



UDRUŽENJE ZA TEHNOLOGIJU VODE I SANITARNO INŽENJERSTVO
ASSOCIATION FOR WATER TECHNOLOGY AND SANITARY ENGINEERING

UDRUŽENJE VODOVODA I KANALIZACIJE SRBIJE
WATERWORKS AND SEWERAGE ASSOCIATION OF SERBIA

INSTITUT ZA HEMIJU, TEHNOLOGIJU I METALURGIJU
INSTITUTE OF CHEMISTRY, TECHNOLOGY AND METALLURGY

*u saradnji sa
in cooperation with*

PRIVREDNOM KOMOROM SRBIJE
CHAMBER OF COMMERCE AND INDUSTRY OF SERBIA

i / and

GRADOM SUBOTICA
CITY OF SUBOTICA

KONFERENCIJA

OTPADNE VODE, KOMUNALNI ČVRSTI OTPAD I OPASAN OTPAD

CONFERENCE

WASTE WATERS,
MUNICIPAL SOLID WASTES
AND HAZARDOUS WASTES



14 – 16. jun 2022. godine, SUBOTICA – Hotel Patria

14th – 16th June 2022, SUBOTICA – Hotel Patria

UDRUŽENJE ZA TEHNOLOGIJU VODE I SANITARNO INŽENJERSTVO
ASSOCIATION FOR WATER TECHNOLOGY AND SANITARY ENGINEERING

UDRUŽENJE VODOVODA I KANALIZACIJE SRBIJE
WATERWORKS AND SEWERAGE ASSOCIATION OF SERBIA

INSTITUT ZA HEMIJU, TEHNOLOGIJU I METALURGIJU
INSTITUTE OF CHEMISTRY, TECHNOLOGY AND METALLURGY

u saradnji sa
in cooperation with

PRIVREDNOM KOMOROM SRBIJE
CHAMBER OF COMMERCE AND INDUSTRY OF SERBIA

i/and

GRADOM SUBOTICA
CITY OF SUBOTICA

Konferencija

**OTPADNE VODE, KOMUNALNI ČVRSTI OTPAD
I OPASAN OTPAD**

Conference

**WASTE WATERS, MUNICIPAL SOLID WASTES
AND HAZARDOUS WASTES**

14 – 16. Jun 2022. godine, SUBOTICA – Hotel Patria
14th- 16th June 2022, SUBOTICA – Hotel Patria

Izdavač
UDRUŽENJE ZA TEHNOLOGIJU VODE
I SANITARNO INŽENJERSTVO
Beograd, Terazije 23/II/203

Za izdavača
Predsednik U.O.Udruženja
Predrag Bogdanović, dipl.inž.građ.

ORGANIZACIONI ODBOR
ORGANIZING COMMITTEE
Anđa Marjanović, dipl.inž.tehnol., predsednik

IZVRŠNO - REDAKCIONI ODBOR
EXECUTIVE - EDITORIAL BOARD
Prof. dr *Milena Bečelić – Tomin, dipl.hem., predsednik*
Doc. dr *Vladana Rajaković – Ognjanović, dipl.inž.tehnol., zamenik predsednika*
Prof. dr *Đurđa Kerkez, dipl.hem.- inž. za kontrolu kvaliteta i menadžment životne sredine*
Prof. dr *Goran Vujić, dipl.inž.maš.*
Dr *Vladimir Pavićević, dipl.inž.tehnol.*
Gordana Perović, dipl.inž.tehnol.
Zoran Marinković, dipl.inž.građ.
Prof. dr *Gordana Stefanović, dipl.inž.tehnol.*
Doc. dr *Hristina Stevanović Čarapina, dipl.inž.tehnol.*
Dr *Milka Vidović, dipl.inž.tehnol.*
Dr *Nebojša Vejković, dipl.inž.građ.*

Tiraž
200 primeraka

ISBN– 978-86-81618-13-4

Kompjuterska priprema
Katarina Čović, Beograd

Štampa
Planeta print d.o.o.
Beograd

Godina izdavanja
2022.

CIP - Каталогизacija у публикацији - Народна библиотека Србије, Београд

628.3/4(082)
502/504(082)

КОНФЕРЕНЦИЈА Отпадне воде, комунални чврсти отпад и опасан отпад (51 ; 2022 ; Subotica)

Konferencija Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad, 14 % 16. Jun 2022. godine, Subotica / [organizatori] Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo ... [et al.] = Conference Waste Waters, Municipal Solid Wastes and Hazardous Wastes, 14 th- 16th June 2022, Subotica / [organized by] Association for Water Technology and Sanitary Engineering ... [et al.]. - Beograd : Udruženje za tehnologiju vode i sanitarno inženjerstvo, 2022 (Beograd : Planeta Print). - 214 str. : ilustr. ; 25 cm

“... Udruženje ... organizuje 51-tu konferenciju ‘Otpadne vode, komunalni čvrsti otpad i opasan otpad’”. --> Predgovor.
- Tiraž 200. - Bibliografija uz većinu radova. - Abstracts.

ISBN 978-86-81618-13-4

1. Удружење за технологију воде и санитарно инжењерство (Београд)

a) Отпадне воде - Зборници b) Отпадне материје - Зборници c) Опасне материје - Зборници

d) Животна средина - Заштита - Зборници

COBISS.SR-ID 67465225

ORGANIZATORI KONFERENCIJE

UDRUŽENJE ZA TEHNOLOGIJU VODE I SANITARNO INŽENJERSTVO
ASSOCIATION FOR WATER TECHNOLOGY AND SANITARY ENGINEERING

UDRUŽENJE VODOVODA I KANALIZACIJE SRBIJE
WATERWORKS AND SEWERAGE ASSOCIATION OF SERBIA

INSTITUT ZA HEMIJU, TEHNOLOGIJU I METALURGIJU
INSTITUTE OF CHEMISTRY, TECHNOLOGY AND METALLURGY

u saradnji sa
in cooperation with

PRIVREDNOM KOMOROM SRBIJE
CHAMBER OF COMMERCE AND INDUSTRY OF SERBIA

i/and

GRADOM SUBOTICA
CITY OF SUBOTICA

POD POKROVITELJSTVOM: UNDER THE PATRONAGE OF:

MINISTARSTVA ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE
REPUBLIKE SRBIJE
*MINISTRY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION
REPUBLIC OF SERBIA*

MINISTARSTVA POLJOPRIVREDE, ŠUMARSTVA I VODOPRIVREDE
REPUBLIKE SRBIJE
*MINISTRY OF AGRICULTURE, FORESTRY AND WATER MANAGEMENT
REPUBLIC OF SERBIA*

MINISTARSTV PROSVETE, NAUKE I TEHNOLOŠKOG RAZVOJA
REPUBLIKE SRBIJE
*MINISTRY OF EDUCATION, SCIENCE AND TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT
REPUBLIC OF SERBIA*

UKLANJANJE ORGANSKIH BOJA IZ OTPADNIH VODA PRIMENOM BIMETALNIH FOTOKATALIZATORA NA BAZI CINKA

Đurđica Karanović¹, Dr Milica Hadnađev-Kostić¹, Dr Tatjana Vulić¹,
Dr Vladana N. Rajaković-Ognjanović², Dr Branislava Lekić²,
Ognjen Govedarica²

¹Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, Bul Cara Lazara 1, Novi Sad,

²Građevinski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Bulevar kralja Aleksandra 73, Beograd,
hadnadjev@uns.ac.rs

Rezime

Prisustvo organskih boja u otpadnim vodama, većinom poreklom iz tekstilne industrije, može da prouzrokuje dugoročne štetne efekte na floru i fauni usled značajne stabilnosti i toksičnosti pri vrlo malim koncentracijama. Fotokatalitičko prečišćavanje otpadnih voda predstavlja jedan od najjednostavnijih i po okolinu najpovoljnijih procesa (neograničen izvor sunčevog zračenja, blagi reakcioni uslovi i potpuna demineralizacija polutanata). Bimetalni fotokatalizatori, ZnAl i ZnCr, mešoviti oksidi su sintetisani i ispitani fotokatalitičkim reakcijama razgradnje različitih organskih boja (rodamin B i brilijant krezil plavo). Pored toga izvršena je strukturalna i teksturalna karakterizacija. Zapažena je velika fotokatalitička aktivnost oba uzorka, gde je postignuta kompletna dekolorizacija (100%) brilijant krezil plavog polutanta, dok je efikasnost razgradnje rodamina B oko 75% za ZnAl i oko 50% za ZnCr fotokatalizator. Rezultati istraživanja ukazuju na značajan potencijal primene ovih bimetalnih mešovitih oksida u procesima fotokatalitičkog prečišćavanja otpadnih voda.

Ključne reči: fotokatalitičko prečišćavanje vode, rodamin B i brilijant krezil plavo.

ORGANIC DYE REMOVAL FROM WASTEWATER USING ZINC-BASED BIMETAL PHOTOCATALYSTS

Abstract

The presence of organic dyes in wastewaters, mostly originating from the textile industry, can cause long-term adverse effects on flora and fauna due to their significant stability and toxicity at very low concentrations. Photocatalytic wastewater treatment is one of the simplest and most environmentally friendly processes (unlimited source of solar radiation, mild reaction conditions and complete pollutant demineralization). Bimetallic photocatalysts ZnAl and ZnCr mixed oxides were synthesized and studied in photocatalytic decomposition reactions of different organic dyes (rhodamine B and brilliant cresyl blue), in addition, structural and textural characterization was performed. High photocatalytic activity of both samples was observed, where complete decolorization (100%) of brilliant cresol blue pollutant was achieved, while the degradation efficiency of rhodamine B was 75% for ZnAl and about 50% for ZnCr photocatalysts. The results of the research indicate a significant potential for the

application of these bimetallic mixed oxides in photocatalytic wastewater treatment processes.

Key words: photocatalytic water purification, rhodamin B, brilliant cresyl blue

UVOD

Industrije kao što su: prehrambena, kozmetička i tekstilna, otpuštaju u okolinu znatne količine otpadnih voda koje su kontaminirane toksičnim organskim jedinjenjima, te je zbog njihove kancerogene i mutagene prirode neophodno prečišćavanje ovakvih voda. Fotokatalitičko prečišćavanje otpadnih voda je jedan od najjednostavnijih i po okolinu najpovoljnijih procesa zbog neograničenog izvora sunčevog zračenja, blagih reakcionih uslova i potpune demineralizacije polutanata. Fotokatalizatori na bazi mešovitih oksida sa cinkom su, usled efikasnosti, aktivnosti i isplativosti, predmet ispitivanja različitih studija u domenu prečišćavanja otpadnih voda [1-4]. Kao model polutanti izabrani su brilijant krezil plava i rodamin B. Oba polutanta su izuzetno toksična, te je njihovo uklanjanje iz vodenih sredina veoma važno sa zdravstvenog aspekta.

EKSPERIMENTALNI DEO

Dvostruki slojeviti hidroksidi (*eng. layered double hydroxides*, LDH) ZnAl-LDH i ZnCr-LDH sintetisani su koprecipitacijom, primenom metode male prezasićenosti. Po 500 mL rastvora prekursora (za ZnAl-LDH $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; za ZnCr-LDH $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) sa molskim udelom trovalentnih metala $x = 0.3$; dodato je kontinualnim protokom (4mL/min) uz intenzivno mešanje (300 o/min) u 500 mL demineralizovane vode na konstantnoj temperaturi od 40°C. Vrednost pH reakcione smeše je održavana konstantim pH = 9.5-10 dodavanjem baznog rastvora Na_2CO_3 i NaOH. Nakon sinteze, starenja koprecipitata (15h; 40°C i 200 o/min) i filtracije (do postizanja neutralnog pH), koprecipitati su sušeni 24h, u atmosferi vazduha na 100°C. Sušeni uzorci LDH su kalcinirani 5h u atmosferi vazduha na 500°C, kako bi se formirali mešoviti oksidi (označeni kao ZnAl 500 i ZnCr 500).

Fazni sastav sintetisanih dvostrukih slojevitih hidroksida i njihovih mešovitih oksida ispitivan je rentgeno-strukturnom analizom (XRD) na difraktometru Rigaku MiniFlex 600 (zračenje antikatode $\text{CuK}\alpha$ talasne dužine $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, sa korakom od 0.02 °/s) u opsegu ugla 2θ od 10 do 70°.

Teksturalna karakterizacija izvršena niskotemperaturnom adsorpcijom azota na uređaju Micromeritics ASAP 2000. Specifična površina je određena BET metodom, a raspodela pora po prečnicima BJH metodom primenom desorpcione grane izoterme.

Fotokatalitička aktivnost mešovitih oksida ispitivana je u reakcijama razgradnje model polutanata brilijant krezil plavog i rodamina B (10 mg/L). Reakciona smeša (50 mg sprasenog fotokatalizatora u 100 mL vodenog rastvora boje) je najpre držana 30 min u mračnoj komori uz žustro mešanje, radi uspostavljanja adsorpciono/desorpcione ravnoteže, a zatim izlagana UV-VIS

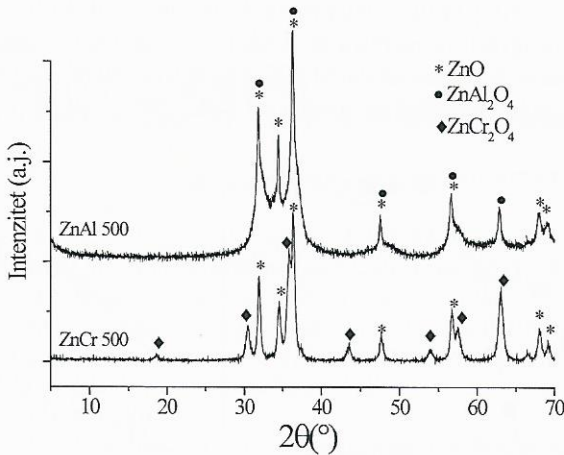
zračenju. U definisanim vremenskim intervalima uzimani se alikvoti rastvora boje i merena je preostala koncentracija boje spektrofotometrijski (Cecil2000) na 664 nm za rodamin B, odnosno 622 nm za brilijant krezil plavo. Fotokatalitička aktivnost sintetisanih uzoraka je procenjena preko efikasnosti razgradnje organskih boja, E_f :

$$E_f(\%) = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100$$

gde je c_0 početna koncentracija polutanta, a c koncentracija preostalog polutanta.

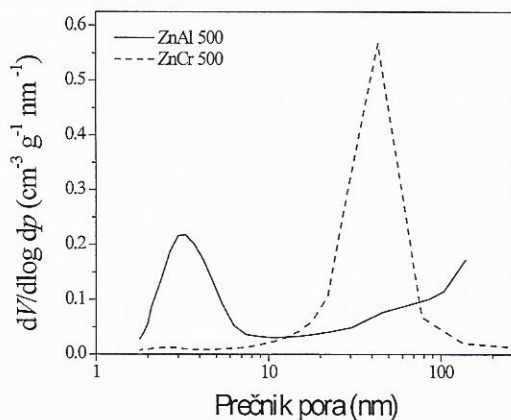
REZULTATI I DISKUSIJA

XRD analiza (slika 1) pokazuje kod oba uzorka prisustvo nestehiometrijskih mešoviti oksida ZnO, nastalih razgradnjom slojevitih hidroksida. Karakteristične refleksije sa vrednostima 2θ od 31.85° , 34.49° , 36.32° i 56.66° su uske i velikog intenziteta, što ukazuje na kristaličnost prisutne ZnO faze i odgovaraju kristalnim ravnima (100), (002), (101) i (110) (JCPDS 36-1451) [1]. Kod oba uzorka se uočavaju i dodatne spinel faze: $Zn_2Al_2O_4$ kod uzorka ZnAl 500 i $ZnCr_2O_4$ kod ZnCr 500 [2-4].



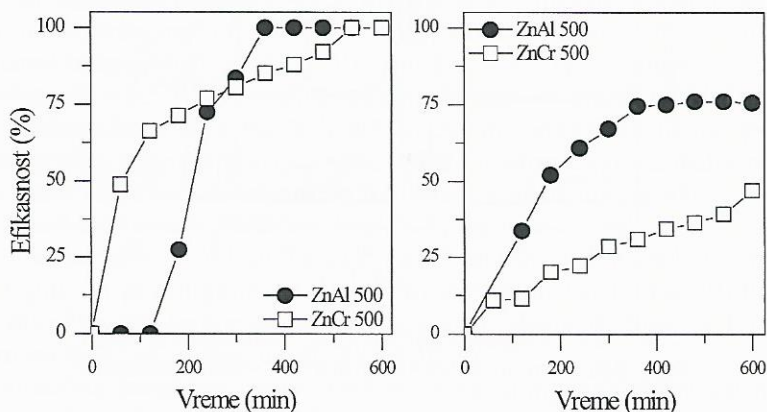
Slika 1. XRD refleksije ZnAl 500 i ZnCr 500 mešoviti oksida
Fig.1. XRD patterns for ZnAl 500 and ZnCr 500 mixed oxides

Raspodela pora po prečnicima oba uzorka prikazana je na slici 2 i pokazuje širu raspodelu manjih mezopora od 2 do 6 nm (srednjeg prečnika oko 3 nm) kod uzorka ZnAl 500 sa naznakom prisustva većih mezopora prečnika većih od 100 nm; dok je kod uzorka ZnCr 500 prisutna šira raspodela većih mezopora prečnika od 20 do 80 nm (srednjeg prečnika oko 40 nm). Ovakva raspodela pora je u saglasnosti sa izmerenom specifičnom površinom uzoraka, koja za ZnAl 500 iznosi $84,21 \text{ m}^2/\text{g}$, a za ZnCr 500 iznosi $32,86 \text{ m}^2/\text{g}$, potvrđujući veću specifičnu površinu kod uzorka sa manjim porama [5,6].



Slika 2. Raspodela pora po prečnicima za uzorke ZnAl 500 i ZnCr 500
Fig. 2 Pore size distribution curve for samples ZnAl 500 and ZnCr 500

Efikasnost fotokatalitičke razgradnje brilijant krezil plavog i rodamina B prikazana je na slici 3. Zapažena je velika fotokatalitička aktivnost oba uzorka, gde za brilijant krezil plavo postignuta kompletna dekolorizacija (100%), dok je efikasnost razgradnje rodamina B oko 75% za ZnAl i oko 50% za ZnCr fotokatalizator. Nakon 6h, uzorak ZnAl 500 je potpuno obezbojio rastvor brilijant krezil plavog, dok je isti rezultat sa uzorkom ZnCr 500 postignut nakon 9h.



Slika 3. Efikasnost razgradnje brilijant krezil plave (levo) i rodamina B (desno)
Fig. 3. Removal efficiency of brilliant cresyl blue dye (left) and rhodamine B (right)

Slabija efikasnost razgradnje rodamina B se može objasniti većom stabilnošću rodamina B u odnosu na brilijant krezol plavo. Prisustvo većeg udela fotokatalitički aktivne ZnO faze kod uzorka ZnAl 500 rezultuje i većom fotokatalitičkom aktivnošću ovog uzorka u obe test reakcije [9-12]. Pored ZnO faze, dodatna $ZnAl_2O_4$ spinel faza, takođe pospešuje fotokatalitičku aktivnost

usled širine zabranjene zone od 3,8 eV pogodne za fotokatalitičke procese [13]. Pored toga, povoljnije teksturalne karakteristike ZnAl 500 uzorka, razvijenija specifična površina, najverovatnije omogućavaju bolju dostupnost aktivnih centara na površini uzorka, čime doprinose poboljšanju fotokatalitičkih performansi.

ZAKLJUČAK

Bimetalni fotokatalizatori, ZnAl i ZnCr, mešoviti oksidi su uspešno sintetisani i ispitani test reakcijama razgradnje brilijant krezil plavog i rodamina B. Zapažena je velika fotokatalitička aktivnost oba uzorka, gde je postignuta kompletna dekolorizacija (100%) brilijant krezil plavog polutanta, dok je efikasnost razgradnje rodamina B oko 75% za ZnAl i oko 50% za ZnCr fotokatalizator. Rezultati istraživanja ukazuju na značajan potencijal primene ovih bimetalnih mešovitih oksida u procesima fotokatalitičkog prečišćavanja otpadnih voda.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Fondu za nauku Republike Srbije, program IDEJE Ø-Waste-Water (Br. 7737365) na finansijskoj podršci.

LITERATURA

1. A. Vaccari, *Catalysis Today*, 41, 53 (1998)
2. H. Song, D. Laudenschleger, J.J. Carey, H. Ruland, M. Nolan, M. Muhler, *ACS Catalysis*, 7 (11), 7610 (2017)
3. M.Hadnadjev-Kostic, T. Vulic, R. Marinkovic-Neducin, *Advanced Powder Technology*, 25 (5),1624 (2014)
4. M. Hadnadjev-Kostic, T. Vulic, J. Ranogajec, R. Marinkovic-Neducin, A. Radosavljevic-Mihajlovic, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 111, 1155 (2013)
5. E.Y. Salih, M.F.M. Sabri, K. Sulaiman, M.Z. Hussein, S.M Said, R. Usop, M.F.M. Salleh, M.B.A Bashir, *Materials Research Express*, 5 (11), 116202 (2018)
6. X. Zhao, F. Zhang, S. Xu, D.G. Evans, X. Duan, *Chemical Materials*, 22, 3933 (2010)
7. H.Y. Al-Gubury, H.S. Alteemi, A.M. Saad, R.R. Al-Shamary, *Indonesian Journal of Chemistry*, 19 (2), 292 (2019)
8. L.E. Mersly, E.M. Moujahid, C. Forano, M. El Haddad, S. Briche, A.A. Tahiri, S. Rafqah, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 6 (1), 118 (2021)
9. M. Hadnadjev-Kostic, T. Vulic, R. Marinkovic-Neducin, "Thermal Activation of Layered Hydroxide-Based Catalysts", in *Reactions and Mechanisms in Thermal Analysis of Materials*, 2015 Scrivener Publishing LLC, Editors: Atul Tiwari, and Baldev Raj, (483–514).
10. E. Seftel, M. Popovici, K. Mertens, G. De Witte, P. Van Tendeloo, E.F. Cool, *Microporous and Mesoporous Materials*, 113, 296 (2008)
11. D. Carriazo, M. del Arco, E. Garcia-Lopez, G. Marci, C. Martin, L. Palmisano, V. Rives, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 342-343, 83 (2011)
12. E. A. S. Dimapilis, C.-S. Hsu, R. M. O. Mendoza, M.-C. Lu, *Sustainable Environmental Research* 28 (2), 47 (2018)
13. F. Zhang, X. Xiang, F. Li, X. Duan, *Catalysis Survey Asia* 12, 253 (2008)