

Uticaj parametara procesa UV zračenje/vodonik-peroksid na dekolizaciju antrahinonske tekstilne boje*

Miljana D. Radović, Jelena Z. Mitrović, Danijela V. Bojić, Miloš M. Kostić, Radomir B. Ljupković, Tatjana D. Anđelković, Aleksandar Lj. Bojić

Univerzitet u Nišu, Prirodno–matematički fakultet, Departman za hemiju, Niš, Srbija

Izvod

U ovom radu je ispitivana fotodegradacija antrahinonske tekstilne boje (Reactive Blue 19) u funkciji inicijalnog pH, koncentracije boje i koncentracije vodonik-peroksida, primenom UV zračenja u prisustvu H₂O₂. Tretman je vršen u UV reaktoru sa živinim lampama niskog pritiska čiji je maksimum energije zračenja na talasnoj dužini 254 nm. Sa povećanjem inicijalnog pH dolazi do povećanja efikasnosti procesa razgradnje boje. Pokazalo se da sa porastom koncentracije boje dolazi do smanjenja efikasnosti razgradnje. Najveća brzina procesa razgradnje postignuta je pri inicijalnoj koncentraciji peroksida od oko 30 mmol dm⁻³. Fotodegradacija boje praćena je UV/vis spektrofotometrijski.

Ključne reči: UV/H₂O₂ proces, Reactive Blue 19, fotodegradacija.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Jedan od najvažnijih zagađivača životne sredine bojama su otpadne vode tekstilne industrije. Ove otpadne vode sadrže različite tipove sintetskih boja, koje u prirodnim uslovima mogu dati proizvode razgradnje od kojih su mnogi toksični i imaju mutageno ili kancerogeno dejstvo [1,2]. Za razliku od drugih vrsta boja koje su slabo rastvorne ili se uopšte ne rastvaraju u vodi (redukcione, sumporne i disperzne), reaktivne boje su dobro rastvorne. Njihove reaktivne grupe se kovalentnim vezama vezuju za tekstilna vlakna, zbog čega su obojena vlakna otporna na svetlost, pranje i habanje. Zbog toga se ove boje široko primenjuju u procesu bojenja tekstila. Pored toga, sam proces bojenja reaktivnim bojama je jednostavan [3]. Međutim, reaktivne boje mogu reagovati i sa OH⁻ iz vode, što dovodi do njihove hidrolize [4]. Posledica toga je da se boja više ne može vezati za vlakno. Nađeno je da se od 1 do 15% boje izgubi tokom procesa bojenja i ta količina odlazi putem otpadne vode u životnu sredinu [5]. Reactive Blue 19 (RB 19) spada u ovu grupu boja veoma otpornih na hemijsku oksidaciju zbog stabilizacije njene aromatične antrahinonske strukture rezonancom [6].

Danas se za uklanjanje različitih zagađivača iz vode, pored ostalih postupaka, uspešno primenjuju unapređeni oksidacioni procesi (*Advanced Oxidation Processes* – AOPs). Dosadašnja istraživanja pokazuju da se RB 19 može ukloniti ozonom [7–9], kombinacijom ozona sa ultrazvukom [10] ili elektrohemijom degradacijom [11,12] iz prirodnih voda ili otpadnih voda tekstilne in-

dustrije. Titan(IV)-dioksid (TiO₂) i katalizatori na bazi TiO₂ su korišćeni za fotodegradaciju RB 19 [13,14]. Jedan od primera homogenog unapređenog oksidacionog procesa je UV/H₂O₂ proces u kome se stvaraju slobodni hidroksilni radikali •OH fotolizom peroksida [3–5,15,16]. Hidroksilni radikali su kratko žive i visoko reaktivne hemijske vrste koje neselektivno reaguju sa organskom materijom prisutnom u vodi. Mehanizam delovanja hidroksilnih radikala na organske supstance se sastoji iz više različitih procesa: eliminacija vodonika, elektrofilno vezivanje i transfer elektrona [5,17].

U ovom radu ispitivan je uticaj: vremena, inicijalnog pH, inicijalne koncentracije boje i koncentracije H₂O₂ na efikasnost razgradnje RB 19 UV/H₂O₂ procesom.

EKSPERIMENTALNI DEO

Reagensi

Boja RB 19 je nabavljena od proizvođača Sigma-Aldrich (Nemačka) i korišćena je bez dodatnog prečišćavanja. Pripada grupi reaktivnih boja iz klase antrahinona. Njena hemijska struktura predstavljena je na slici 1, a neke od osnovnih karakteristika prikazane su u tabeli 1 [18]. H₂O₂ (30%), KMnO₄, NaOH i HCl su bili p.a. čistoće i nabavljeni su od proizvođača Merck (Nemačka).

UV reaktor

UV tretman je vršen u UV reaktoru radioničke izrade [19]. Izvor UV zračenja su bile živine lampe niskog pritiska, snage 28 W, sa maksimumom zračenja na 254 nm, proizvođača Philips-Holandija. Deset UV lampi postavljeno je paralelno u reflektoru na gornjoj strani reaktora. Sistem za hlađenje odvodi toplotu izvan reaktora kako bi se sprečilo pregrevanje lampi. Unutrašnjost UV reaktora obložena je sjajnim limom od nerđajućeg čelika zbog refleksije svetlosti. Reaktor omogućava ne-

Preписка: M. Radović, Departman za hemiju, Prirodno–matematički fakultet, Višegradska 33, Niš, Srbija.

E-pošta: mimaradovic@gmail.com

Rad primljen: 8. novembar, 2011

Rad prihvaćen: 28. decembar, 2011

*Deo rezultata iz ovog rada saopšten je na skupu: "49. savetovanje Srpskog hemijskog društva", 13–14. maj 2011, Kragujevac.

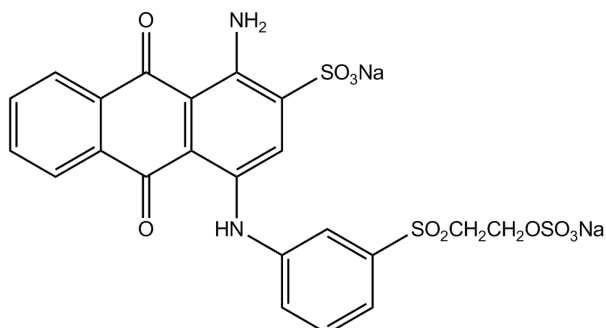
NAUČNI RAD

UDK 677.016.8:543.42

Hem. Ind. 66 (4) 479–486 (2012)

doi: 10.2298/HEMIND111108112R

zavisno uključivanje 2, 4, 6, 8 ili 10 lampi, čime se menja intenzitet zračenja od 730 do 1950 $\mu\text{W cm}^{-2}$. Lampe su se nalazile na rastojanju 22 cm od površine uzorka u petrijevoj šolji.



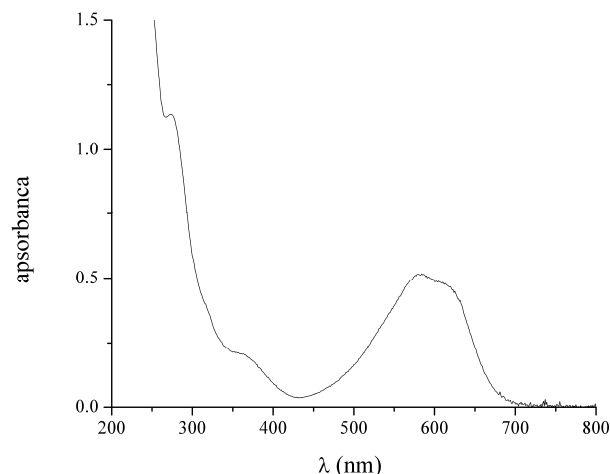
Slika 1. Strukturna formula boje Reactive Blue 19.
Figure 1. The chemical structure of dye Reactive Blue 19.

UV/H₂O₂ tretman

Napravljen je osnovni rastvor boje rastvaranjem 1,00 g boje u 1000 cm^{-3} demineralizovane vode. Radni rastvori pravljani su sveži, svakog dana neposredno pre tretmana, razblaživanjem osnovnog rastvora boje demineralizovanom vodom do određene koncentracije uz dodavanje H₂O₂. pH rastvora podešavan je dodatkom NaOH ili HCl (0.1/0,01 mol dm^{-3}) uz pH-metar (Senslon5, HACH, USA). U svim eksperimentima radni rastvori tretirani su u UV reaktoru. U toku tretmana rastvori su konstantno mešani magnetnom mešalicom (Are, Velp Scientifica, Italija) i temperatura je održavana na 25±0,5 °C termostatom. U određenim vremenskim intervalima uzimano je po 4 cm^3 uzorka kome su mereni pH i koncentracija boje. Promena koncentracije boje praćena je na UV/Vis spektrofotometru Varian Cary 50 (Varian, Australija), merenjem apsorbance na 592 nm.

REZULTATI I DISKUSIJA

Boja RB 19 izabrana je kao predstavnik reaktivnih boja iz klase antrahinona, koje karakteriše visoka hemijska stabilnost i rezistentnost na brojne hemijske i fizičke uticaje koji deluju u životnoj sredini gde se ove boje mogu naći kao zagađivači. Apsorpcioni UV/vis spektar RB 19 je predstavljen na slici 2. Maksimum apsorpcije ove boje je u vidljivoj oblasti na talasnoj dužini 592 nm i potiče od $n \rightarrow \pi^*$ prelaza u hromofori. Apsorpcione trake na talasnim dužinama između 200 i 300 nm karakteristične su za $\pi \rightarrow \pi^*$ prelaze u konjugovanim aromatičnim jezgrima RB 19.



Slika 2. UV/Vis spektar boje Reactive Blue 19.
Figure 2. UV/Vis Spectra of dye Reactive Blue 19.

Na početku su izvršeni preliminarni eksperimenti radi ispitivanja uticaja pojedinih faktora procesa: uticaj UV zračenja, uticaj H₂O₂ bez svetlosti i uticaj UV zračenja u prisustvu H₂O₂. Rastvor boje RB 19, početne koncentracije 50,0 mg dm^{-3} , pH 7,0, bio je izložen UV zračenju intenziteta 1950 $\mu\text{W cm}^{-2}$ u periodu od 180 min. Inicijalna pH vrednost rastvora RB 19 je podešena na 7, bez puferisanja. Rezultati pokazuju da UV zračenje ima veoma mali uticaj na razgradnju RB 19, pri čemu je nakon 180 min koncentracija boje snižena za svega 4% (slika 3a). Uzorak boje istog sastava tretiran u prisustvu H₂O₂ koncentracije 25 mmol dm^{-3} , bez UV zračenja (u mraku), pokazuje da nema merljivog uticaja H₂O₂ u ispitivanom periodu. Uzorak RB 19 koji je bio izložen UV zračenju intenziteta 1950 $\mu\text{W cm}^{-2}$ u prisustvu H₂O₂ koncentracije 25 mmol dm^{-3} podleže intenzivnoj razgradnji. U periodu od oko 15 minuta dolazi do potpunog obezbojavanja uzorka. Pored dekolozacije boje i smanjenja intenziteta pika na 592 nm, postoji i smanjenje intenziteta pikova u UV oblasti što ukazuje i na razgradnju aromatične strukture molekula (slika 3b).

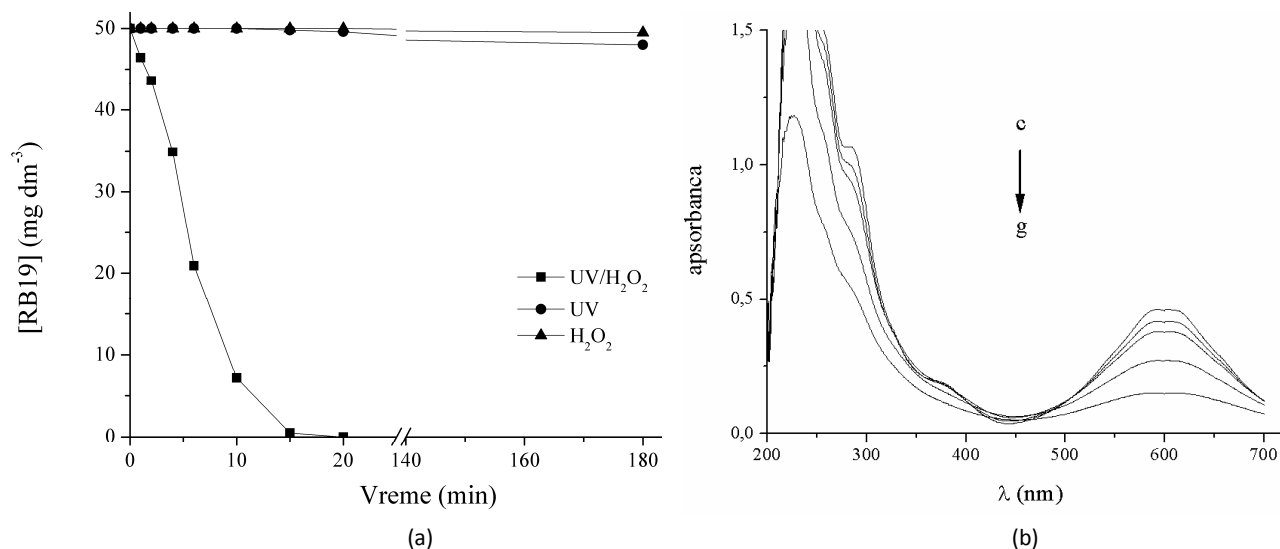
Razgradnja RB 19 se vrši pod uticajem $\cdot\text{OH}$ radikala, koji se u UV/H₂O₂ procesu generišu direktnom fotolizom vodonik-peroksida kako je prikazano jednačinom (1) [3,5,15].



Hidroksilni radikal je snažno oksidaciono sredstvo, sa oksidacionim potencijalom 2,8 V, koji deluje neselektivno na molekul boje inicirajući višestepenu degradaciju [1,10,16,20]:

Tabela 1. Neka svojstva boje RB 19
Table 1. Some properties of dye RB 19

Molekulska formula	Molarna masa, g mol^{-1}	λ_{max} / nm	CAS broj	C.I. broj	IC_{50} / mg L^{-1}
C ₂₂ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₁₁ S ₃	626,55	592 nm	2580-78-1	61200	55

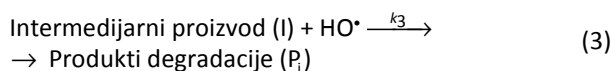


Slika 3. a) Uticaj UV zračenja, H₂O₂ i UV/H₂O₂ procesa na razgradnju boje RB19. [RB19]₀ = 50 mg dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 25 mmol dm⁻³, pH 7,0, T = 25 ± 0,5 °C, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻²; b) UV/Vis spektar fotodegradacije boje Reactive Blue 19: c) 0, d) 1, e) 2, f) 4 i g) 6 min.

Figure 3. a) Effect of UV light, H₂O₂ and UV/H₂O₂ process on degradation of RB19. [RB19]₀ = 50 mg dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 25 mmol dm⁻³, initial pH 7, UV radiation intensity 1950 μW cm⁻², temperature 25 ± 0.5 °C; b) UV/Vis spectra of photodegradation of dye Reactive Blue 19: c) 0, d) 1, e) 2, f) 4 i g) 6 min.



Nastali intermedijarni proizvodi degradacije takođe pokazuju visoku reaktivnost prema hidroksilnim radikalima:



U skladu sa jednačinom (2) brzina degradacije RB 19 se može izraziti sledećom jednačinom:

$$-\frac{dc_b}{dt} = k_2 c_{\text{OH}} c_b \quad (4)$$

gde je c_b inicijalna koncentracija boje, c_{OH} koncentracija hidroksil radikala, k_2 konstanta brzine drugog reda i t reakciono vreme.

U literaturi se mogu sresti mnogi modeli koji opisuju kinetiku navedenih reakcija, koji su uglavnom zasnovani na procesima u stacionarnim uslovima [17,21,22]. Koncentracija hidroksil radikala, koju je nemoguće izmeriti, na ovaj način je dovedena u korelaciju sa koncentracijom vodonik-peroksida.

Prethodno navedena aproksimacija zasnovana je na pretpostavci da je brzina formiranja $^\bullet\text{OH}$ jednaka brzini njihovog utroška [16]. U slučaju razgradnje RB 19 moglo bi se reći da je brzina formiranja $^\bullet\text{OH}$ jednaka zbiru brzine njihove reakcije sa molekulom boje i brzine njihove reakcije sa formiranim intermedijarnim proizvodom:

$$k_1 c_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_2 c_{\text{OH}} c_b + k_3 c_1 c_{\text{OH}} \quad (5)$$

Iz ove jednačine proizilazi da je koncentracija $^\bullet\text{OH}$ radikala jednaka:

$$c_{\text{OH}} = \frac{k_1 c_{\text{H}_2\text{O}_2}}{k_2 c_b + k_3 c_1} \quad (6)$$

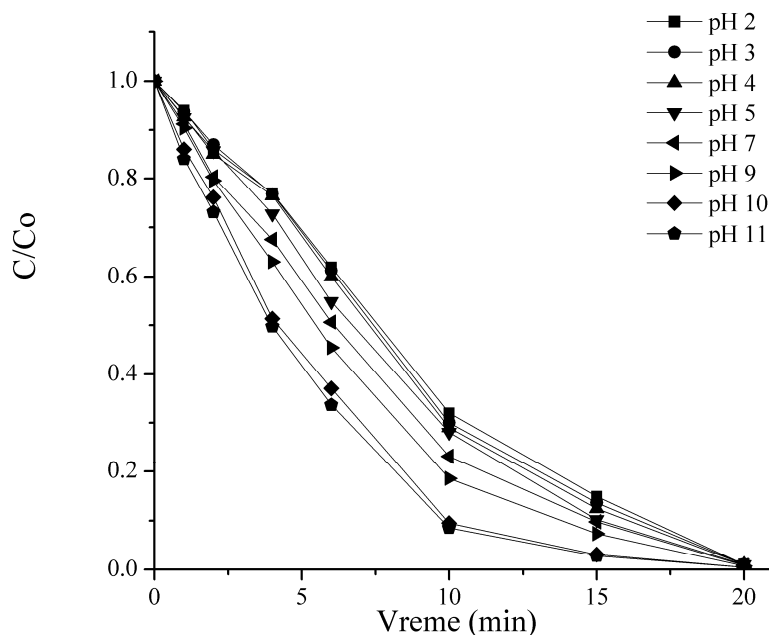
Ukoliko se pretpostavi da je reaktivnost $^\bullet\text{OH}$ radikala sa različitim organskim molekulima prisutnim u radnom rastvoru približno istog reda veličine i ako je vodonik-peroksid dodat u velikom višku, tako da je promena njegove koncentracije bez značaja, integracijom dolazimo do sledeće logaritamске zavisnosti:

$$\ln(c_t/c_0) = -kt \quad (7)$$

gde je c_t koncentracija boje nakon vremena t , c_0 inicijalna koncentracija boje, k (min⁻¹) konstanta brzine pseudo-prvog reda. Konstanta brzine razgradnje RB 19 (k) izračunata je iz semi-logaritamskog grafika $\ln(c_t/c_0)$ prema vremenu, pomoću linearnog regresionog modela. U svim eksperimentalnim rezultatima vrednosti kvadrata linearnog korelacionog koeficijenta, R^2 bile su veće od 0,98, što potvrđuje pretpostavljeni kinetički model.

Uticaj pH

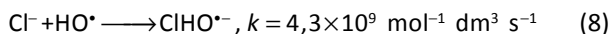
pH rastvora je važan parametar za efikasnost razgradnje tekstilnih boja UV/H₂O₂ procesom, zato što otpadne vode iz tekstilnih industrija mogu imati različite pH vrednosti. Zavisnost brzine razgradnje boje RB 19 UV/H₂O₂ procesom u funkciji pH, ispitivana je pri pH vrednostima 2, 3, 4, 5, 7, 9, 10 i 11 u toku 20 min tretmana u UV reaktoru pri inicijalnoj koncentraciji boje 50,0 mg dm⁻³ i koncentraciji H₂O₂ 25 mmol dm⁻³. Rezultati prikazani na slici 4 pokazuju da brzina procesa razgradnje RB 19 raste sa porastom pH od 2 do 11. Vrednosti konstanti brzine pseudo-prvog reda i korelacioni koeficijenti su dati u tabeli 2. U kiseljoj sredini, nakon



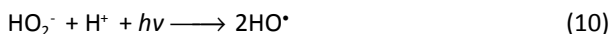
Slika 4. Uticaj pH na razgradnju boje RB19 UV/H₂O₂ procesom. [RB19]₀ = 50 mg dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 25 mmol dm⁻³, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25±0,5 °C.

Figure 4. Effect of pH on the degradation of RB19 by UV/H₂O₂ process. [RB19]₀ = 50 mg dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 25 mmol dm⁻³, UV radiation intensity 1950 μW cm⁻², temperature 25±0.5 °C.

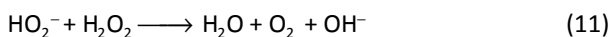
zakišeljavanja rastvora pomoću HCl (uzorci sa inicijalnim pH 2–5) raste koncentracija konjugovane baze Cl⁻. Ovaj anjon može da reaguje sa •OH pri čemu nastaju neorganski radikal anjoni ClOH⁻ prema jednačini (8) [16,23]. Ovi neorganski radikal anjoni su manje reaktivni od •OH radikala, pa se pretpostavlja da ne igraju značajnu ulogu u razgradnji RB 19:



Sa daljim porastom pH do 11 postoji kontinualni porast efikasnosti procesa razgradnje boje (slika 3). Pretpostavlja se da pri povećanju pH rastvora raste koncentracija HO₂⁻ konjugovane baze peroksida [16,24]. HO₂⁻ intenzivnije apsorbuje zračenje od peroksida na 254 nm što bi trebalo da dovede do povećanja koncentracije •OH radikala (10) [16,17,25]:



Međutim, HO₂⁻ reaguje i sa nedisosovanim molekulom vodonik-peroksida u skladu sa jednačinom (11) pri čemu se dobijaju molekularni kiseonik i voda umesto •OH radikala pod dejstvom UV zračenja [16,24]. Zbog toga je koncentracija •OH radikala prisutna u rastvoru u alkalnoj sredini niža od njegove koncentracije u neutralnoj sredini.



Na osnovu iznetih činjenica očekivalo bi se da brzina razgradnje RB 19 opada u alkalnoj sredini. Međutim, predstavljeni rezultati pokazuju da sa porastom pH dolazi do njenog povećanja, pa se pretpostavlja da pored uticaja OH⁻ na vodonik-peroksid postoji i uticaj na molekul boje, što će biti predmet daljih istraživanja.

Tabela 2. Konstanta brzine razgradnje boje RB 19 pseudo-prvog reda, k, u funkciji pH. [RB19]₀ = 50 mg, [H₂O₂]₀ = 25 mmol dm⁻³

Table 2. Pseudo-first order rate constants of RB 19 degradation, k, as a function of pH. [RB19]₀ = 50 mg dm⁻³, [H₂O₂]₀ = 25 mmol dm⁻³

pH	k / min ⁻¹	R ²
2	0,0777	0,9804
3	0,0797	0,9879
4	0,0816	0,9869
5	0,0977	0,9832
7	0,1113	0,9898
9	0,1305	0,9904
10	0,1684	0,9949
11	0,1816	0,9967

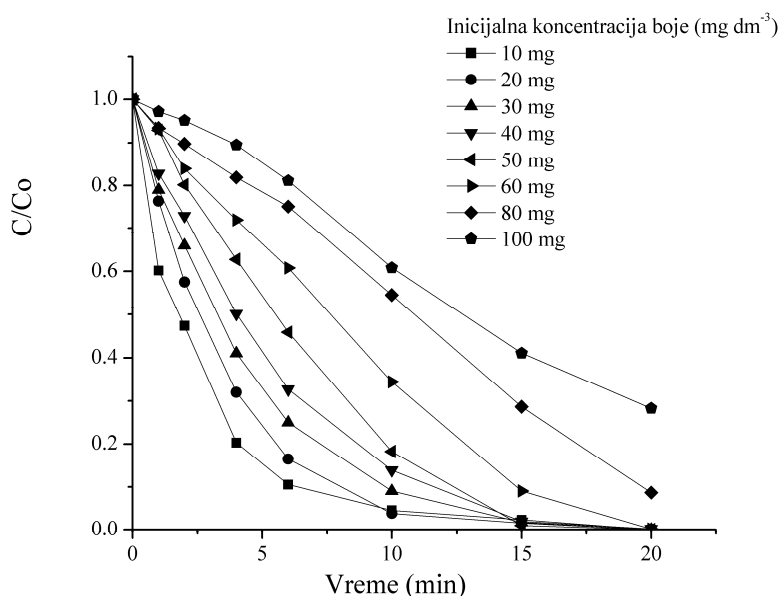
Uticaj inicijalne koncentracije boje

Uticaj inicijalne koncentracije boje na njenu razgradnju UV/H₂O₂ procesom ispitivan je u opsegu koncentracija od 10 do 100 mg dm⁻³, pri inicijalnoj koncentraciji H₂O₂ 25 mmol dm⁻³ na pH 7, u periodu od 20 min. Rezultati pokazuju da je proces razgradnje boje kod svih uzoraka najintenzivniji u toku prvih 10 min

tretmana (slika 5). Povećanjem koncentracije boje od 10 do 100 mg dm⁻³ vreme obezbojavanja raste od 6 do 30 min, dok se vrednost konstante pseudo-prvog reda, k , smanjuje od 0,312 do 0,048 min⁻¹ (slika 6). Pri visokim koncentracijama boje, veliki deo UV svetlosti apsorbuje sam molekul boje, zbog velikog molarnog apsorpcionog koeficijenta na talasnoj dužini 254 nm (slika 2). Posledica toga je smanjenje optičke propustljivosti rastvora za UV zračenje, što inhibira fotolizu vodonik-peroksida, pri čemu se smanjuje efektivna koncentracija [•]OH radikala [3,16,24,26,27].

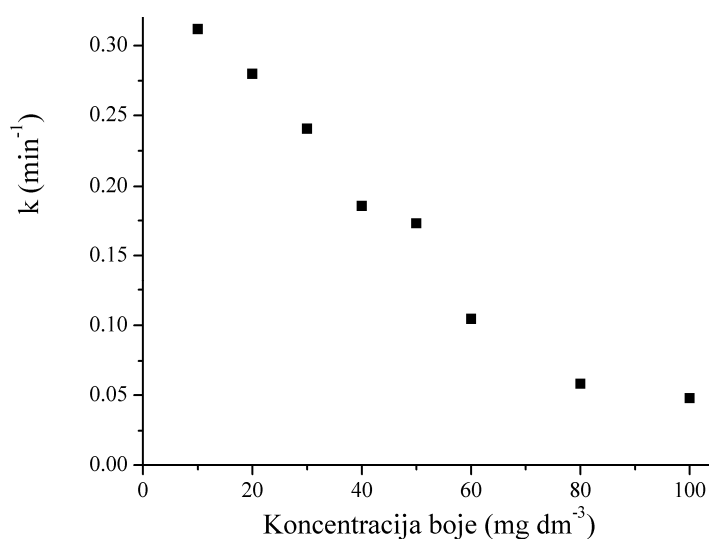
Uticaj koncentracije H₂O₂

Efikasnost dekolozacije RB 19 u funkciji inicijalne koncentracije vodonik-peroksida ispitana je u opsegu koncentracija H₂O₂ od 10 do 100 mmol dm⁻³. Promene konstanti brzine razgradnje boje, k , u zavisnosti od inicijalne koncentracije H₂O₂ prikazane su na slici 7. Sa grafika se može videti da vrednost k raste od 0,083 do 0,120 min⁻¹ sa povećanjem koncentracije H₂O₂ od 10 do 30 mmol dm⁻³ pri čemu su u svim eksperimentalnim rezultatima vrednosti kvadrata linearnog relativnog korelacionog koeficijenta, R^2 , veće od 0,98. Pri niskim



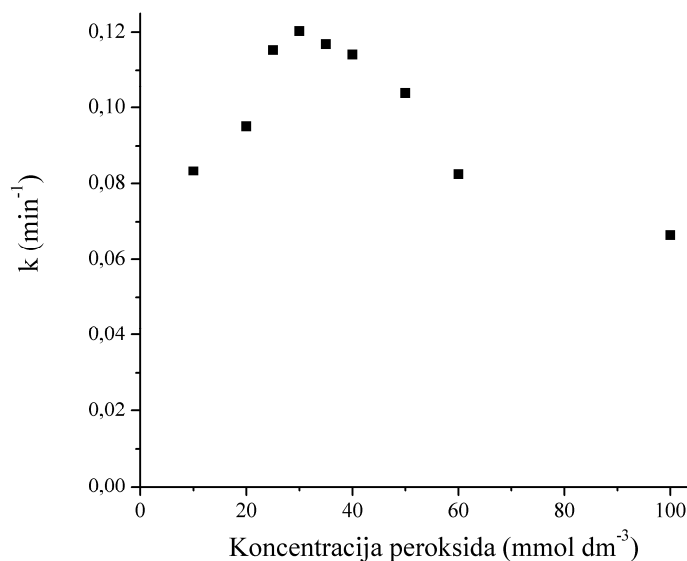
Slika 5. Uticaj inicijalne koncentracije boje RB19 na razgradnju boje UV/H₂O₂ procesom. [H₂O₂]₀ = 25 mmol dm⁻³, inicijalni pH 7, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25±0,5 °C.

Figure 5. Effect of initial dye concentration on degradation of RB19. [H₂O₂]₀ = 25 mmol dm⁻³, initial pH 7, UV radiation intensity 1950 μW cm⁻², temperature 25±0.5 °C.



Slika 6. Uticaj inicijalne koncentracije boje RB19 na brzinu razgradnje UV/H₂O₂ procesom. [H₂O₂]₀ = 25 mmol dm⁻³, inicijalni pH 7, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25±0,5 °C.

Figure 6. Effect of initial dye concentration on the rate of degradation of RB19. [H₂O₂]₀ = 25 mmol dm⁻³, initial pH 7, UV radiation intensity 1950 μW cm⁻², temperature was 25±0.5 °C.

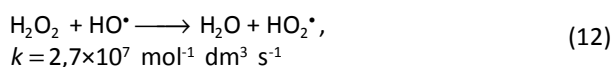


Slika 7. Uticaj inicijalne koncentracije vodonik-peroksida na razgradnju boje RB19 UV/H₂O₂ procesom. [RB19]₀ = 50 mg dm⁻³, intenzitet UV zračenja 1950 μW cm⁻², temperatura 25±0,5 °C.

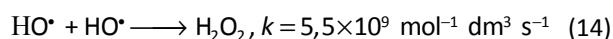
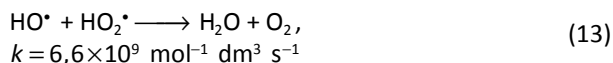
Figure 7. Effect of initial peroxide concentration on the rate of decolorization of RB19. [RB19]₀ = 50 mg dm⁻³, UV radiation intensity 1950 μW cm⁻², temperature 25±0.5 °C.

inicijalnim koncentracijama peroksida, srazmerno je niska koncentracija [•]OH, što rezultuje malom brzinom razgradnje boje. Sa povećanjem koncentracije H₂O₂ fotodisocijacijom se stvara sve više i više [•]OH, jednačina (1). Međutim, slobodni [•]OH, nastali fotolizom H₂O₂, mogu da reaguju sa molekulima boje, ali i sa viškom H₂O₂ koji se dodaje rastvoru. H₂O₂ deluje kao hvatač [•]OH i dolazi do inhibicije procesa razgradnje boje [3–5,16].

Sa daljim porastom inicijalne koncentracije peroksida brzina procesa dekolozacije se smanjuje, pri čemu vrednosti *k* opadaju od 0,120 do 0,066 min⁻¹ sa povećanjem koncentracije H₂O₂ od 30 do 100 mmol dm⁻³. Pri visokim koncentracijama H₂O₂, nastali [•]OH u većoj meri reaguju sa viškom peroksida dajući HO₂[•], u skladu sa jednačinom (12) [5,16]. Nađeno je da su HO₂[•] manje reaktivni od [•]OH, zbog čega opada brzina razgradnje boje [5].



Nastali [•]OH takođe mogu reagovati sa HO₂[•] pri čemu se stvaraju molekuli vode ili kiseonika, jednačina (13), ili dolazi do dimerizacije pri čemu nastaje H₂O₂, jednačina (14). Koncentracija [•]OH takođe opada [5]:



Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je optimalna koncentracija peroksida za razgradnju RB 19 oko 30 mmol dm⁻³.

ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitivan uticaj parametara UV/H₂O₂ procesa na razgradnju antrahinonske tekstilne boje (Reactive Blue 19) u vodi. Brzina razgradnje boje je velika pri čemu se dekolozacija postiže nakon manje od 15 min. Nađeno je da sa povećanjem pH rastvora linearno raste brzina dekolozacije boje, što je posledica uticaja pH sredine na efikasnost generisanja [•]OH radikala UV/H₂O₂ procesom, ali i na sam molekul boje. Povećanje inicijalne koncentracije boje utiče na smanjenje efikasnosti UV/H₂O₂ procesa. Rezultati uticaja inicijalne koncentracije peroksida na efikasnost UV/H₂O₂ procesa razgradnje RB 19 pokazuju da je optimalna koncentracija peroksida oko 30 mmol dm⁻³. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se UV/H₂O₂ proces može primeniti kao efikasan tretman za uklanjanje RB 19 iz otpadnih i prirodnih voda.

Zahvalnica

Autori rada se zahvaljuju na finansijskoj pomoći Ministarstvu za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u okviru projekta TR34008.

LITERATURA

- [1] M. Styliadi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Visible light induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl. Catal., B* **47** (2004) 189–201.
- [2] P.K. Malik, S.K. Sanyal, Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H₂O₂ process, *Sep. Purif. Technol.* **36** (2004) 167–175.

- [3] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV-H₂O₂ process, *Dyes Pigm.* **62** (2004) 269–275.
- [4] A. Rezaee, M.T. Ghaneian, S.J. Hashemian, G. Moussavi, A. Khavanin, G. Ghanizadeh, Decolorization of Reactive Blue 19 from Textile Wastewater by UV/H₂O₂ Process, *J. Appl. Sci.* **8** (2008) 1108–1112.
- [5] N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M.A. Behnajady, Photooxidative degradation of Acid Red 27 in tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products, *J. Hazard. Mater., B* **118** (2005) 155–160.
- [6] I.Y. Chang, I.K. Miller, Photostability of anthraquinone and azo dyes in N-ethylacetamide (nylon model), *J. Soc. Dyers Colour.* **102** (1986) 46–53.
- [7] A. Kunz, H. Mansilla, N. Duran, A degradation and toxicity study of three textile reactive dyes by ozone, *Environ. Technol.* **23** (2002) 911–918.
- [8] T.Y. Chen, C.M. Kao, A. Hong, C.E. Lin, S.H. Liang, Application of ozone on the decolorization of reactive dyes – Orange-13 and Blue-19, *Desalination* **249** (2009) 1238–1242.
- [9] J.M. Fanchiang, D.H. Tseng, Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation, *Chemosphere* **77** (2009) 214–221.
- [10] Z. He, L. Lin, S. Song, M. Xia, L. Xu, H. Ying, J. Chen, Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism, *Sep. Purif. Technol.* **62** (2008) 376–381.
- [11] T.H. Kim, C. Park, J. Lee, E.B. Shin, S. Kim, Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process–chemical coagulation–electrochemical oxidation), *Water Res.* **36** (2002) 3979–3988.
- [12] D. Rajkumar, B.J. Song, J.G. Kim, Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds, *Dyes Pigm.* **72** (2007) 1–7.
- [13] M. Saquib, M. Muneer, Semiconductor mediated photocatalysed degradation of an anthraquinone dye, Remazol Brilliant Blue R under sunlight and artificial light source, *Dyes Pigm.* **53** (2002) 237–249.
- [14] C. Lizama, J. Freer, J. Baeza, H. Mansilla, Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions, *Catal.Today* **76** (2002) 235–246.
- [15] A. Aleboyeh, H. Aleboyeh, Y. Moussa, “Critical” effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange, *Dyes Pigm.* **57** (2003) 67–75.
- [16] A. Aleboyeh, Y. Moussa, H. Aleboyeh, The effect of operational parameters on UV/H₂O₂ decolourisation of Acid Blue 74, *Dyes Pigm.* **66** (2005) 129–134.
- [17] O. Lergini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* **93** (1993) 671–698.
- [18] S. Song, J. Yao, Z. He, J. Qiu, J. Chen, Effect of operational parameters on the decolorization of C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozone-enhanced electrocoagulation, *J. Hazard. Mater.* **152** (2008) 204–210.
- [19] A.M. Veselinović, A.Lj. Bojić, M.M. Purenović, G.M. Nikolić, T.D. Andjelković, S.D. Dačić, D.V. Bojić, Ispitivanje uticaja parametara UV/H₂O₂ procesa na degradaciju huminskih kiselina, *Hem. Ind.* **64** (2010) 265–273.
- [20] N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M.A. Behnajady, Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C.I. Acid Red 27 (AR27), *Chemosphere* **56** (2004) 895–900.
- [21] A.M. El-Dein, J.A. Libra, U. Wiesmann, Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation, *Chemosphere* **52** (2003) 1069–1077.
- [22] X. Dong, W. Ding, X. Zhang, X. Liang, Mechanism and kinetics model of degradation of synthetic dyes by UV-Vis/H₂O₂/Ferrioxalate complexes, *Dyes Pigm.* **74** (2007) 470–476.
- [23] G.G. Jayson, B.J. Parsons, A.J. Swallow, Some simple, highly reactive, inorganic chlorine derivatives in aqueous solution, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **69** (1973) 1597–1607.
- [24] H. Ghodbane, O. Hamdaoui, Decolorization of anthraquinonic dye C.I. Acid Blue 25, in aqueous solution by direct UV irradiation, UV/H₂O₂ and UV/Fe(II) processes, *Chem. Eng. J.* **160** (2010) 226–231.
- [25] F.J. Beltran, M. Gonzalez, J.F. Gonzalez, Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide or UV radiation, *Water Res.* **31** (1997) 2405–2414.
- [26] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, M. Shokri, Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters, *Chemosphere* **55** (2004) 129–134.
- [27] C. Galindo, A. Kalt, UV – H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study, *Dyes Pigm.* **40** (1998) 27–35.

SUMMARY**EFFECTS OF OPERATIONAL PARAMETERS OF PROCESS UV RADIATION/HYDROGEN PEROXIDE ON DECOLORIZATION OF ANTHRAQUINONE TEXTILE DYE**

Miljana D. Radović, Jelena Z. Mitrović, Danijela V. Bojić, Miloš M. Kostić, Radomir B. Ljupković, Tatjana D. Anđelković, Aleksandar Lj. Bojić

University of Niš, Faculty of Sciences and Mathematics, Department of Chemistry, Niš, Serbia

(Scientific paper)

The photodegradation of textile dye Reactive Blue 19, an anionic anthraquinone dye of reactive class, was investigated using UV radiation in the presence of H₂O₂ in UV reactor with low-pressure mercury lamps, with maximum energy output at the wavelength 254 nm. The effects of experimental variables, namely initial pH, initial dye concentration and concentration of peroxide were studied. The change of concentration of RB19 was followed by UV/Vis spectrophotometric measurement of absorbance at 592 nm. The increase of the initial pH resulted in the efficiency increase of dye decolorization. The total decolorization was achieved in about 15 min. Results show that with the increase of dye concentration from 10 to 100 mg dm⁻³ the efficiency of process decreases. With the increase of the initial concentration of H₂O₂ from 10 to 30 mmol dm⁻³, the decolorization rate constant increased from 0.083 to 0.120 min⁻¹, with the decrease of process rate at the concentrations above. The highest decolorization rates were achieved at peroxide concentration of approx. 30 mmol dm⁻³, above which decolorization was inhibited by scavenging effect of peroxide. This study shows that UV/H₂O₂ process is promising treatment for dye RB 19 degradation in water and wastewater.

Keywords: UV/H₂O₂ Process • Reactive Blue 19 • Photodegradation