



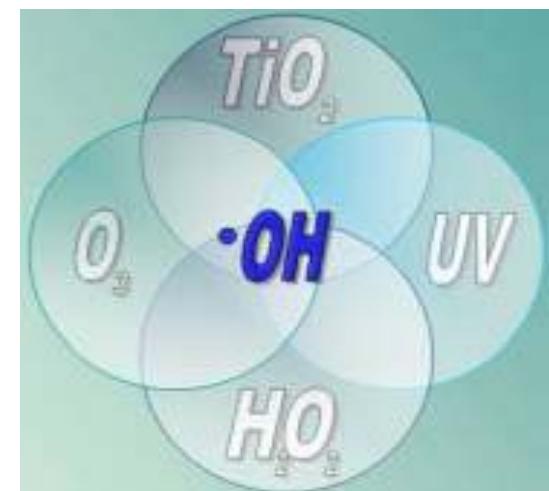
# **UNAPREĐENI PROCESI OKSIDACIJE U TRETMANU VODE**

Dr Jasmina Agbaba



## AOPs - *tretmani 21. veka*

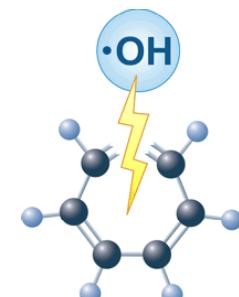
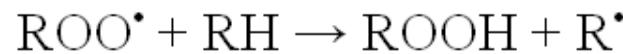
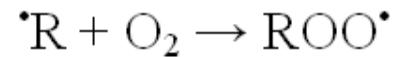
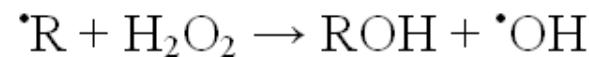
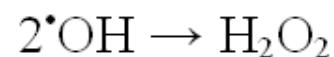
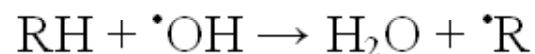
- **Princip:** generisanje visoko reaktivnih intermedijera kao što su  $\cdot\text{OH}$  radikali.
- **Primena:** u tretmanu otpadnih voda, u tretmanu vode za piće.
- U tretmanu vode za piće AOPs se najčešće primenjuju za degradaciju:
  - *prirodnih komponenti koje vodi daju miris (geosmin, 2-metil izoborneol i dr.)*
  - *fenola*
  - *hlorovanih ugljovodonika (trihloreten i tetrahloreten i dr.)*
  - *prirodnih organskih materija (POM)*





# Mehanizam

- U zavisnosti od prirode organske komponente postoje dva tipa inicijalnog napada:
  - hidroksil radikal može da preuzme atom vodonika (npr. alkani ili alkoholi)
  - može se adirati na molekul kontaminanta (npr. olefine ili aromatična jedinjenja).
- Uobičajena reakcija podrazumeva preuzimanje vodonikovog atoma, čime se inicira reakcija oksidacije radikalnim mehanizmom:





## Najviše ispitivani unapređeni procesi oksidacije za tretman vode

Ne-fotohemski procesi	Fotohemski procesi
Ozonizacija u baznoj sredini ( $\text{pH} > 8,5$ )	Procesi oksidacije na bazi UV zračenja
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ( $\lambda \leq 300 \text{ nm}$ )
Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )	$\text{O}_3/\text{UV}$ ( $\lambda \leq 320 \text{ nm}$ )
Fenton-slični procesi („Fenton-like“)	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ( $\lambda \leq 320 \text{ nm}$ )
Ultrazvuk (US)	Foto-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) ( $\lambda \leq 550 \text{ nm}$ )
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$	Fotoelektro-Fenton ( $\lambda \leq 550 \text{ nm}$ )
$\text{O}_3/\text{US}$	Heterogena fotokataliza ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )
Fenton/US	Sonofotokataliza
Elektrohemiska oksidacija	Fotoliza vode u ultravakuumu (VUV) ( $\lambda \leq 190 \text{ nm}$ )
Oksidacija u superkritičnoj vodi	Mikrotalasi
Jonizacija	
Oksidacija vlažnim vazduhom	



## *Ne-fotohemijski unapređeni procesi oksidacije*

- Za generisanje hidroksil radikala bez upotrebe svetlosne energije u tretmanu vode za piće najčešće primenjivane metode su:
  - *Ozonizacija u baznoj sredini ( $pH>8,5$ ),*
  - *Kombinacija ozona i vodonik peroksida*
  - *Fentonov sistem*

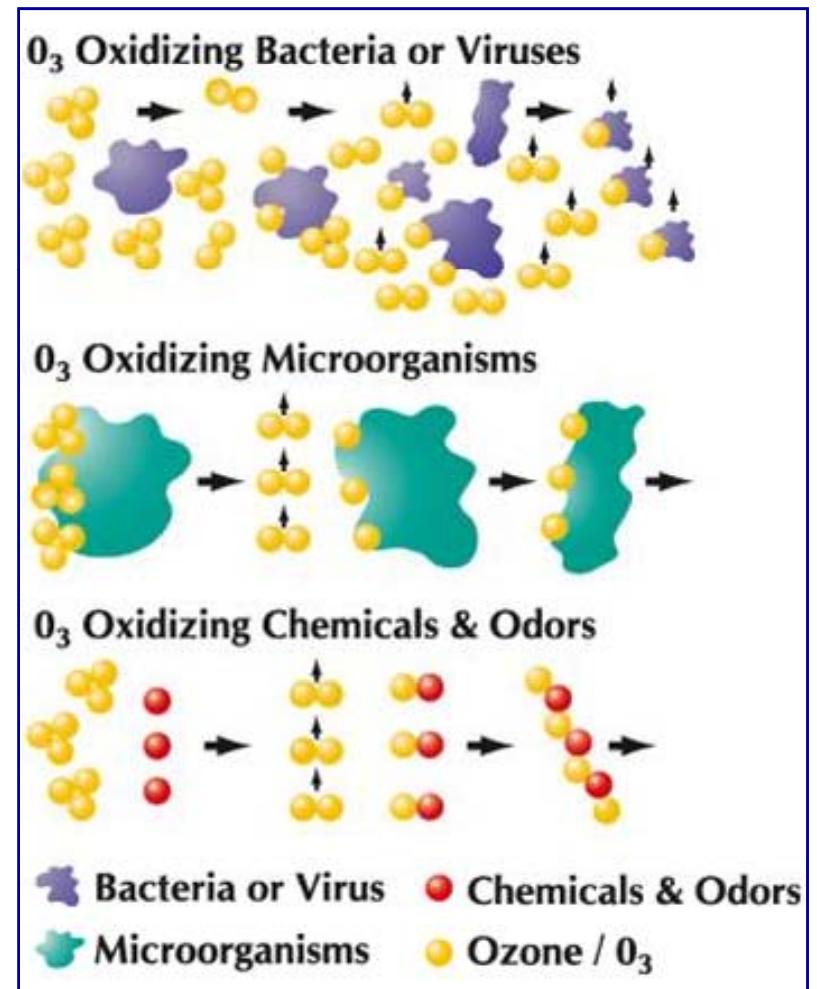




## Ozonizacija u baznoj sredini ( $pH > 8,5$ )

Ozon se primenjuje za:

1. dezinfekciju,
2. oksidaciju gvožđa i mangana,
3. oksidaciju sulfida,
4. oksidaciju jedinjenja koja daju miris i ukus,
5. oksidaciju mikropolutanata,
6. uklanjanje boje, primarno kroz oksidaciju,
7. kontrolu dezinfekcionih nusproizvoda,
8. redukciju potrebe za hlorom kroz oksidaciju i dr.



Reakcije ozona sa materijama prisutnim u vodi:

- *reakcije selektivne oksidacije*
- *reakcije radikalског tipa - neselektivne.*

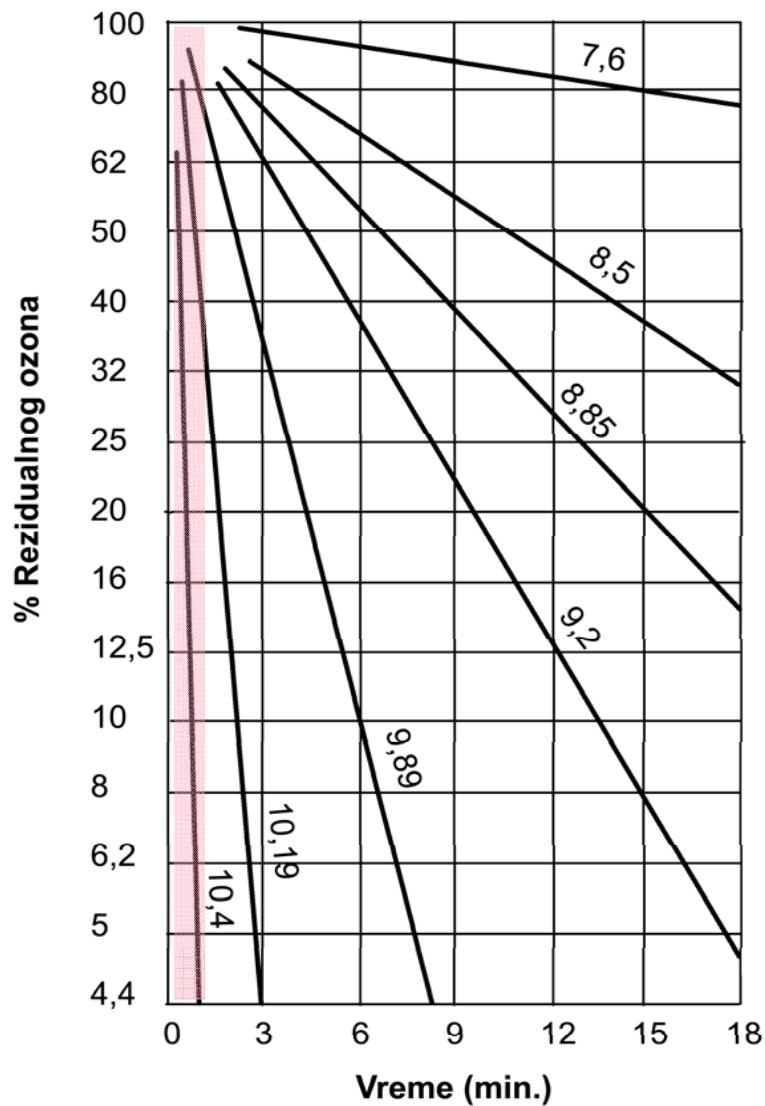
Uticaj matriksa na dekompoziciju ozona:

- pH
- alkaliteta,
- ukupnog organskog ugljenika
- Inicijatora - hidroksidni joni, POM
- Inhibitora – bikarbonati, karbonati

Cikličan proces dekompozicije ozona u čistoj vodi mora biti **iniciran reakcijom ozona i hidroksidnih anjona**:



Proces dekompozicije ozona ubrzava se pri višim pH vrednostima vode, jer sa porastom pH vrednosti raste i formiranje hidroksidnih anjona.



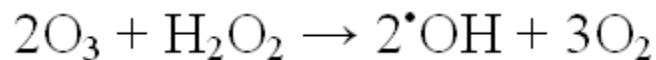
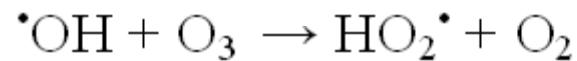
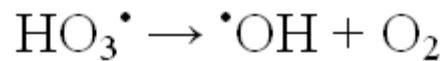
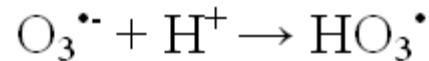
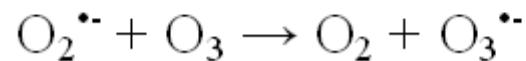
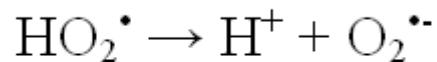
Uticaj pH na dekompoziciju ozona  
(T=15°C)

- pH>10, vreme poluraspada ozona u vodi može biti manje od 1 min.
- Drugi inicijatori: gvožđe, POM, vodonik-peroksid i dr.
- Brzina oksidativnog napada OH radikala najčešće  $10^6\text{-}10^9$  puta > od brzine reakcije molekulskim O<sub>3</sub>.
- Kontinuitet ciklusa zavisi od:
  - reakcije ·OH sa rezidualnim O<sub>3</sub>,
  - inhibitora radikalinskog procesa "skavendžera" slobodnih radikala (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) - bez regeneracije anjona superoksida O<sub>2</sub><sup>·-</sup>.



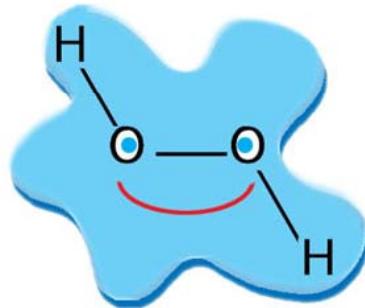
## Ozon/vodonik peroksid ( $O_3/H_2O_2$ ) - PEROXONE®

- Jedan od najčešće primenjivanih unapređenih procesa oksidacije u tretmanu vode za piće
- Transformacija ozona i formiranje hidroksil radikala je ubrzano dodatkom vodonik peroksida:





## Vodonik peroksid može biti dodat posle ozona, pre ozona i simultano.



- Praksa:
  1.  $O_3$  - relativno selektivan
  2.  $H_2O_2$  - stvaraju se OH radikali sposobni da reaguju sa teško oksidabilnim materijama.
- OH radikali mogu da reaguju sa skoro svim **organskim** (masti, aromati, alifati) i **neorganskim** (anjoni i katjoni) vrstama -  $O_3/H_2O_2$  proces može imati višestruku ulogu u tretmanu vode:
  - *uklanjanje komponenti koje daju miris i ukus vodi,*
  - *različitih organskih polutanata,*
  - *volatilnih organskih jedinjenja,*
  - *prirodnih organskih materija,*
  - *dezinfekcionih nusprodukata*
  - *dezinfekcija vode.*



## *Efikasnost oksidacije organskih i neorganskih konstituenata vode pri-menom $O_3/H_2O_2$ procesa zavisi od:*

$O_3$  je reaktivniji sa POM i neorganskim materijama nego  $H_2O_2$  - primjena doza ozona mora biti viša od one određene stehiometrijom.

Ozona radikalni Izbor koncentracije ozona i vodonik peroksida, kao i njihov odnos kojim će se postići optimalna degradacija, zavisi kako od vrste i koncentracije polutanata, tako i od karakteristik vode, i mora se ustanoviti za svaki specifičan slučaj kroz primenu laboratorijskih eksperimenata.

- doze ozona,
- doze vodonik peroksida, njihovog međusobnog odnosa,
- pH vrednosti vode,
- vremena kontakta,
- alkaliteta vode,
- prisustva jona „skavendžera“ slobodnih radikala i
- početne koncentracije organkih kontaminanata.





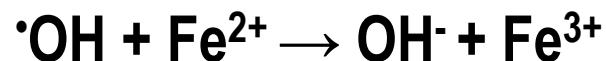
## Fenton ( $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ) i Fenton-slični procesi

- Oksidacioni proces koji podrazumeva aktiviranje vodonik peroksida solima gvožđa:

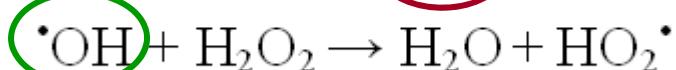
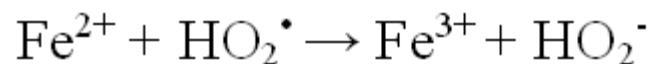
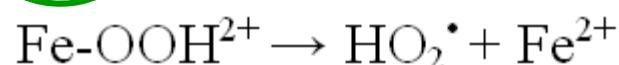
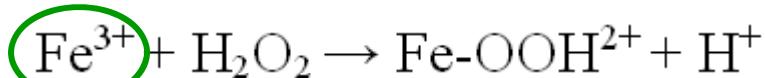
**inicijacija lančane reakcije:**



**terminacija lančane reakcije:**



Joni  $\text{Fe}^{2+}$  i različite radikalne vrste se ponovo generišu:



**• Primena:**

- tretman visoko zagađenih otpadnih voda,
- u procesu pripreme vode za piće, za tretman voda bogatih POM



## Ključni faktori koji utiču na Fenton proces:

- **reagensi :**

- koncentracije i odnos  $[Fe^{2+}]$ ,  $[Fe^{3+}]$  i  $[H_2O_2]$ 
  - količina  $Fe^{2+}$  veća od  $H_2O_2$  → efekat hemijske koagulacije;
  - u slučaju viška  $H_2O_2$  u odnosu na  $Fe^{2+}$  → efekat hemijske oksidacije

- **reakcioni uslovi:**

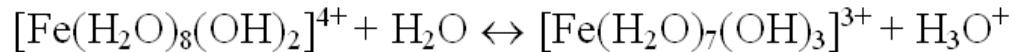
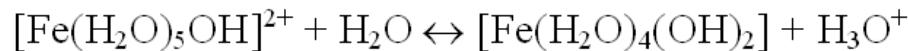
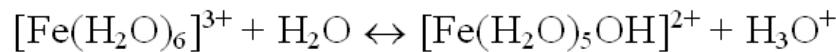
- pH vrednost ( $pH$  2-4, najefikasniji pri  $pH \sim 2,8$ ),
- reakcionalo vreme,
- količina organskih i neorganskih konstituenata vode,
- prisustvo „skavendžera“ OH radikala.



Primena soli  $\text{Fe}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{3+}$  obično je vezana za dva problema:

- *Potrebno je uspostaviti uzak opseg pH vrednosti kako bi se izbeglo formiranje i dalja precipitacija gvožđe oksihidroksida i*
- *Potrebno je regenerisati rastvorene jone gvožđa iz tretiranog rastvora, što zahteva dodatan korak obrade.*

- Dodatak organskih liganada - kompleksiranje  $\text{Fe}^{3+}$ , omogućava odvijanje Fentonovog procesa i pri višim pH vrednostima – kompleksiranjem se ograničava gubitak  $\text{Fe}^{3+}$  precipitacijom oksihidroksida.



- Povećanje koncentracije organskih komponenti → smanjenju brzine oksidacije kontaminanta.



Značajno smanjenje koncentracije rastvorenog gvožđa u vodi može se postići

- primenom **heterogenog Fentonovog procesa** - gvožđe ostaje na čvrstoj fazi, kao mineral ili adsorbovani jon.
- Imobilizacija Fentonovog katalizatora na heterogenom matriksu omogućila bi njegovu jednostavanu regeneraciju iz tretiranog efluenta, a takođe i primenu ovog procesa pri pH vrednostima bliskim neutralnoj.
- Neki od ovih procesa su: *heterogeni Fenton procesi sa oksidima gvožđa, procesi sa jonima gvožđa imobilisanim na čvrstom medijumu (membrane, zeoliti, organski materijali, modifikovani poli-etilen film i dr), elektrohemski Fenton procesi, kuplovani Fenton-mikrobiološki procesi i dr.*

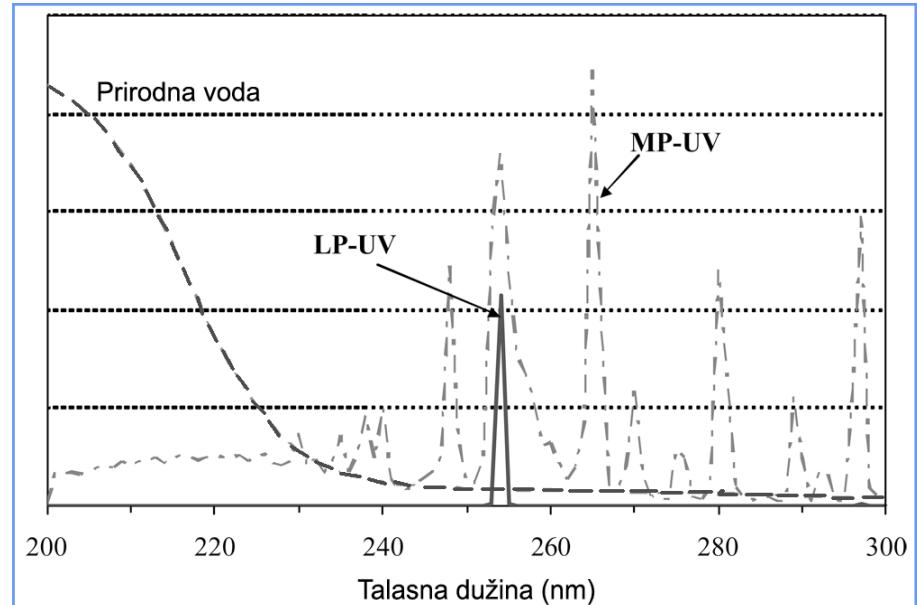


## “Fenton –slični” procesi

- Prelazni metali: Cu(I), Cr(II), Co(II) i Ti(III)) - imaju oksidativne karakteristike Fentonove reakcije - **Fenton-slični reagensi**
  - Fenton-slični procesi
- **Fenton i Fenton-slični procesi** imaju širok opseg mogućnosti primene u tretmanu otpadnih voda, remedijaciji zemljišta i podzemnih voda, i delimičan u tretmanu vode za piće.
  - *U tretmanu vode za piće, gvožđe primenjeno u Fentonovom procesu može poslužiti kao zamena za deo doziranog gvožđa tokom procesa koagulacije.*
  - *Niža produkcija mulja u poređenju sa konvencionalnim procesima obrade vode - Fentonov proces može biti pogodan za tretman vode kontaminirane organskim komponentama, primenom postojećeg koagulaciono-flokulacionog postrojenja.*

# Fotohemijski procesi

- Kompletna oksidacija / oksidativna destrukcija jedinjenja rezistentnih na oksidaciju ozonom ili  $H_2O_2$  se može poboljšati primenom UV zračenja.
- UV zračenje - elektromagnetsko zračenje talasne dužine 4-400 nm.
- Konvencionalni živini izvori UV zračenja za tretman vode su:
  - Hg lampa niskog pritiska (LP-UV) (predominantno emituje na 253,7 nm) i
  - Hg lampa srednjeg pritiska (MP-UV) (emisioni spektar 200-800 nm).



*Emisioni spektar UV lampi niskog i srednjeg pritiska i  
apsorbancija prirodne vode*



- Za generisanje hidroksil radikala uz upotrebu svetlosne energije u tretmanu vode najčešće primenjivane metode su:
  - ***UV-VUV fotoliza,***
  - ***Vodonik peroksid/UV zračenje***
  - ***Ozon/UV zračenje***
  - ***Ozon/vodonik-peroksid/UV***
  - ***Foto-Fenton procesi***
  - ***Fotokatalitička oksidacija ( $TiO_2/UV$ )***





## UV i VUV fotoliza

- Opseg UV spektra koji je interesantan za primenu **UV fotolize u vodi je 200-280 nm (UV-C)**.
- U ovom delu spektra apsorbuju i organski polutanti i konstituenti vode (rastvorene organske i neorganske materije):
  - *dekompozicija direktnom fotolizom (usled raskidanja veza u molekulima)*
  - *ekscitacija i veća reaktivnosti prema hemijskom oksidantu.*
- Direktna UV fotoliza ima ograničenu primenu:
  - za oksidaciju samo onih komponenti koje imaju **visok molarni apsorpcioni koeficijent i kvantni prinos** (npr. POM,  $\text{NO}_3^-$  - prevashodno apsorbuju zračenje nižih talasnih dužina u opsegu UV-C).



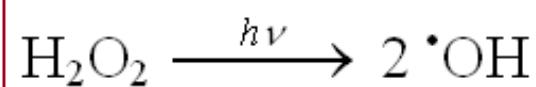
## Primena UV / VUV zračenja

- Za dezinfekciju vode – najčešće UV doze u opsegu 20–40 mJ/cm<sup>2</sup> primenom UV lampi srednjeg pritiska (MP).
  - omogućava efikasnu inaktivaciju *Cryptosporidium parvum* oocysts.
  
- Za direktnu fotolizu vode - **vakuum UV zračenje (VUV) u opsegu 100-200 nm.**
  - nastaju OH i H radikali, koji su veoma efikasni za UV-oksidacioni proces:
$$\text{H}_2\text{O} + \text{hv } (\lambda < 190 \text{ nm}) \rightarrow \text{H}^\cdot + \cdot\text{OH}$$
- UV (254 nm) i vakuum UV (185 nm + 254 nm) iradijacija - predtretman za biološki proces ili tretman za uklanjanje POM iz vode.
- Za sada, VUV ima ograničenu komercijalnu primenu za pripremu ultračiste vode.



## Vodonik peroksid / UV zračenje (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV)

- Dva osnovna mehanizma:
  - apsorpcija UV fotona i ekscitacija molekula → rezultuje raskidanjem veza u molekulu i
  - reakcija organskih polutanata sa OH radikalima formiranim u reakciji između H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i UV fotona:



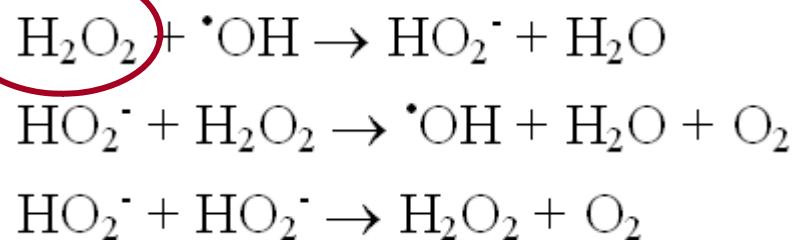
### Primenjuje se za:

- uklanja mikro- i makro-polutanata iz vode,
- uklanjanje DBP i njihovih prekursora,
- tretman toksičnih organskih komponenti prisutnih u podzemnoj vodi u niskim koncentracijama,
- kontrolu izlaznog gasa pri stripingu VOC,
- tretman otpadnih voda u cilju detoksifikacije i povećanja razgradljivosti.
- u konjukciji sa drugim tehnologijama (tretman na GAC, biološka oksidacija na BAC i dr.).



## Molarni ekstinkcioni koeficijent H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na 254 nm je nizak (19,6 l mol<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>)

- Za formiranje dovoljno visokog sadržaja OH radikala u rastvoru neophodno je da koncentracija H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bude visoka.
- Najčešći UV izvor je Hg lampa pri niskom pritisku (sa emisionim maksimumom na 254 nm) - **maksimum apsorbancije H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na oko 220 nm**
  - neophodno je primeniti visoku koncentraciju H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- Međutim, pri visokoj koncentraciji H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> može da deluje kao „skavendžer“ radikala:



↓  
Oksidacija manje efikasna

- Visoko-intenzivne UV lampe srednjeg pritiska.
- Visoko-intenzivne ksenon blic-lampe kod kojih se može podešiti izlazni spektar da se poklapa sa apsorpcionim karakteristikama H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



## $H_2O_2/UV$ proces se uspešno primenjuje za:

- destrukciju hlorfenola i drugih hlorovanih jedinjenja
- atrazina, simazina
- uklanjanje jakog mutagena MX i smanjivanje mutagenog potencijala
- smanjenje sadržaja DOC i UV absorbancije vode
- dezinfekciju vode
- Mnogi organski mikro polutanti
  - podležu reakciji direktne fotolize,
  - snažno reaguju sa *in-situ* formiranim hidroksi radikalima

Osnovna razlika između dezinfekcije UV zračenjem i  $H_2O_2/UV$  oksidacije je u primjenenoj dozi UV zračenja.

- $H_2O_2/UV: 500\text{--}750\text{ }mJ/cm^2$ ,
- $UV\text{ dezinfekcija}: 20\text{--}70\text{ }mJ/cm^2$

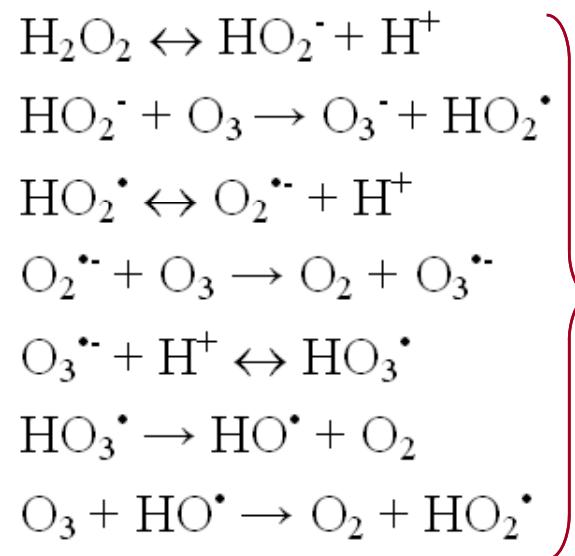
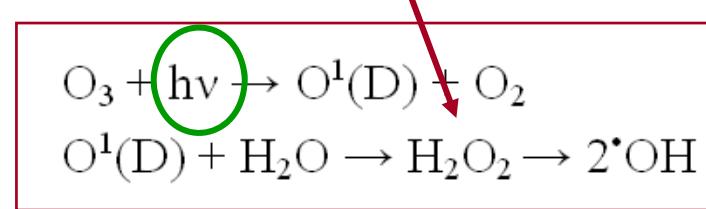
Visok nivo formiranih degradacionih / oksidacionih nusprodukata (visoke biodegradabilnosti)

**Zadovoljavajuća kontrola sadržaja formiranih nusprodukata?**



## Ozon / UV zračenje ( $O_3$ / UV)

- Princip: Voda prethodno zasićena ozonom izlaže se UV zračenju (254 nm).
- U reakciji, kao intermedijer, nastaje  $H_2O_2$  koji se zatim razlaže do OH radikala:

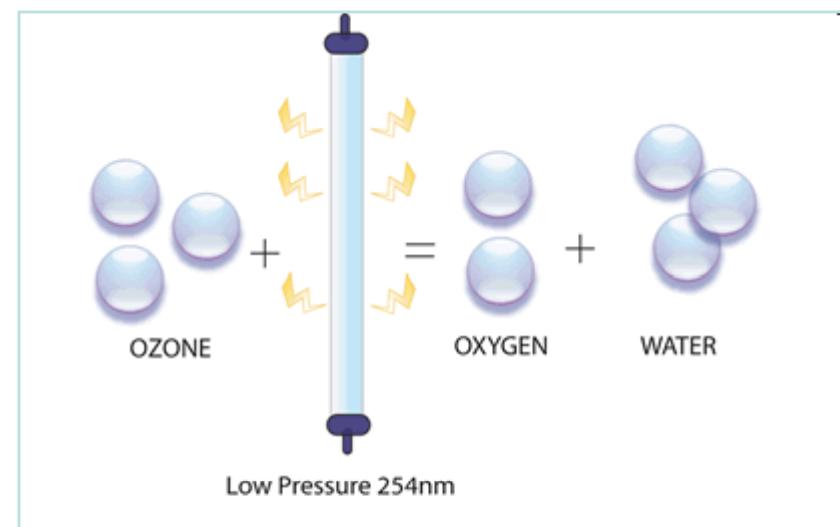


Lančana  
reakcija  
dekompozicije  
ozona



UV lampe pod niskim pritiskom generišu preko 80% svoje UV energije na 254 nm.

- Fotoliza  $O_3$  skup način za proizvodnju  $H_2O_2$  koji bi dalje fotolizovao do OH radikala.
- Međutim
  - fotoliza samog  $H_2O_2$  (*najjednostavniji metod za proizvodnju OH radikala*)
  - *izuzetno mala moć apsorpcije UV zračenja na 254 nm od strane ovih molekula ograničava proizvodnju  $\cdot OH$  u rastvoru.*
  - *u praksi se za fotolizu ozona primenjuju UV lampe manje jačine, u odnosu na lampe koje se primenjuju za fotolizu  $H_2O_2$ .*





## Neki značajniji faktori koji utiču na efikasnost $O_3$ /UV procesa

Faktor	Komentar
Doza ozona	Povećanjem doze ozona raste i stepen degradacije organskih polutanata.
Temperatura	Tokom $O_3$ /UV procesa tokom vremena dolazi do povećanja temperature medijuma. Povećava kinetičku konstantu brzine za hemijsku reakciju, ali u isto vreme smanjuje rastvorljivost ozona i time smanjuje njegovu dostupnost za formiranje hidroksil radikala. Ovo se može izbeći primenom odgovarajućeg programa hlađenja reakcione smeše.
pH vrednost	Tokom istraživanja mogućnosti degradacije dinitrotoluena, Beltran i sar. (1998) su ispitali efikasnost $O_3$ /UV procesa pri različitim pH vrednostima (pH 2-12). Pri tome su utvrdili da se 100% uklanjanja ove komponente postiže na pH 7, dok je pri pH 2 ono iznosilo 84%. Smanjenje stepena degradacije dinitrotoluena na pH 12 ovi autori su objasnili manjim stepenom formiranja hidroksil radikala i slabijom rastvorljivosti ozona pri datim uslovima.
Prisustvo „skavendžera“ radikala	Do inhibicije procesa oksidacije organskih komponenti primenom $O_3$ /UV sistema dolazi samo u slučaju prisustva veće koncentracije karbonatnih jona u rastvoru ( $> 50 \text{ mmol/l}$ ), što je značajno više u odnosu na koncentraciju u kojoj se ovi joni obično nalaze u prirodnim vodama. Međutim, uticaj drugih „skavendžera“ radikala (kao što su huminske kiseline, t-butanol, bikarbonatni) na efikasnost $O_3$ /UV procesa mora se tek ispitati za mnoga jedinjenja.



## O<sub>3</sub>/UV proces je veoma efikasan za:

Proces ima dobar potencijal za tretman vode sa nižim vrednostima TOC, pri niskom alkalitetu, nižoj pH vrednosti, maloj mutnoći i bez prisustva bromida

Bromati

- potpunu mineralizaciju organskih jedinjenja malih molekulske masa (npr. glioksal, glioksalne kiseline, oksalne kiseline i mravlje kiseline).
- za uklanjanje komponenti koje vodi daju miris i drastično utiču na njen organoleptički kvalitet (geosmin, 2-metilizoborneol).
- oksidaciju prirodnih organskih materija i smanjenje potencijala formiranja trihalometana (redukcija PFH za 80%) i halosirćetnih kiselina (redukcija PFHAA za 70%).



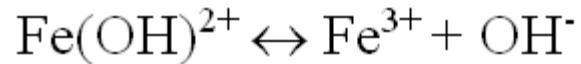
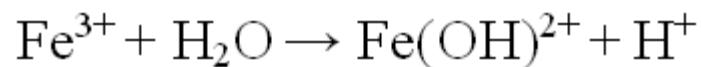
## Ozon/vodonik peroksid/UV zračenje ( $O_3$ / $H_2O_2$ / UV)

- Dodatak  $H_2O_2$  u  $O_3$ /UV proces ubrzava dekompoziciju ozona → porast brzine formiranja OH radikala.
- Ekonomski je isplativija primena  $O_3/H_2O_2/UV$  procesa samo za tretman vode koja sadrži polutante koji slabo apsorbuju UV zračenje
  - **u suprotnom preporuka je  $O_3/H_2O_2$  proces.**
- $O_3/H_2O_2/UV$  proces ima najznačajniju primenu u tretmanu:
  - *otpadnih voda i efluenata,*
  - *podzemne vode kontaminirane organskim mikro polutantima (benzen, aceton, dihloreten, tetrahloreten i dr.)*

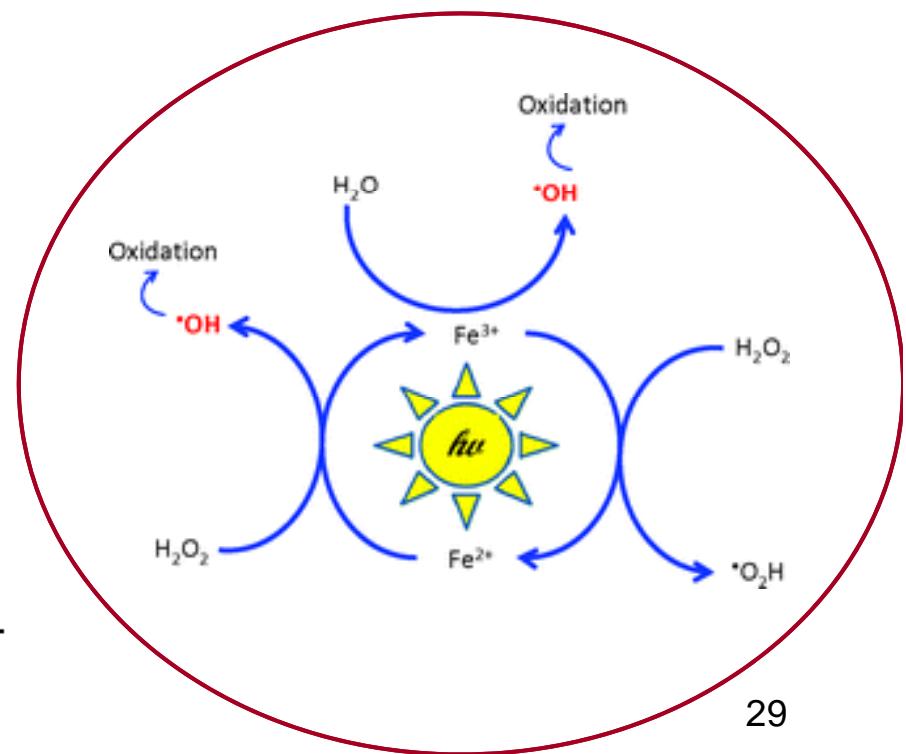
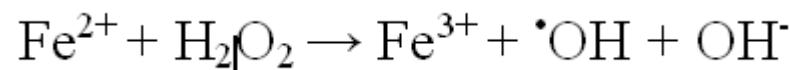
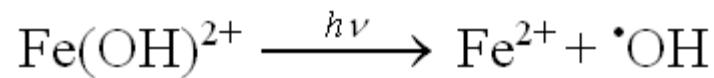


## Foto-Fenton procesi

- Brzina degradacije organskih polutanata sa Fenton/Fenton-„like“ reagensima se može povećati UV-VIS iradijacijom.
- Pri pH=3 dolazi do formiranja kompleksa  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ :



- UV zračenje ( $\lambda > 300$  nm) – fotoliza kompleksa i regeneracije  $\text{Fe}^{2+}$  i OH radikala:



Povećanje efikasnosti Fenton/Fenton-sličnih sistema UV/VIS iradijacijom zavisi od:

- *foto-redukcije jona gvožđa*: iradijacija jona gvožđa (i/ili gvožđe-hidroksida) produkuje  $\text{Fe}^{2+}$  koji dalje reaguje sa  $\text{H}_2\text{O}_2$  generišući drugi OH radikal i  $\text{Fe}^{3+}$ , i ciklus se nastavlja;
- *efikasnog iskorišćavanje kvanta svetlosti*: apsorpcioni spektar  $\text{H}_2\text{O}_2$  se ne pruža niže od 300 nm i vodonik peroksida ima nizak koeficijent ekstinkcije na talasnim dužinama nižim od 250 nm.

Efektivnost Foto-Fentona:

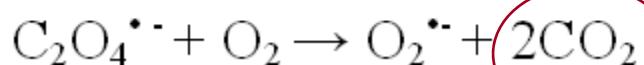
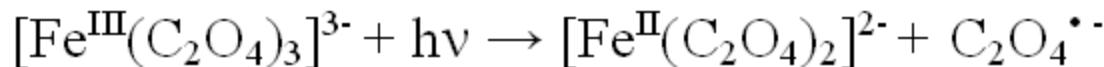
- *organski polutanti (herbicidi, pesticidi, hlorfenoli) mogu se u potpunosti mineralizovati.*
- *sadržaj POM se brzo smanjuje (89% DOC i 94%  $\text{UV}_{254}$ ).*



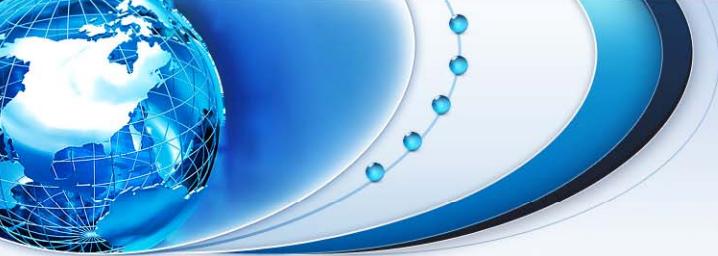


## Modifikacija foto-Fentona : UV / Fe(III)-oksalat / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> proces

- Primena **feri-oksalata** kao fotoaktivnog katalizatora:



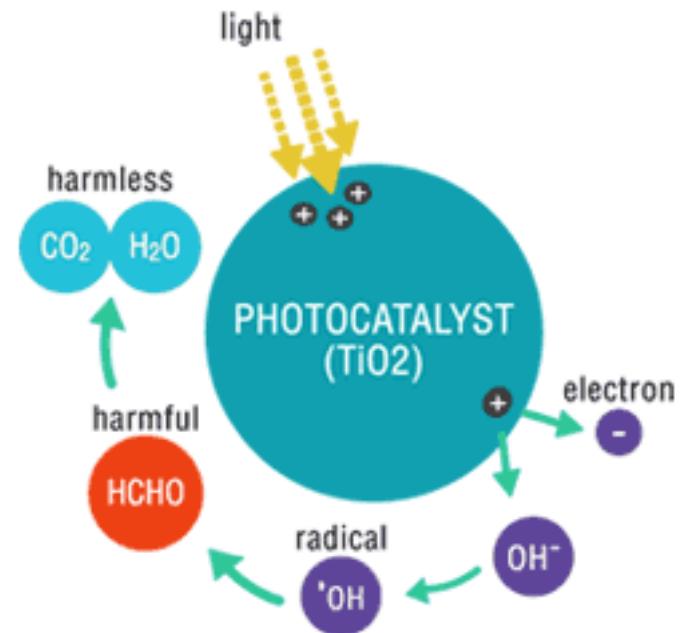
- Prednosti ovog procesa:
  - *feri-oksalat apsorbuje zračenje u širokom spektru talasnih dužina (200-400 nm), čime se efikasnije koristi UV zračenje*
  - *visoku efikasnost oksidacije organskih polutanata.*



## Fotokatalitička oksidacija

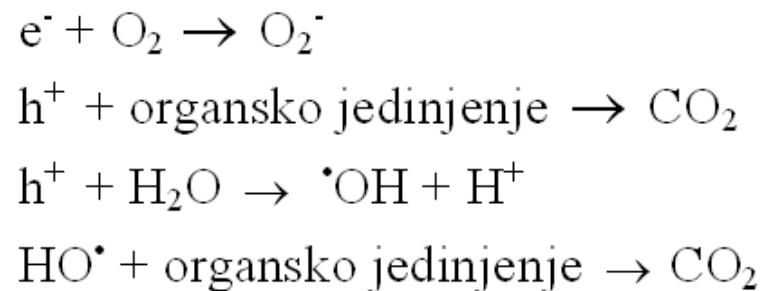
- Osnova heterogenih fotokatalitičkih reakcija je foto ekscitacija čvrstog poluprovodnika usled apsorpcije elektromagnetske radijacije (najčešće u bliskoj UV oblasti).
- Poluprovodnici se koriste u fotokatalizi zbog pogodne kombinacije elektronske strukture, karakteristika apsorpcije zračenja, karakteristika transporta nanelektrisanja i trajanja eksitovanog stanja.
- $\text{TiO}_2$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  i dr.
- Fotoaktivacija  $\text{TiO}_2$  zahteva radijaciju talasnih dužina manjih ili jednakim **384 nm**, sa apsorpcionim maksimumom na oko **340 nm**.
- Javlja u tri kristalne forme *anataze*, *rutil* i *brukit* koje se značajno razlikuju u fotokatalitičkoj aktivnosti.
- Najbolji:  $\text{TiO}_2$  *Degussa P25* sadrži 75% anataze i 25% rutil-oblika.

- Ozračivanjem čestica  $\text{TiO}_2$  (energijom koja je  $\geq$  od energije energetskog procepa), dolazi do prelaska elektrona ( $e^-$ ) iz valentne zone u provodnu zonu.
- U valentnoj zoni se formira pozitivna šupljina ( $h^+$ ) odnosno, dolazi do nastanka parova elektron-šupljina ( $e^-h^+$ ) - početna faza u procesu fotokatalize:



- Nastali parovi  $e^-h^+$  unutar čestice poluprovodnika mogu da se razdvoje, difunduju na površinu poluprovodnika i na taj način učestvuju u reakcijama oksidacije i redukcije organskih i neorganskih jedinjenja.

- **Šupljine** - oksiduju polutante direktno ili pak oksiduju vodu formirajući HO radikale
- **Elektroni** - redukuju kiseonik adsorbovan na poluprovodniku ( $\text{TiO}_2$ ).



Najznačajniji faktori za uspešan fotokatalitički sistem su:

- *izbor odgovarajućeg poluprovodničkog materijala*
- *izbor izvora svetlosti*
- *konfiguracija reaktora*
- *promena pH vrednosti,*
- *priroda i količina polutanata prisutnih u vodi,*
- *prisustvo „skavendžera“ radikala.*

**Fotokatalitičkom  
oksidacijom se  
praktično sve  
toksične  
supstance mogu  
uspešno  
degradirati.**

- **Oksidacija organskih komponenti**
  - Halogenovani ugljovodonici primenom  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  - primena u tretmanu vode za piće za uklanjanje DBP hlorisanja.
  - Aromatični molekuli se kvantitativno oksiduju.
  - Hlorovani fenoli, bifenoli, pa čak i dioksini se kompletno oksiduju, pri čemu kao krajnji proizvodi nastaju  $\text{CO}_2$  i  $\text{HCl}$ .
- **Oksidacija neorganskih vrsta:**  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{CN}^-$ , uklanjanje bromata (do ppb nivoa)

- **$\text{TiO}_2/\text{UV}$  fotokatalitička oksidacija:**
  - predtretman procesu mikrofiltracije (MF) i ultrafiltracije (UF), u cilju smanjenja sadržaja POM u vodi.
  - fotodezinfekcija rezistentnih bakterija ili algi u vodi.



## Još neki AOPs

- **Elektrohemijska oksidacija**
- **Sonochemijski i sonofotokatalitički procesi**
- **Vlažna oksidacija vazduhom**
- **Mikrotalasi**

Mogućnost zagrevanja na molekulskom nivou, što rezultuje homogenim i brzim termalnim reakcijama. Za sada mikrotalasi uglavnom nalaze svoju primenu u obradi otpadnih voda, ali se intenzivno ispituje i mogućnost njihove primene za dezinfekciju vode za piće u kombinaciji sa UV zračenjem.

Elektrohemijska oksidacija na anodi (grafit, Pt, TiO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> i dr.), u prisustvu odgovarajućeg elektrolita (obično NaCl) – za uklanjanje različitih organskih kontaminanata iz vode, uključujući i farmaceutske proizvode.

*Sonoliza* - primena US talasa u cilju generisanja hidroksil radikala u vodenom sistemu.

*Sonokataliza* - primena fotokatalizatora (npr. TiO<sub>2</sub>) u prisustvu US talasa.

*Sonofotoliza* - simultana primena US talasa i UV zračenja.

*Sonofotokataliza* - primena fotokatalizatora (npr. TiO<sub>2</sub>) u prisustvu US talasa i UV zračenja.

Oksidacija organskih i neorganskih jedinjenja u vodenom rastvoru posredstvom kiseonika ili vazduha pri povišenim temperaturama (100-372°C) i pritiscima. Uspešno se primenjuje za tretman otpadnih tokova. U tretmanu vode za piće još uvek nema primenu.



## **AOPs - poređenje i modeliranje**

- Odabir odgovarajućeg oksidacionog sistema:
  - detaljna ispitivanja različitih AOPs pri različitim uslovima i
  - uporediti njihovu efikasnost, uzimajući u obzir i tehno-ekonomski aspekt pripreme vode za piće.
- Matematički modeli - simuliranje tretmana određene komponente odabranim AOP

- ***Neophodno je njihovo dalje ispitivanje sa ciljem:***
    - *boljeg razumevanja mehanizama reakcija pojedinih AOPs,*
    - *određivanja efikasnosti odabranog procesa pod određenim uslovima za specifičan kvalitet ispitivane vode,*
    - *realne procene troškova,*
    - *određivanja nusproizvoda oksidacije sa AOPs i njihove toksičnosti i*
    - *određivanja pouzdanosti odabranog AOPs.*



HVALA NA PAŽNJI !