje su otporne na fotodegradaciju [5], tako da izbor optimalnih uslova za fotokatalitičku razgradnju i obezbojavanje zahteva i određeno iskustvo. Zbog toga je ispitan veći broj katalizatora i sistema za obezbojavanje sintetskih boja. U ovom radu je dat pregled radova koji se bave fotodegradacijom sintetskih boja pomoću vidljive i Sunčeve svetlosti kao jeftinih izvora svetlosne energije. Ovi podaci mogu biti korisni pri defi-

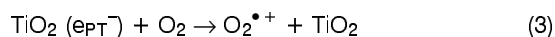
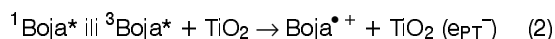
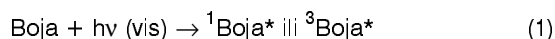
nisanju načina kojima će se sintetske boje u otpadnim vodama efikasno ukloniti.

## FOTODEGRADACIJA BOJA POMOĆU VIDLJIVE SVETLOSTI

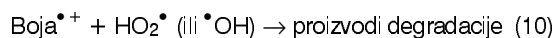
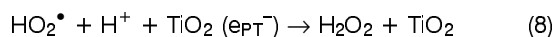
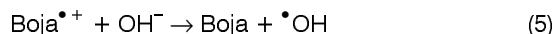
U literaturi se može naći veći broj radova koji se bave fotodegradacijom boja pri vidljivoj svetlosti. Pri tome su kao katalizatori uglavnom korišćeni  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ .

### Fotodegradacija u prisustvu $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  i katalizatori na bazi  $\text{TiO}_2$  su najčešće korišćeni u fotodegradaciji boja. Fotodegradacija u prisustvu  $\text{TiO}_2$  pri vidljivom zračenju se odvija po mehanizmu koji se naziva fotosenzitivna oksidacija [2]. Mehanizam ove oksidacije pri vidljivom zračenju ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ) se razlikuje od mehanizma pri UV zračenju. U prvom slučaju pobuđivanje adsorbovane boje od strane vidljive svetlosti odvija se do odgovarajućeg singlet ili triplet stanja, što je praćeno prelazom elektrona (e) sa pobuđenog molekula boje na provodnu traku  $\text{TiO}_2$  čestice, gde boja prelazi u kationski radikal ( $\text{Boja}^{\bullet+}$ ) koji podleže razgradnji:



Kationski radikal lako reaguje sa hidroksilnim joni-  
ma pri čemu se odigrava oksidacija (5, 6) ili reaguje sa  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}_2^{\bullet}$  ili  $\text{HO}^{\bullet}$  što vodi do stvaranja  $\text{CO}_2$ .

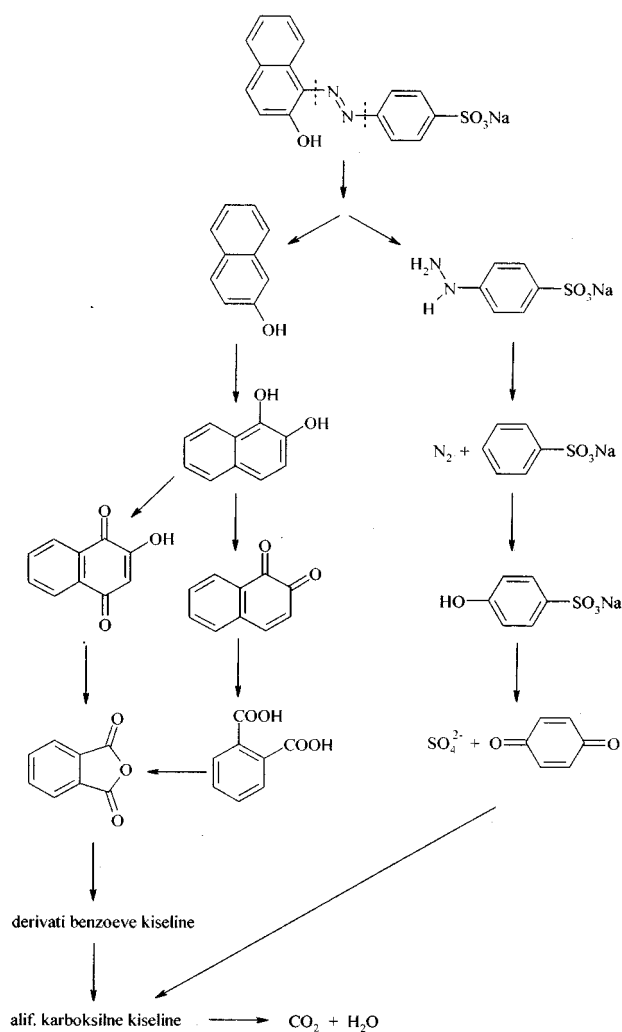


Mehanizam fotodegradacije sintetskih boja u prisustvu  $\text{TiO}_2$  pomoću vidljive svetlosti široko je ispitan. Ispitan je uticaj jona bakra i gvožđa i utvrđeno je da oni usporavaju reakciju dok je joni cinka, kadmijuma i aluminijuma slabo ubrzavaju. Takođe je utvrđeno da oksidi bakra i nikla ubrzavaju reakciju, a da su efikasni katalizatori kompleksi gvožđa kao što je tetrasulfoftalocijanin [6]. Ispitana je i upotreba  $\text{Ce}_4^+/\text{TiO}_2$  katalizatora za efikasnu fotodegradaciju reaktivne crvene boje pomoću vidljivog zračenja i predložen odgovarajući mehanizam reakcije [7]. Proučavanjem fotodegradacije sulforodamin B boje u vodenoj  $\text{TiO}_2$  disperziji je utvrđeno da se razgradnja odvija N-deetilovanjem pri čemu nastaje pet različitih intermedijara [8]. N-deetilovanje i oksidativna razgradnja utvrđeni su i pri fotodegradaciji boje rodamin B [9]. Ispitivanjem fotodegradacije skvarilijum cijaninske

boje u prisustvu  $\text{TiO}_2$  pri zračenju u vidljivoj oblasti ( $\lambda > 430$  nm) [10] utvrđeno je da se stvara prvo superoksidni radikalski anjon, koji je stabilan u metanolnom rastvoru, ali nestabilan u vodi, kao i da se lako prevodi u OH radikal redukcijom sa  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pri tome je uočeno da količina  $\text{H}_2\text{O}_2$  raste u toku fotodegradacije, dok organski peroksidi nisu detektovani. Kidanjem C=C veze nastaje intermedijer (1-sulfopropil-3,3-dimetil-5-bromoindolenijum-2-on) koji je stabilan i ne razgrađuje se više [10, 11].

Takođe je ispitana razgradnja katjonske boje rodamin B u vodenoj disperziji  $\text{TiO}_2$  pomoću vidljive svetlosti ( $\lambda > 470$  nm) u prisustvu i odsustvu anjonskih površinski aktivnih materija (PAM) (natrijum-dodecilsulfonat) [12]. Boja se sporo razgrađuje u  $\text{TiO}_2$  disperziji bez PAM. PAM se jako adsorbuje na  $\text{TiO}_2$  česticama i jako ubrzava razgradnju boje. U prisustvu PAM, brzina reakcije opada sa porastom pH. Utvrđeno je i da se razgradnja boje odvija na površini  $\text{TiO}_2$ , a ne u rastvoru.

Fotodegradacija eozina je ispitana u vodenoj disperziji  $\text{TiO}_2$  pri vidljivoj svetlosti [13] i zaključeno je da je brzina fotodegradacije veća u kiseljoj nego u neutralnoj i



Slika 4. Razgradnja boje oranž II

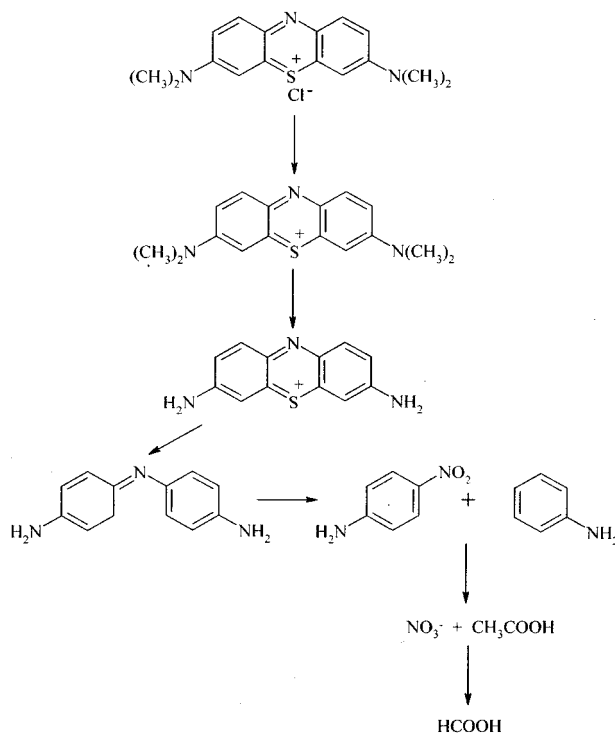
Figure 4. Fragmentation pathway of Orange II dye

baznoj sredini zbog adsorpcije eozina na površinu  $\text{TiO}_2$ . Isti autori su ispitali i fotodegradaciju eritrozina i rodamina B u vodenoj disperziji  $\text{TiO}_2$  i utvrdili da se ove boje mogu efikasno razgraditi [14].

Vinodgopal (Vinodgopal) i saradnici su izvršili fotodegradaciju tekstilne azo boje (oranž II (CI Acid Orange 7)) na česticama  $\text{TiO}_2$  koristeći vidljivu svetlost [15] i utvrdili da se degradacija ne odvija u odsustvu kiseonika. Intermedijeri, 1,2-naftohinon i ftalna kiselina, su identifikovani u toku razgradnje (slika 4).

Deset različitih organskih boja (azo, antrahinonske, heteropoliaromatske, fluorescentne, sulfonske) su degradirane pomoću vidljivog zračenja u vodenom sistemu u prisustvu katalizatora na bazi  $\text{TiO}_2$  ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ ) [16]. Utvrđen je put razgradnje boja, a za boju metilensko plavo prikazan je put razgradnje na slici 5.

Uticaj različitih neorganskih jona ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) na fotodegradaciju azo boje (CI Acid Orange 7) je ispitano pod UV i vidljivim zračenjem u prisustvu čestica  $\text{TiO}_2$ . U  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  sistemu neorganski joni su inhibirali fotodegradaciju (vezivanjem OH jona). Utvrđeno je da se uočena inhibicija u  $\text{TiO}_2/\text{Vis}$  sistemu može objasniti kompetitivnom adsorpcijom. Pri UV zračenju degradacija se odvija u rastvoru, a u vidljivoj svetlosti na površini katalizatora [17]. U radu je ispitano i uticaj različitih jona, huminske kiseline i acetonitrila i alkohola pri fotodegradaciji organskih boja u prisustvu



Slika 5. Razgradnja metilenskog plavog u prisustvu  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$

Figure 5. Fragmentation pathway of methylene blue in the presence of  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$

TiO<sub>2</sub>. Zaključeno je da većina jona, kao i huminska kiselina i organici inhibiraju reakciju [18].

TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> čestice su korišćene kao fotokatalizator pri degradaciji oranž boje (Cl Acid Orange 7) u vodi pod vidljivom svetlošću [19]. Fotodegradacija boje je zavisila od kapaciteta adsorpcije katalizatora, a njegova fotoaktivnost je bila veća od čistog TiO<sub>2</sub>. Sličan katalizator je primenjen i pri fotodegradaciji sulforodamin B boje [20].

Fotodegradacija tipične tekstilne plave boje (lanasol plavo), je izvršena uspešno na TiO<sub>2</sub>/CdO–ZnO nanoporoznom tankom filmu [21]. Relativno brza degradacija je ostvarena pri koncentraciji od 100 mg/l (pH=3), na temperaturi od 85°C i sa 400 mg/l H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Fotodegradacija se dešava i na TiO<sub>2</sub> tankom filmu, ali je manje efikasna. Fotodegradacije nema na TiO<sub>2</sub>/CdO i TiO<sub>2</sub>/ZnO nanoporoznom filmu, što ukazuje na činjenicu da su i CdO i ZnO neophodni kao senziteri.

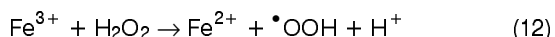
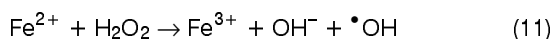
Fotodegradacija serije boja (rodamin B, oranž II, sulforodamin B, fluorescein, alizarin crveni, skvarilijum cijanin i eozin) u prisustvu nanočestica TiO<sub>2</sub> pri vidljivom zračenju vodila je do stvaranja H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Utvrđeno je da stvaranje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zavisi od brzine razgradnje boje kao i da se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može razgraditi i na TiO<sub>2</sub> zbog stvaranja TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kompleksa. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se inače detektuje zbog toga što je brzina njegovog stvaranja veća od brzine razgradnje. Takođe je utvrđeno da pH utiče na stvaranje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [22,23].

### Fotodegradacija u prisustvu ZnO

Mahmud (Mahmood) i saradnici su objavili da se plava boja (BTB) delimično uklanja iz vodenog rastvora pri uobičajenom pH (~5,8) adsorpcijom na ZnO, kao i da se potpuno uklanja fotodegradacijom u prisustvu vidljive svetlosti i ZnO [24]. Fotodegradacija se odvija na površini ZnO čestica. Više od 98% BTB (1,6 · 10<sup>-5</sup> M) u 80 ml suspenzije sa 0,50 g ZnO nestane u toku 50 min zračenja. Pri tome kao proizvodi nastaju CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

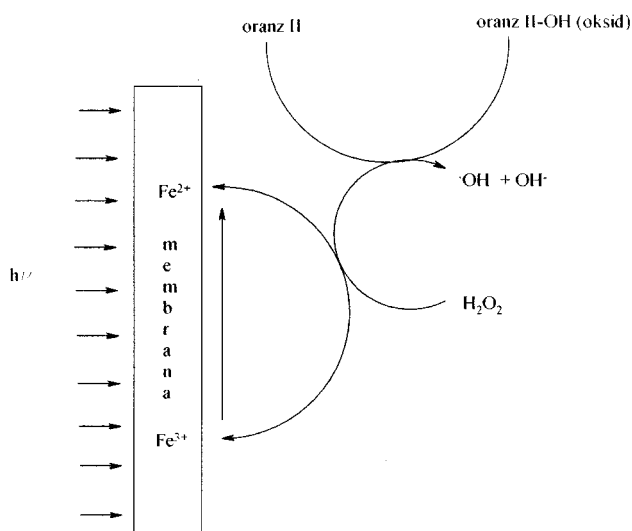
### Fotodegradacija u prisustvu jona gvožđa

Fenton reakcija (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) je prvi put objavljena 1894. godine [25]. Sistemi na bazi Fenton reakcije našli su primenu u razgradnji organskih zagađivača, uključujući i organske boje. Organski zagađivači se razgrađuju dejstvom reaktivnih čestica, kao što su hidroksi radikal (\*OH) i hidroperoksi radikal (\*OOH/O<sub>2</sub>\*<sup>-</sup>), koje se stvaraju u reakcijama (11) i (12).



Nedostatak Fenton reakcije je u tome što je efikasna u uskom opsegu pH (pH=3–6) i što se stvara otpadni materijal koji treba ukloniti ili regenerisati.

Fotodegradacija oranž boje (Cl Acid Orange 7) je postignuta u prisustvu Fe<sup>3+</sup> jona samo pod vidljivom



Slika 6. Pojednostavljeni reakcioni mehanizam fotodegradacije boje oranž II pomoću katjonske membrane

Figure 6. Simplified reaction mechanism of the photodegradation of Orange II by a cation transfer membrane

svetlošću ( $\lambda > 420$  nm). Utvrđeno je da se po dodatku Fe<sup>3+</sup> jona u rastvor boje gradi kompleks preko azo grupe. Ovaj kompleks je osjetljiv na pH. Zaključeno je da je fotodegradacija uspešna samo pri stvaranju kompleksa. Druge soli (sulfati i sulfiti) inhibiraju reakciju jer narušavaju kompleks. Reakcija nije inhibirana u prisustvu 2-propanola koji vezuje OH radikale što ukazuje na to da OH radikali ne učestvuju u degradaciji boje. Pošto nije potreban H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, postupak je pogodan za uklanjanje boja iz otpadnih voda [26].

Fotorazgradnja boje oranž II je katalizovana i katjonskom membranom pri čemu je utvrđeno da je kinetika razgradnje slična sistemu Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Proces se odvija preko Fentonskog procesa bez stvaranja mulja zbog selektivne razgradnje H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na jonima gvožđa na membrani. Pojednostavljen reakcioni mehanizam razgradnje ove boje je prikazan na slici 6 [27].

Fotodegradacija malahitnog zelenog vidljivim zračenjem ( $\lambda > 470$  nm) [28] i ( $\lambda > 450$  nm) [29] u prisustvu Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ili Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> je proučavana u poređenju sa reakcijom u mraku. Utvrđeno je da zračenje u vidljivoj oblasti znatno ubrzava reakciju u odnosu na reakciju u mraku. Razmotren je i mehanizam reakcije koji obuhvata transfer elektrona iz ekscitirane boje na Fe<sup>3+</sup> i utvrđeno je da pri degradaciji malahitnog zelenog dolazi do prelaza Fe<sup>3+</sup> → Fe<sup>2+</sup>.

Osim ovih katalizatora treba spomenuti i novi katalizator dobijen izmenom feri jona na katjonskoj smoli (Amberlite IRA 200). Pri vidljivoj svetlosti ( $\lambda > 420$  nm) u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> efikasno su razgrađene biološki nedeградabilne boje (malahitno zeleno, rodamin B, metilensko plavo) čak i pri neutralnom pH [30].

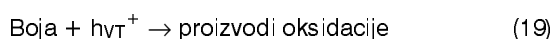
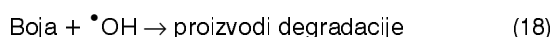
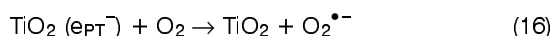
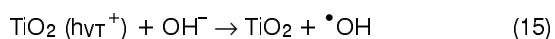
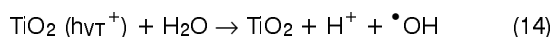
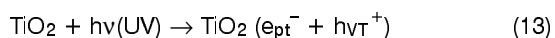
## FOTODEGRADACIJA BOJA POMOĆU SUNČEVE SVETLOSTI

Fotodegradacija boja, naročito boja tekstilne industrije, pri Sunčevom zračenju interesantna je pre svega zbog besplatne Sunčeve energije posebno u krajevima sa većim brojem sunčanih dana. Ova ispitivanja su vršena u prisustvu i odsustvu katalizatora.

### Fotodegradacija u prisustvu TiO<sub>2</sub>

U eksperimentima koji su vođeni u prisustvu Sunčeve svetlosti ili veštačke Sunčeve svetlosti smatra se da se pored fotosenzitivne oksidacije fotodegradacija odvija i po mehanizmu fotokatalitičke oksidacije koja je karakteristična za reakcije fotodegradacije pri UV zračenju. Takođe se smatra da su TiO<sub>2</sub> i zračenje neophodni za reakciju.

Kod fotokatalitičke oksidacije [2] je utvrđeno da se provodni elektroni (e<sup>-</sup>) i valentne šupljine (h<sup>+</sup>) stvaraju kada se vodena TiO<sub>2</sub> suspenzija zrači energijom većom od energetskog razmaka traka (Eg, 3,2 eV). Stvoreni elektroni mogu redukovati boju ili reagovati sa akceptorima elektrona kao što je kiseonik adsorbovan na površini katalizatora ili rastvoren u vodi, redukujući ga do superoksidnog radikalskog anjona O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Fotogenerisane šupljine mogu oksidisati organske molekule i nagraditi R<sup>+</sup>, ili reagovati sa OH<sup>-</sup> ili H<sub>2</sub>O prevodeći ih u •OH radikale. Prema tome, odgovarajuće reakcije su:



Nastali •OH radikal, pošto je veoma jak oksidacioni agens, može oksidovati većinu azo boja do krajnjih proizvoda razgradnje kao što su CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O.

Tako je fotodegradacija metiloranža ispitivana u Cu<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> suspenziji koristeći različite izvore svetlosti pri različitim vrednostima pH [31]. Da bi se smanjila adsorpcija metiloranža na čestice Cu<sup>2+</sup>/TiO<sub>2</sub> korišćen je H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Utvrđeno je da se pri UV zračenju TiO<sub>2</sub> prvo ekscitira i inicira fotodegradaciju, a da Cu<sup>2+</sup> joni usporavaju reakciju. Pri Sunčevom zračenju, boja se ekscitira, a Cu<sup>2+</sup> ubrzava reakciju.

Fotokatalitička aktivnost komercijalnog ZnO je ispitana i upoređena sa Degussa P25 TiO<sub>2</sub> [32]. Pri tome su korišćeni Sunčeva svetlost i mrka boja (CI Acid Brown 14). Ispitan je uticaj većeg broja parametara (uticaj početne koncentracije boje, količine katalizatora, vremena zračenja, pH, adsorpcije boje na ZnO i TiO<sub>2</sub>, inteziteta svetlosti) i utvrđeno je da je ZnO bolji katalizator. Po-

tvrdena je potpuna mineralizacija boje i detektovani su neorganski joni NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> i SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Vodeni rastvor plave boje (CI Reactive Blue 4) je potpuno mineralizovan pri Sunčevom zračenju u prisustvu TiO<sub>2</sub>. Rastvor sa 4·10<sup>-4</sup> M boje se degradira za 24 h. Pri Sunčevom zračenju boja se degradira do CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i H<sub>2</sub>O. Dodatak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i kalijum-per-sulfata utiče na efikasnost fotodegradacije. Brzina fotodegradacije intermedijera je veća u prisustvu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [33].

Važne reaktivne tekstilne boje (Procion Brilliant Magenta M-B, Procion Brilliant Yellow M-4G, Procion Brilliant Orange M-2R) su obezbojene na Sunčevoj svetlosti koristeći TiO<sub>2</sub> kao katalizator. Utvrđeno je da se 95% obezbojavanja postiže sa TiO<sub>2</sub> pri Sunčevom zračenju [34].

Rodamin B i metilensko plavo su razgrađeni u vodenom rastvoru u sistemu TiO<sub>2</sub>/Sunčevo zračenje. Fotodegradacija rodamina B zavisi od početne vrednosti pH; brzina je veća pri pH=9 nego pri pH=5 i pH=7. Ova zavisnost nije uočena kod metilenskog plavog. Brzina fotooksidacije oba jedinjenja raste sa koncentracijom TiO<sub>2</sub>. Dodatak hloridnih i hloratnih jona smanjuju efikasnost katalize [35].

Fotokatalitička razgradnja oranž boje (CI Acid Orange 7) je ispitana u prisustvu TiO<sub>2</sub> zračenjem pomoću svetlosnog izvora koji simulira Sunčevu svetlost. Ispitan je uticaj koncentracije boje, količine katalizatora, pH rastvora i svetlosne energije, a dobijeni rezultati ukazuju na mogućnost potpunog obezbojavanja i značajnog stepena razgradnje boja primenom optimalnih reakcionih uslova [36].

Pri fotokatalitičkoj razgradnji tekstilne boje (CI Reactive Red 2) u prisustvu Sunčeve svetlosti koristeći TiO<sub>2</sub> i ZnO kao fotokatalizatore utvrđeno je da dolazi do potpunog obezbojavanja boje u kratkom vremenskom periodu i razgradnje u toku 8 sati zračenja. Potvrđeno je da je ZnO efikasniji katalizator pri obezbojavanju od TiO<sub>2</sub>, dok je pri razgradnji boje TiO<sub>2</sub> efikasniji katalizator. ZnO se pri dužem zračenju razgrađuje dok je TiO<sub>2</sub> stabilan. Pri optimalnoj koncentraciji katalizatora procenat razgradnje boje je visok [37].

Šaržni katalitički reaktor je korišćen za razgradnju boje 4BS [38] u prisustvu Sunčeve svetlosti. Fotokatalizator je bio TiO<sub>2</sub> imobilisan na staklu, a u sistemu su bili prisutni Fe<sup>3+</sup> joni. Rezultati su pokazali da se boja značajno razgrađuje, tako da se početna koncentracija boje sa 25 mg/l smanji na 3,8 mg/l za 30 min.

### Fotodegradacija u prisustvu jona gvožđa

U okviru ovih istraživanja ispitivana je fotodegradacija četiri boje (CI Reactive Red 2, CI Reactive Black 8, CI Basic Red 13, CI Basic Yellow 2) indukovana Sunčanom fotokatalizom ferioksilata u vodenom rastvoru [39]. Sve reakcije su bile pseudo-prvog reda. Brzina obezbojavanja u sistemu Sunce/ferioksilat je slična sistemu UV/ferioksilat, i mnogo veća nego u sistemu Sunce/Fe<sup>3+</sup>-OH. Takođe je izvršena fotodegradacija pet bo-

ja (Cl Reactive Red 2, Cl Reactive Blue 4, Cl Reactive Black 8, Cl Basic Red 13, Cl Basic Yellow 2) u sistemu Sunčeva svetlost/  $\text{Fe}^{3+}$ -OH [40].

Ispitivanjem fotodegradacije boje (Brilliant Red) u otpadnoj vodi pomoću Sunčevog zračenja i u prisustvu  $\text{H}_2\text{O}_2$ /kompleks gvožđe oksalata utvrđeno je da je obezbojavanje postignuto u toku pola časa [41].

### Fotodegradacija u odsustvu katalizatora

Nedavno je ispitivana fotodegradacija tekstilnih boja (Yellow Procion H-4R, Bright Blue Remazol, Red Procion H-E7B) korišćenjem  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), Sunčeve i UV svetlosti bez katalizatora. Neke se boje uklanjaju posle 3 h pri obe vrste zračenja (plava, i smeša plave i crvene), dok se druge (crvena i žuta) uklanjaju posle 6 h ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , UV) [42].

### ZAKLJUČAK

Fotodegradacija sintetskih boja pomoću vidljive i Sunčeve svetlosti u prisustvu različitih katalizatora predstavlja efikasan način za uklanjanje boja iz voda i otpadnih voda. Osim obezbojavanja, boje se u prisustvu katalizatora kao što je  $\text{TiO}_2$  mogu razgraditi do jednostavnih molekula kao što su voda i  $\text{CO}_2$ . Ovakva razgradnja sprečava sekundarno zagađenje koje nastaje stvaranjem međuproizvoda razgradnje pri delimičnoj razgradnji boja.

### Zahvalnica

Autor se zahvaljuje Ministarstvu za Nauku i zaštitu životne sredine Republike Srbije na finansijskoj pomoći u toku izrade ovoga rada (projekat TD-7017B).

### LITERATURA

- [1] E. Foracs, T. Cserhati, G. Oros, *Environ. Internat.* **30** (2004) 953-971.
- [2] I.K. Konstantiun, T.A. Alanis, *Appl. Catal. B: Environ.* **49** (2004) 1-14.
- [3] M. Radojković-Veličković, D. Mijin, *Organske boje i pigmenti*, TMF, Beograd, 2000.
- [4] G. Ušćumlić, D. Mijin, N. Valentić, V. Vajs, B. Sušić, *Chem. Phys. Lett.* **397** (2004) 148-153.
- [5] J.J. Porter, *Text. Chem. Color.* **7** (1975) 130-135.
- [6] J. Zhao, Preprints of Extended Abstracts presented at the ACS National Meeting, American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry **44** (2) (2004), 222-226; CAN 141:178740.
- [7] Y. Xie, C. Yuan, *Appl. Catal. B: Environ.* **46** (2) (2003) 251-259.
- [8] C. Chen, W. Zhao, J. Li, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **36** (16) (2002) 3604-3611.
- [9] T. Wu, T. Lin, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 5845-5851.
- [10] T. Wu, T. Lin, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **33** (9) (1999) 1379-1387.
- [11] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *New J. Chem.* **24** (2) (2000) 93-98.
- [12] J. Zhao, T. Wu, K. Wu, K. Oikawa, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **32** (16) (1998) 2394-2400.
- [13] F. Zhang, J. Zhao, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Appl. Catal. B: Environ.* **15** (1-2) (1998) 147-156.
- [14] F. Zhang, J. Zhao, L. Zang, T. Shen, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **120** (1997) 173-178.
- [15] K. Vinodgopal, D.E. Wynkoop, P.V. Kamat, *Environ. Sci. Technol.* **30** (5) (1996) 1660-1666.
- [16] Y. Yang, Q. Wu, Y. Guo, C. Hu, E. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **225** (2) (2005) 203-212.
- [17] K. Wang, J. Zhang, L. Lou, S. Yang, Y. Chen, *J. Photochem. Photob. A: Chemistry* **165** (1-3) (2004) 201-207.
- [18] G.A. Epling, C. Lin, *Chemosphere* **46**(6) (2002) 937-944.
- [19] Y. Chen, K. Wang, L. Lou, *J. Photochem. Photob. A: Chemistry* **163** (1-2) (2004) 281-287.
- [20] J. Li, C. Chen, J. Zhao, H. Zhu, J. Orthman, *Appl. Catal. B: Environ.* **37**(4) (2002) 331-338.
- [21] R. Suarez-Parra, I. Hernandez-Perez, M.E. Rincon, S. Lopez-Ayala, M.C. Roldan-Ahumada, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **76**(2) (2003) 189-199.
- [22] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* **103** (23) (1999) 4862-4867.
- [23] G. Lin, T. Wu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.* **33** (1999) 2081-2087.
- [24] A.J. Mahmood, Md.S. Islam, Md. M. Hossain, *Dhaka Univ. J. Sci.* **52**(1) (2003) 13-21; CAN 140:308500
- [25] H.J.H.J. Fenton, *J. Chem. Soc.* **6** (1894) 899-910.
- [26] H. Park, W. Choi, *J. Photochem. Photob. A: Chemistry* **159**(3) (2003) 241-247.
- [27] K. Wu, Y. Xie, J. Zhao, H. Hidaka, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **144** (1) (1999) 77-84.
- [28] K. Wu, T. Zhang, J. Zhao, H. Hidaka, *Chem. Lett.* (8) (1998) 857-858; CAN 129:179563.
- [29] J. Fernandez, J. Bandara, A. Lopez, Ph. Buffat, J. Kiwi, *Langmuir*, **15**(1) (1999) 185-192.
- [30] M. Cheng, W. Ma, J. Li, Y. Huang, J. Zhao, Y. Wen, Y. Xu, *Environ. Sci. Technol.* **38**(5) (2004) 1569-1575.
- [31] S. Zhang, X. Chen, H. Luo, J. Zeng, J. Huang, *Guangzhou Huaxue* **29**(1) (2004) 15-19; CAN 141:399915.
- [32] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **77**(1) (2003) 65-82.
- [33] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, *Chemosphere* **46**(8) (2002) 1173-1181.
- [34] T. Sivakumar, K. Shanthy, *Ind. J. Environ. Protection* **21**(2) (2001) 101-104; CAN 136:10266.
- [35] G. Djaneye-Boundjou, L.M. Bawa, Y. Boukari, K. Dovi, *J. Soc. Ouest-Afric. Chim.* **7**(11) (2001) 75-94; CAN 135:322237.
- [36] F. Kiriakidou, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catalysis Today* **54**(1) (1999) 119-130.
- [37] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, *J. Environmen. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances & Environ. Eng.* **A34**(9) (1999) 1829-1838; CAN 131:313775.
- [38] C. Cheng, D. Hu, Huanjing Wuran Yu Fangzhi, **20**(4) (1998) 17-19; CAN 130:70697.
- [39] F. Wu, N. Deng, Y. Zuo, *Chemosphere* **39**(12) (1999) 2079-2085.

- [40] N. Deng, F. Wu, S. Tian, T. Fang, *Chemosphere*, **34**(12) (1997) 2725-2735.
- [41] S. Peng, J. Xie, T. Chen, Y. Yang, *Shuichuli Jishu* **31**(4) (2005) 67-69; AN 2005:360348.
- [42] F.A.P. Costa, E.M. Dos Reis, J.C. R. Azevedo, J.Nozaki, *Solar Energy* **77**(1) (2004) 29-35.

## SUMMARY

### PHOTODEGRADATION OF SYNTHETIC DYES UNDER VISIBLE AND SOLAR LIGHT

(Professional paper)

Dušan Mijin, Faculty of Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Karnegijeva 4, PO Box 3503, 11120 Belgrade

The photodegradation of synthetic dyes under visible and solar light as a method for the removal of synthetic dyes from water and wastewater was reviewed. The mechanisms of photodegradation are presented. The influence of catalysts, inorganic ions and other substances on photodegradation was discussed.

Key words: Photodegradation • Dyes • Visible light • Solar light • Mechanisms • Catalysts •

Ključne reči: Fotodegradacija • Boje • Vidljiva svetlost • Sunčeva svetlost • Mehanizmi • Katalizatori •