

Napredni oksidacijski procesi temeljeni na Fentonu u uklanjanju postojećih organskih onečišćivala

Paradinović, Valentina

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:947142>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-12-20**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Paradinović

Završni rad

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Valentina Paradinović

Predala je izrađen završni rad dana: 16. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Šime Ukić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Matija Cvetnić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Dragana Vuk, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Petar Kassal, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 19. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Valentina Paradinović

Napredni oksidacijski procesi temeljeni na Fentonu u uklanjanju postojećih
organskih onečišćivala

ZAVRŠNI RAD

Mentor: znanstveno-nastavno radno mjesto: prof. dr. sc. Šime Ukić,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. znanstveno-nastavno radno mjesto: prof. dr. sc. Šime Ukić,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
2. znanstveno-nastavno radno mjesto: doc. dr. sc. Matija Cvetnić,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
3. znanstveno-nastavno radno mjesto: doc. dr. sc. Dragana Vuk,
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Zagreb, rujan 2024.

Uveliko zahvaljujem prof. dr. sc. Šimi Ukiću na njegovom angažmanu, strpljenju i pomoći u izradi ovog završnog rada.

Zahvaljujem i svojim prijateljima i obitelji na pružanoj podršci i motivaciji.

Ovaj završni rad je napisan u sklopu projekta Okolišni aspekti SARS-CoV-2 antivirusika (EnA-SARS, IP-2022-10-2822) financiranog od strane Hrvatske zaklade za znanost.

SAŽETAK

Postojana organska onečišćivala predstavljaju značajan okolišni problem jer se zbog svoje postojanosti u okolišu zadržavaju dugo, a imaju naglašen potencijal štetnog djelovanja na organizme. Fentonov proces, koji uključuje generiranje veoma reaktivnih hidroksilnih radikala korištenjem vodikovog peroksida i željeza, pokazao se učinkovitim u razgradnji postojanih organskih onečišćivala.

U ovom radu dane su osnove Fentonova procesa te njegovih glavnih modifikacija: foto-Fentonova procesa i Fentonu sličnih procesa. Opisani su njihovi mehanizmi i uvjeti u kojima najpovoljnije djeluju. Optimalni uvjeti za Fentonov proces uključuju niske pH vrijednosti (oko 3) dok Fentonu slični procesi dobro djeluju i u neutralnim uvjetima. Foto-Fentonov proces je dodatno poboljšán prisutnošću UV svjetlosti koja ubrzava generiranje radikala. Navedeni su različiti primjeri primjene ovih naprednih oksidacijskih procesa u obradi onečišćenih voda. Istaknuto je kako se pozitivno djelovanje Fentonovih procesa ne očituje samo u smanjenju koncentracije organskih onečišćivala, nego i u poboljšavaju biorazgradivost tako tretiranih voda.

Ključne riječi: postojana organska onečišćivala, obrada voda, napredni procesi oksidacije, Fenton

SUMMARY

Persistent organic pollutants pose a significant environmental problem, as they remain in the environment for a long time due to their persistence and have a high hazard potential. The Fenton process, which uses hydrogen peroxide and iron to generate highly reactive hydroxyl radicals, has proven to be effective in the degradation of persistent organic pollutants.

This thesis presents the fundamentals of the Fenton process and its commonly used variants: the photo-Fenton process and Fenton-like processes. Their mechanisms and the conditions under which they are most efficient are described. Optimal conditions for the Fenton process are low pH values (around 3), while Fenton-like processes also work well under neutral conditions. The photo-Fenton process is enhanced by the presence of UV light, which increases the rate of radical formation. Several examples of the treatments of contaminated water by these advanced oxidation processes are given in this thesis. It has been pointed out that the positive effects of Fenton-based processes are not only in reducing the concentration of organic pollutants, but also in improving the biodegradability of such treated waters.

Key words: persistent organic pollutants, water treatment, advanced oxidation processes, Fenton

SADRŽAJ

1	UVOD	1
2	POSTOJANA ORGANSKA ONEČIŠĆIVALA	2
2.1	Mikro i nanoplastika	3
2.2	Pesticidi	3
2.3	Antibiotici	4
2.4	Antivirolici	5
2.5	Bojila	5
3	NAPREDNI PROCESI OKSIDACIJE I REDUKCIJE	6
3.1	Napredni oksidacijski procesi temeljeni na Fentonovom procesu	7
3.1.1	Fentonov proces	7
3.1.2	Foto-Fentonov proces	8
3.1.3	Fentonu slični procesi	9
4	PRIMJENA AOP-OVA TEMELJENIH NA FENTONOVOM PROCESU	11
4.1	Razgradnja mitoksantrona	11
4.2	Razgradnja herbicida klorimuron-etila	12
4.3	Razgradnja 3-aminopiridina	13
4.4	Razgradnja mikroplastike	14
4.5	Obojene otpadne vode	15
4.6	Procjedne vode	16
4.7	Primjena bio-elektro-Fentonova sustava	16
4.8	Primjena fotokataliziranog samostalnog Fentonovog sustava	18
4.9	Oksidacija rodamina B	19
4.10	Razgradnja 4-merkaptobenzojeve kiseline	21
5	ZAKLJUČAK	23
6	LITERATURA	24
	ŽIVOTOPIS	28

1 UVOD

Porast stanovništva te brzi razvoj industrije i poljoprivrede, unatoč njihovim brojnim prednostima, uzrokovali su probleme za okoliš. Povećane emisije onečišćujućih tvari koje proizlaze iz potrošnje fosilnih goriva, nestašica energije, globalne klimatske promjene i zagađenje okoliša ozbiljni su problemi s negativnim utjecajem na okoliš. Nadalje, zagađenje vode je velika zabrinutost zbog problema koji nastaju pri uklanjanju organskih onečišćivala iz otpadnih voda. Otpadne vode koje nastaju iz poljoprivrednih, domaćih i industrijskih aktivnosti glavni su izvori zagađenja prirodnih vodnih resursa jer sadrže toksična i postojana organska zagađivala [1]. Globalno se svakodnevno ispušta na desetke milijuna kubičnih metara otpadnih voda (uključujući komunalne, industrijske i poljoprivredne vode) u vodna okruženja. Prema nekim procjenama, u zemljama u razvoju između 80 do 90% svih otpadnih voda nije podvrgnuto obradi. Kao konvencionalni pristup u postrojenjima za obradu otpadnih voda, koristi se biološka obrada koja selektivno uklanja biorazgradiva zagađivala. Određeni otpadni tokovi sadrže tvari koje su toksične ili otporne na biološku razgradnju, te se tijekom biološke obrade ne razgrađuju pa posljedično završavaju u okolišu gdje imaju negativan utjecaj na organizme i cjelokupnu ekološku ravnotežu [2,3]. Druge metode koje se koriste za obradu otpadnih voda uključuju koagulaciju/flokulaciju, tehnologiju membranske separacije, izmjenu iona i adsorpciju. Međutim, unatoč prednostima ovih metoda, njihova visoka potrošnja energije i kemikalija, veliki operativni troškovi, nedovoljna učinkovitost u uklanjanju zagađivala te dugotrajni biološki procesi predstavljaju značajna ograničenja u uklanjanju toksičnih i postojećih organskih zagađivala [1].

U posljednjim desetljećima, napredni oksidacijski procesi (engl. *advanced oxidation processes*; AOP) privukli su značajnu pažnju kao alternativne tehnike za naknadnu obradu otpadnih voda. Tijekom primjene AOP-a, biološki otporne tvari se obično potpuno razgrađuju ili prelaze u oblike koji su biorazgradivi, što umanjuje štetan potencijal takvih otpadnih voda [2]. Najefektivnijim se pokazala primjena Fentonove predobrade u kombiniranim shemama s ciljem poboljšanja biorazgradivosti i smanjenja toksičnosti na razinu nakon koje se može primijeniti biološka obrada [3].

2 POSTOJANA ORGANSKA ONEČIŠĆIVALA

Postojana organska onečišćivala (engl. *persistent organic pollutants*; POP) su kemikalije otporne na fotokemijsku, kemijsku i biološku razgradnju [4]. POP-ovi često ulaze u sastav otpadnih voda, a njihov potencijalni unos u okoliš rezultira bioakumulacijom u tlu, sedimentu te ulaskom u prehrambeni lanac gdje postoji mogućnost izazivanja toksičnih učinaka (najčešće remećenje rada endokrinog sustava ili hormonalne bolesti [5]). Neki izvori njihova ispuštanja podliježu regulatornoj kontroli, kao što su industrijska postrojenja i operacije zbrinjavanja otpada, dok su drugi neregulirani, poput emisija iz kućanstava i nekontroliranih ispuštanja s odlagališta. Postoje i slučajni izvori, poput primjerice šumskih požara [4]. POP-ovi uzrokuju reproduktivne, razvojne, bihevioralne, endokrine, neurološke i imunološke bolesti kod ljudi [6].

U svibnju 2001., 90 zemalja potpisalo je Stockholmsku konvenciju s namjerom međunarodne suradnje i određivanja mjera kako bi se kontrolirala upotreba, trgovina, proizvodnja i zbrinjavanje tvari označenih kao POP-ovi. Početni popis sadržavao je 12 POP-ova: aldrin, klordan, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, mireks, toksafen, poliklorirane bifenile, heksaklorobenzen, dioksini i furani [7]. S vremenom je Stockholmska konvencija proširila ovaj popis dodajući nova onečišćivala [8,9]. U Dodatku A, navedena su onečišćivala čija se proizvodnja treba eliminirati, u Dodatku B onečišćivala koji trebaju imati ograničenu proizvodnju, a u Dodatku C onečišćivala za koje treba biti provedena mjera redukcije ispuštanja/nastajanja emisija iz antropogenih izvora [6,10]. Dodaci A, B i C Stockholmske konvencije prvi puta su dopunjeni 2009. godine na četvrtoj konferenciji stranaka, kako bi se uključilo devet novih POP-ova. Dodatak A Stockholmske konvencije je ponovno dopunjen na petoj i šestoj konferenciji stranaka, kako bi se uključio tehnički endosulfan i njegovi izomeri, te heksabromciklododekan. Konferencija stranaka prihvatila je zatim uvrštavanje tri dodatne kemikalije/POP-a: pentaklorofenola, njegovih soli i estera, polikloriranih naftalena, te heksaklorbutadiena [10]. Godine 2017. dva nova industrijska kemijska spoja, dekabromodifenil eter i klorirani parafini kratkog lanca, uvršteni su kao dodatak Stockholmskoj konvenciji. Kasnije su dodani i novi industrijski kemijski spojevi, perfluorooktanska kiselina, njezine soli i ostali spojevi povezani s perfluorooktanskom kiselinom te pesticid dikofol. Također su izmijenjene prihvatljive namjene i specifični izuzeci za perfluorooktansulfonsku kiselinu, njezine soli i perfluorooktansulfonil fluorid. Godine 2022. uvršten je novi industrijski kemijski spoj, perfluoroheksansulfonska kiselina, njezine soli te ostali spojevi povezani s perfluoroheksansulfonskom kiselinom [11]. Uz redovito dodavanje kemijskih spojeva, do

danas je 185 zemalja prihvatilo Konvenciju, a navedeno je 34 postojana organska onečišćivala, njih čini 17 pesticida, 15 industrijskih kemikalija i 7 nenamjernih nusproizvoda [9].

2.1 Mikro i nanoplastika

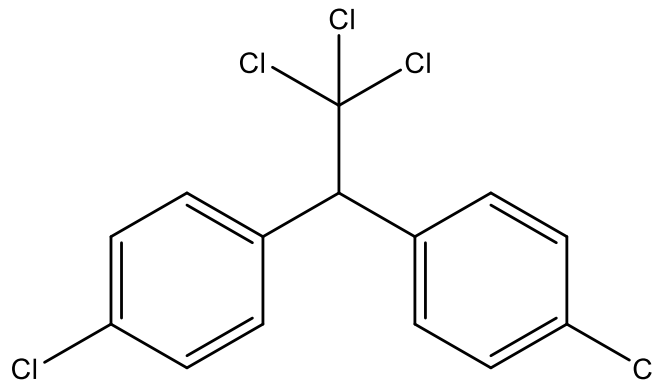
Mikroplastika spada u kategoriju plastike veličine od 1 nm do 5 mm, dok je nanoplastika obuhvaća veličine manje od 1 nm. Primarna mikro i nanoplastika je namjerno proizvedena u svrhu proizvodnje kozmetičkih preparata, elektroničkih uređaja i farmaceutskih lijekova. Sekundarna mikro i nanoplastika nastaje degradacijom većih komada plastike pod određenim uvjetima. Čestice mikro i nanoplastike sastoje se od hidrofobnih polimera. U interakciji s drugim organskim onečišćivalima i metalima, čestice mikro i nanoplastike često postaju adsorbensima [12,13]. Zbog svoje postojanosti i kontinuiranog unosa u okoliš, postali su sveprisutni, te se nalaze u mnogim ekološkim staništima (kopnenim, vodenim i atmosferskim sustavima). Ljudi mogu biti izloženi mikro i nanoplastici na tri glavna načina: kontaktom preko kože, inhalacijom ili gutanjem. Kada dospiju u ljudski organizam, posebno čestice submikronskih veličina, mogu prijeći biološke barijere, dospjeti u krvotok i biti distribuirane do drugih organa gdje mogu izazvati razne štetne efekte [14].

2.2 Pesticidi

Pesticidi su prirodni ili sintetski spojevi koji se koriste za kontrolu, uklanjanje i sprječavanje insekata, korova i štetnika koji mogu utjecati na rast biljaka. Doprinosu sigurnosti hrane štiteći kvalitetu i količinu ubranih usjeva. Mogu se podijeliti prema načinu djelovanja, primjeni, opasnosti i kemijskoj strukturi. Pretjerano korištenje pesticida dovelo je do zagađenja okoliša i kontaminacije hrane. Izloženost kroz ishranu te akutni i kronični zdravstveni učinci pesticida generiraju zdravstvene probleme, koji se najviše pojavljuju u zemljama u razvoju. Pesticidi mogu biti kancerogeni, citotoksični i mutageni te mogu uzrokovati Alzheimerovu i Parkinsonovu bolest [15].

Među poznatijim pesticidima koji su postojana organska onečišćivala je DDT (slika 1.), korišten tijekom Drugog svjetskog rata za zaštitu vojnika i civila od malarije, tifusa i drugih bolesti koje prenose insekti. Nakon rata, DDT se nastavio koristiti za kontrolu bolesti, te je prskan na razne poljoprivredne kulture, posebno pamuk. Primjenjuje se i dalje protiv komaraca

u nekoliko zemalja za kontrolu malarije. Zbog njegove stabilnosti, postojanosti (čak 50% može ostati u tlu 10 do 15 godina nakon primjene) i široke upotrebe, ostaci DDT-a se mogu pronaći posvuda. Najpoznatiji toksični učinak DDT-a je stanjivanje ljuske jaja kod ptica, posebno ptica grabljivica. Tijekom 1970-ih u mnogim zemljama je došlo do njegove zabrane zbog utjecaja na populacije ptica. Unatoč zabrani njegove upotrebe u mnogim zemljama, otkriven je u hrani širom svijeta. Kratkoročni akutni učinci DDT-a na ljude su ograničeni, ali dugotrajna izloženost povezana je s kroničnim zdravstvenim problemima. Također je DDT otkriven u majčinom mlijeku, što izaziva ozbiljnu zabrinutost za zdravlje dojenčadi [7].



Slika 1. Struktura pesticida DDT

2.3 Antibiotici

Antibiotici su jedna od najuspješnijih grupa lijekova razvijenih do sada za poboljšanje ljudskog zdravlja. Osim osnovne primjene, također se koriste za liječenje i prevenciju infekcija kod životinja i biljaka. Sve ove primjene dovele su do otpuštanja antibiotika u velikim količinama u prirodne ekosustave. Unosom u organizam, većina antibiotika biva samo djelomično metabolizirana te iz organizama izlazi s drugim izlučevinama i završava u postrojenjima za pročišćavanje otpadnih voda ili direktno u okolišu [16]. Antibiotici imaju negativne efekte na okoliš, te svojom kontinuiranom prisutnošću doprinose razvoju rezistentnih bakterija. Prisutnost određenih antibiotika u kontaminiranom gnojivu može negativno utjecati na prinos poljoprivrednih zemljišta, jer odgađaju klijanje ili smanjuju biomasu. Također, ostaci antibiotika mogu promijeniti ljudski mikrobiom i dovesti do zdravstvenih problema, kao što su alergijske reakcije, kronični toksični efekti nakon dugotrajne izloženosti te poremećaji funkcija probavnog sistema [17].

2.4 Antivirolici

Antivirolici su lijekovi koji pomažu tijelu u borbi protiv određenih virusa, a također mogu imati preventivno djelovanje i zaštititi od dobivanja virusnih infekcija. Mogu djelovati na način da blokiraju receptore kako se virusi ne bi mogli vezati i ući u zdrave stanice, pojačavaju imunološki sistem pomažući mu da se bori protiv virusne infekcije ili smanjuju virusno opterećenje u tijelu [18]. Antivirusni lijekovi se također ne mogu potpuno apsorbirati u ljudskom tijelu te oko 60% napušta organizam u izvornom obliku ili kao metaboliti. Kao posljedica toga, često se nalaze u otpadnim vodama i vodenom okolišu u koncentracijama od ng L^{-1} do $\mu\text{g L}^{-1}$. Veći dio tih lijekova može se ukloniti u postrojenjima za obradu otpadnih voda, no neki spojevi s lošom biorazgradivošću ili hidrofilnim svojstvima zahtijevaju dodatan tretman fizikalno-kemijskim metodama obrade [19].

2.5 Bojila

Bojila su tvari koje apsorbiraju svjetlost u vidljivom dijelu spektra. Ona boje druge materijale tako što uđu u kemijsku vezu s materijalom ili se vežu stalnim fizikalnim silama. Kada neka tvar selektivno apsorbira vidljivu svjetlost, tj. ako apsorbira elektromagnetsko zračenje valnih duljina između 380 i 760 nm, a reflektira ili propušta zračenje drugih valnih duljina, ona postaje obojenom. Nakon što zračenje doprije do mrežnice ljudskog oka, promatrač vidi boju komplementarnu apsorbiranoj svjetlosti [20]. Bojila se mogu klasificirati prema namjeni i strukturi, obuhvaćajući prirodna, prehrambena i sintetska bojila, kao i ona koja se koriste u papirnoj i kožarskoj industriji. Tekstilna i destilacijska industrija, zajedno s navedenima, predstavljaju glavne izvore otpadnih voda obogaćenih bojilima. Najčešće se koriste azo-bojila koja čine oko 65–70% ukupne proizvodnje bojila [21]. Neka bojila koja se koriste u tekstilnoj industriji su veoma kancerogena, toksična i mutagena, pa otpuštanje otpadnih voda te industrije bez odgovarajućeg tretmana može negativno utjecati na vodene ekosustave [22].

3 NAPREDNI PROCESI OKSIDACIJE I REDUKCIJE

Napredni procesi oksidacije i redukcije su procesi obrade voda u kojima, uz sudjelovanje energije, nastaju veoma reaktivni međuprodukti, slobodni radikali, koji neselektivno reagiraju s organskim spojevima. Slobodni radikal je svaka kemijska vrsta koja ima neparan broj elektrona, odnosno nespareni elektron. Radikali pokazuje snažnu sklonost da otpuste nespareni elektron ili prihvate drugi elektron kako bi formirali elektronski par. Zbog toga djeluju kao djelotvorni reducensi (donori elektrona) ili oksidansi (akceptori elektrona).

Kao što samo ime nagovještava, napredni oksidacijski procesi (engl. *advanced oxidation processes*; AOP) zasnovani su na nastanku i djelovanju oksidirajućih radikalnih vrsta. Jedan od najznačajnijih oksidirajućih radikala je hidroksilni radikal ($\text{HO}\cdot$) koji zbog visokog oksidacijskog potencijalom gotovo potpuno razgrađuje organsku materiju do vode i CO_2 , odnosno vrši njenu mineralizaciju [23]. Uobičajeni AOP procesi mogu se široko klasificirati u različite skupine. Fotokemijski i fotokatalitički AOP-i koriste UV zračenje kao vanjski izvor energije. Unutar tih skupina nalaze procesi koji koriste vodikov peroksid (UV/ H_2O_2), ozon (UV/ O_3), titanijev dioksid (UV/ TiO_2), potom fotokatalitička Fentonova reakcija, itd.

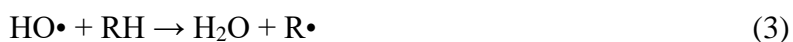
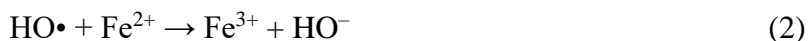
Povlačeći analogiju s AOP-om, napredni redukcijski procesi (engl. *advanced reduction processes*; ARP) temelje se na nastanku i djelovanju reducirajućih radikala. Primjena vrlo reaktivnih reducirajućih radikala omogućava bržu kinetiku željenih reakcija. Budući su mnogi reducirajući radikali neselektivni, prikladni su za uporabu u obradi voda kao učinkoviti reducensi. ARP procesi mogu koristiti UV svjetlo različitih valnih duljina, ovisno o apsorpcijskom spektru reagensa koji se aktivira. Koristi se niskotlačna živina lampa (UV-L), koja emitira svjetlost valne duljine 254 nm i uskopojasna ultraljubičasta (UV-N) lampa koja emitira svjetlo na 313 nm. Također, ako se tretirana otopina ozrači ultrazvukom, ultrazvučni valovi prolaze kroz medij u nizu ciklusa ekspanzije i kompresije te nastaju mikromjehurići. Tijekom kavitacije stvaraju se ekstremni uvjeti koji uzrokuju toplinsku razgradnju vode pri čemu nastaju oksidacijski radikal $\text{HO}\cdot$ i redukcijski radikal $\text{H}\cdot$. U tretmanu elektronskim snopom, za prolaz elektrona kroz vodu, koristi se ionizirajuće zračenje iz izvora elektronskog snopa te nastaju slobodni radikali koji mogu razgraditi onečišćujuće tvari u vodi [24].

3.1 Napredni oksidacijski procesi temeljeni na Fentonovom procesu

Neke od glavnih prednosti Fentonovih procesa uključuju jednostavnu opremu, niske troškove, jednostavan postupak obrade te ekološku prihvatljivost reagensa. Dodatno, ovi procesi se odvijaju na sobnoj temperaturi i pod atmosferskim tlakom, što donosi dodatne ekonomske prednosti. Procesu su poznati po visokoj otpornosti na interferencije matriksa i obično postižu visoku stopu mineralizacije postojećih organskih zagađivala [25].

3.1.1 Fentonov proces

Fentonov proces odnosi se na metodu kemijske oksidacije organskih spojeva prisutnih u otpadnim vodama. Fentonov reagens je kombinacija vodikovog peroksida (H_2O_2) i željeznog(II) sulfata (FeSO_4). Temelj procesa je generiranje radikalnih vrsta koje učinkovito razgrađuju organski sadržaj otpadnih voda (slika 1). Pri kiselim uvjetima, u prisutnosti H_2O_2 , Fe^{2+} i organskih supstrata, odvijaju se sljedeće redoks reakcije:



Reakcija (1) predstavlja reakciju inicijacije, reakcija (2) reakciju terminacije, dok su reakcije (3) i (4) reakcije propagacije. Hidroksilni radikal $\text{HO}\cdot$ može napasti i razgraditi organski spoj RH (reakcija (3)) ili biti uhvaćen od strane Fe^{2+} iona (reakcija (2)). Kako bi se smanjila potrošnja $\text{HO}\cdot$ radikala prema reakciji (2), poželjno je koristiti što manju količinu Fe^{2+} . Radikali $\text{HO}\cdot$ djeluju neselektivno i vrlo brzo, uklanjajući atome vodika iz organskih spojeva ili napadajući nezasićene C–C veze. Pored toga, moguće su i sljedeće sekundarne reakcije:

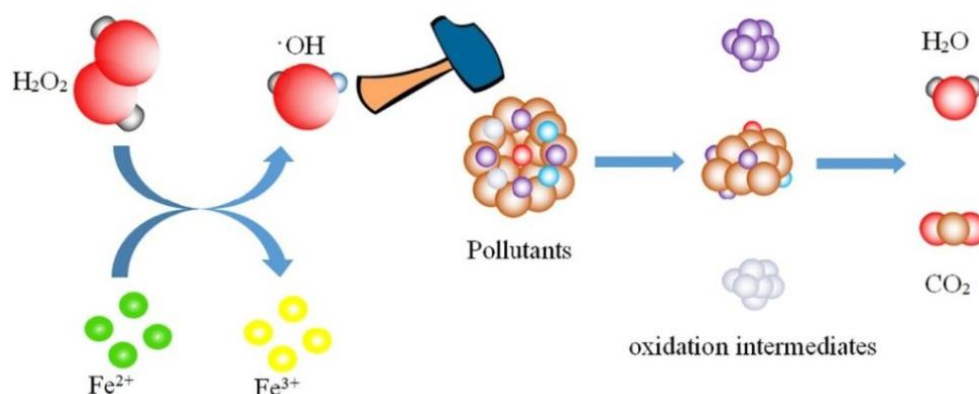


H_2O_2 može reagirati s nastalim $\text{HO}\cdot$ radikalima, prevodeći ih u manje reaktivnu radikalnu vrstu $\text{HO}_2\cdot$ (reakcija (5)), smanjujući na taj način učinkovitost tretmana.

Organski radikali reagiraju s kisikom otopljenim u vodi i prelaze u $O_2R\cdot$ prema reakciji (6). U slučaju izostanka kisika iz otopine dolazi do neželjene rekombinacije organskih radikala (dimerizacija opisana reakcijom (7)) koja usporava razgradnju organskog materijala.



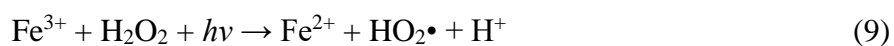
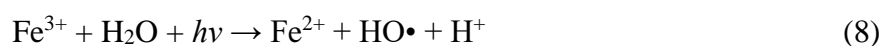
Stoga se dodavanjem kisika ili zraka u otpadnu vodu značajno može smanjiti potrošnja H_2O_2 [26].



Slika 1. Prikaz Fentonovog oksidacijskog mehanizma [27]

3.1.2 Foto-Fentonov proces

Dodatak Fentonova reagensa u kombinaciji s UV zračenjem (tzv. foto-Fentonov proces) stvara više hidroksilnih radikala. Naime, u Fentonovoj reakciji samo manji dio Fe^{3+} iona nastalih reakcijom inicijacije (reakcija (1)) reagira s organskim radikalima prelazeći natrag u Fe^{2+} ion (prema reakciji (4)) te u stvari dolazi do nakupljanja Fe^{3+} iona u sustavu, a reakcija se zaustavlja kada se svi Fe^{2+} ioni potroše. U foto-Fentonovoj reakciji dolazi do kontinuirane fotoredukcije (dok god je sustav izložen UV zračenju) Fe^{3+} iona u Fe^{2+} ione prema reakcijama (8) i (9), pri čemu još nastaju dodatne količine radikalnih vrsta ($HO\cdot$ i $HO_2\cdot$). Reakcijom nastali Fe^{2+} ioni ponovno reagiraju s H_2O_2 sukladno reakciji inicijacije.



Stoga je foto-Fentonov proces generalno učinkovitiji od standardnog Fentonovog procesa i pruža bolje rezultate. Povoljnijim za ovaj tretman su se pokazali kiseli uvjeti, uglavnom zbog pretvorbe karbonata i bikarbonata u ugljičnu kiselinu, koja slabo reagira s hidroksilnim radikalima [28]. Foto-Fentonov proces omogućuje korištenje različitih UV područja kao izvora svjetlosne energije, pa imamo UV-A područje ($\lambda = 315\text{--}400\text{ nm}$), UV-B područje ($\lambda = 285\text{--}315\text{ nm}$) i UV-C područje ($\lambda < 285\text{ nm}$). Stoga učinkovitost stvaranja hidroksilnih radikala varira ovisno o intenzitetu svjetlosti. Pri neutralnoj vrijednosti pH medija, Fe^{3+} se taloži, što smanjuje učinkovitost foto-Fentonovog procesa. Ovaj nedostatak može se ublažiti dodavanjem liganada poput poli-karboksilata i poliaminokarboksilata (npr. oksalat, citrat, etilendiamintetraoctena kiselina i etilendiamin N,N'-disukcinat). Ti ligandi formiraju stabilne komplekse s Fe^{3+} , koji se pod UV i vidljivom svjetlošću reducira u Fe^{2+} putem prijenosa naboja s liganda na metal. Iako je uporaba kompleksa organskih liganada s Fe^{3+} korisna, ligandi su podložni napadu od hidroksilnih radikala nastalih u procesu, što može smanjiti ukupnu učinkovitost [29].

Troškovi postupka se mogu smanjiti korištenjem sunčeve svjetlosti umjesto UV zračenja, no to dovodi do smanjenja brzine razgradnje onečišćivala [28]. Uz pozitivne efekte, upotreba zračenja povezana je i uz najveći nedostatak ovog procesa, a to su visoki troškovi energije. Osobito u situacijama kada onečišćene vode sadrže visoke koncentracije organskih onečišćivala koje mogu značajno smanjiti apsorpciju zračenja te posljedično značajno produljiti vrijeme tretmana. Navedeni razlozi čine foto-Fentonov proces znatno skupljim od klasičnog Fentonovog procesa [25].

3.1.3 Fentonu slični procesi

Fentonu slični procesi dijele se na homogene i heterogene, a razlika između njih je faza u kojoj dolazi do katalitičke reakcije. U homogenom sustavu, kataliza se može odvijati u cijeloj tekućoj fazi te se umjesto željeznog iona u kombinaciji s H_2O_2 koristi drugi metalni ion [30]. U heterogenim procesima, čvrsti katalizator zamjenjuje Fe^{2+} ion u Fentonovom reagensu, a zbog svoje velike specifične površine i visoke reaktivnosti, vrlo učinkovitima su se pokazali sustavi koji koriste elementarno željezo u obliku nanočestica. Reakcijom između elementarnog željeza i H_2O_2 započinje proces generacije Fe^{2+} iona (reakcija (10)), koji su temeljni reaktant u reakciji nastanka hidroksilnog radikala (reakcija (1)).



Nedostatak procesa leži u činjenici da nanočestice elementarnog željeza mogu završiti u okolišu gdje potencijalno imaju štetan učinak [25]. Kod heterogene katalize, značajan utjecaj na proces mogu imati brzine difuzije i adsorpcije reaktanata na površinu katalizatora, te brzine desorpcije produkata s površine katalizatora i njihove difuzije u reakcijsku masu.

U Fentonu sličnim sustavima, količina H_2O_2 , količina katalizatora, pH vrijednost i temperatura reakcije detaljno su istraživani zbog njihovog značajnog utjecaja na oksidacijske sposobnosti Fentonu sličnog reagensa. Yang i suradnici [31] te Xu i suradnici [32] iz različitih istraživačkih timova koristili su magnetski NdFeB-aktivirani ugljen i šorl za obradu otpadnih voda s bojama. Oboje su otkrili da su organski spojevi u otpadnim vodama najdjelotvornije tretirani, heterogenim Fentonu sličnim procesima, u kiselim uvjetima (pH 2–4), dok je učinkovitost opadala s povećanjem pH. S druge strane, korištenjem željezovog oksida/ SiO_2 kompozita i pirita, učinkovita obrada se može postići u neutralnim ili blago alkalnim uvjetima (pH 6–9). U homogenim Fentonu sličnim procesima, pH vrijednost 2,5–3,0 je optimalni raspon za razgradnju većine organskih spojeva. U kiselijem području (pH < 2,5) jača efekt terminacije $\text{HO}\cdot$ radikala H^+ ionima, što je prikazano reakcijom (11).



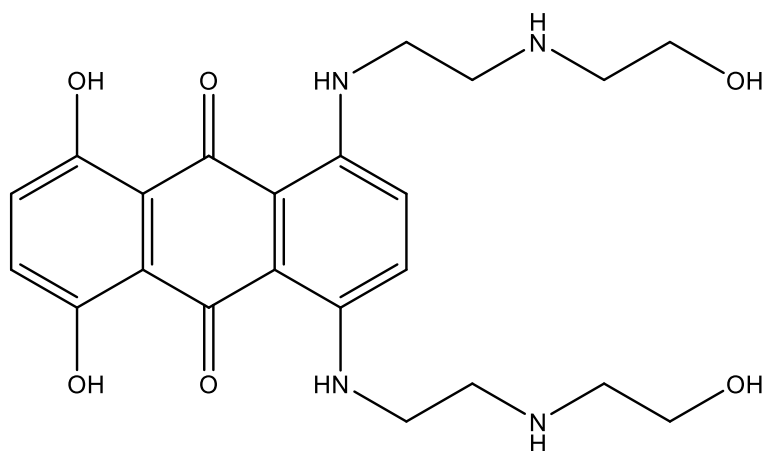
Nasuprot tome, hidroliza i taloženje Fe^{3+} u otopini može smanjiti katalitičku sposobnost kada je pH iznad 3,0. Povećanje doze katalizatora ponekad može poboljšati stopu uklanjanja organskih spojeva iz otpadnih voda. Međutim, katalizator se ne može dodavati bez ograničenja. Prekomjerno dodavanje katalizatora može imati negativan učinak u heterogenim i homogenim Fentonovim procesima tijekom obrade otpadnih voda, tj. može doći do pojave efekta uklanjanja radikala. Ako količina katalizatora u vodenoj otopini prelazi optimalan raspon, generirani hidroksilni radikali mogu biti neutralizirani viškom katalizatora. Osim toga, količina katalizatora može uzrokovati dodatne posljedice. U heterogenim Fentonu sličnim procesima, trošak proizvodnje čvrstog katalizatora može biti značajan faktor u obradi organskih otpadnih voda. Veće doze katalizatora povećavaju troškove obrade otpadnih voda. U homogenim procesima, prekomjerna koncentracija katalizatora može dovesti do stvaranja velikih količina mulja, što kasnije zahtijeva dodatnu obradu [30].

4 PRIMJENA AOP-OVA TEMELJENIH NA FENTONOVOM PROCESU

Mogu se primijeniti kao procesi predobrade za smanjenje postojećih organskih tvari i povećanje biorazgradivosti [33]. Ti procesi karakteriziraju se jednostavnošću postupaka, visokom otpornošću na ometanja pozadinskih supstrata, te općenito visokim stopama mineralizacije za postojeća organska zagađivala [34].

4.1 Razgradnja mitoksantrona

Pomoću foto-Fentonovog procesa s nekoliko različitih koncentracija Fe(II) (0,54, 0,27 i 0,13 mM) i H₂O₂ (4,0, 9,4 i 18,8 mM), provedeno je istraživanje razgradnje lijeka mitoksantrona [35]. Mitoksantron (slika 2.) je antineoplastični lijek koji se koristi u kemoterapiji raka, a zbog svog mutagenog, kancerogenog i genotoksičnog potencijala, predstavlja prijetnju po okoliš.



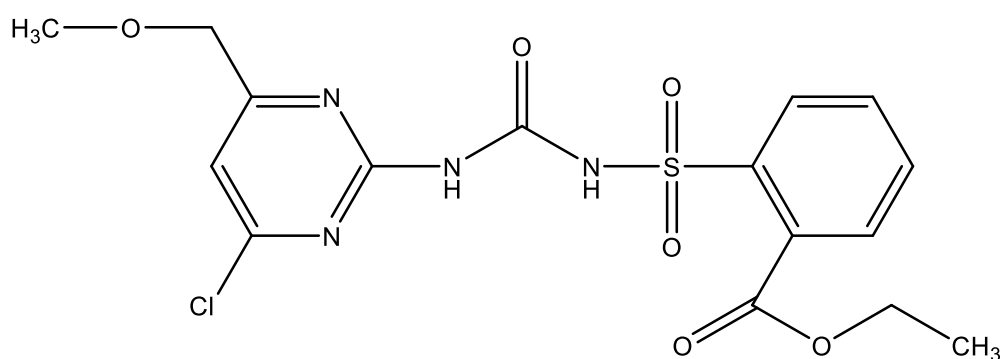
Slika 2. Struktura molekule mitoksantrona

Dobiveni rezultati su pokazali nisko uklanjanje ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon*; TOC), koji je indikator razinu mineralizacije organskog materijala. Mogući razlog za nisku učinkovitost je taj što lijek ima atome dušika i kisika kojima može kompleksirati s Fe³⁺ ionima, što bi ga činilo nedostupnim za sudjelovanje u Fentonovoj reakciji. Stoga je spektrofotometrijskim mjerenjima istražena mogućnost kompleksiranja mitoksantrona i Fe³⁺ iona. Rezultati su pokazali da dodavanje Fe(NO₃)₃ otopinama mitoksantrona uzrokuje značajne spektralne promjene, uključujući pomak i smanjenje apsorpcije dugovalnog apsorpcijskog

pojasa (608–658 nm) lijeka. Analiza je pokazala da željezo kompleksira s mitoksanronom u omjeru 2:1, dajući kompleks konstante stabilnosti u iznosu $1,47 \cdot 10^4 \text{ M}^{-2}$, što ukazuje na visoki afinitet mitoksanrona prema Fe^{3+} . Stoga je ispitana upotreba kalijeva ferioksalata ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$) kao izvora željeza u procesu razgradnje. Naime ferioksalatni kompleks stabilniji je od kompleksa $\text{Fe}(\text{III})$ i mitoksantrona, pa bi se njegovom primjenom trebao smanjiti učinak kompleksiranja $\text{Fe}(\text{III})$ s mitoksantronom. Također, ferioksalat snažno apsorbira u UV-Vis području (do 500 nm) što ga čini pogodnim za primjenu u foto-Fentonovom procesu koji kao izvor zračenja koristi sunčevo zračenje. Navedeni proces pokazao se učinkovitim rezultirajući uklanjanjem ukupnog organskog ugljika od 82% [36].

4.2 Razgradnja herbicida klorimuron-etila

Foto-Fentonov proces primijenjen je za razgradnju herbicida klorimuron-etila (slika 3), spoja koji pripada klasi sulfonilureja herbicida. Široko je korišten u uzgoju soje, a njegova prisutnost u okolišu predstavlja problem zbog fitotoksičnosti.



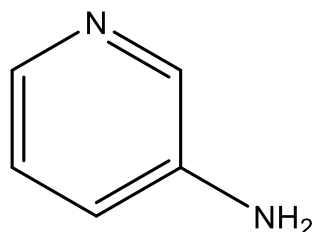
Slika 3. Struktura molekule klorimuron-etila

Provedeni su eksperimenti [37] s različitim koncentracijama H_2O_2 , u rasponu od 17 do 103 mM, uz konstantnu koncentraciju Fe^{2+} od 0,33 mM. Zatim je koncentracija H_2O_2 fiksirana na vrijednost koja je dala najbolju mineralizaciju, 68,4 mM, dok su koncentracije Fe^{2+} varirale od 0,20 do 1,00 mM. Postotak uklanjanja ukupnog organskog ugljika (praćen kroz TOC) kretao se od 84% do 95%. Koncentracija Fe^{2+} imala je malen utjecaj na uklanjanje herbicida, stoga je u daljnjim eksperimentima korištena fiksna koncentracija od 0,20 mM. U svim slučajevima je razina mineralizacije bila veća od postotka degradacije herbicida (82–87%). To odražava da je u eksperimentima korištena komercijalna formulacija klorimuron-etila. Otopina takve

formulacije u vodi koja sadrži 30 mg L^{-1} herbicida sadržava 65 mg L^{-1} ukupnog organskog ugljika. Može se zaključiti da ostali organski spojevi, koji su prisutni u sastavu, bolje reagiraju s $\text{HO}\cdot$ nego herbicid. Za određivanje učinkovitosti foto-Fentonovog tretmana, ispitan je utjecaj UV zračenja na prethodno optimizirani reakcijski sustav. Tijekom direktne fotolize nije bilo značajne mineralizacije. Međutim, primijećeno je značajnije povećanje mineralizacije kada je Fentonov sustav bio izložen UV svjetlu. Praćenje uklanjanja klorimuron-etila umjesto praćenja TOC-a, pokazalo je da foto-Fentonova reakcija uzrokuje temeljitu razgradnju ciljane tvari. Stoga, u tom procesu, UV zračenje značajno doprinosi i mineralizaciji i uklanjanju herbicida [36].

4.3 Razgradnja 3-aminopiridina

3-aminopiridin se koristi u proizvodnji protuupalnih lijekova i kao regulator rasta biljaka (slika 4.). Zbog njegove toksične prirode, štetnih učinaka na okoliš i potencijala karcinogenosti, jedan je od novih zagađivala.

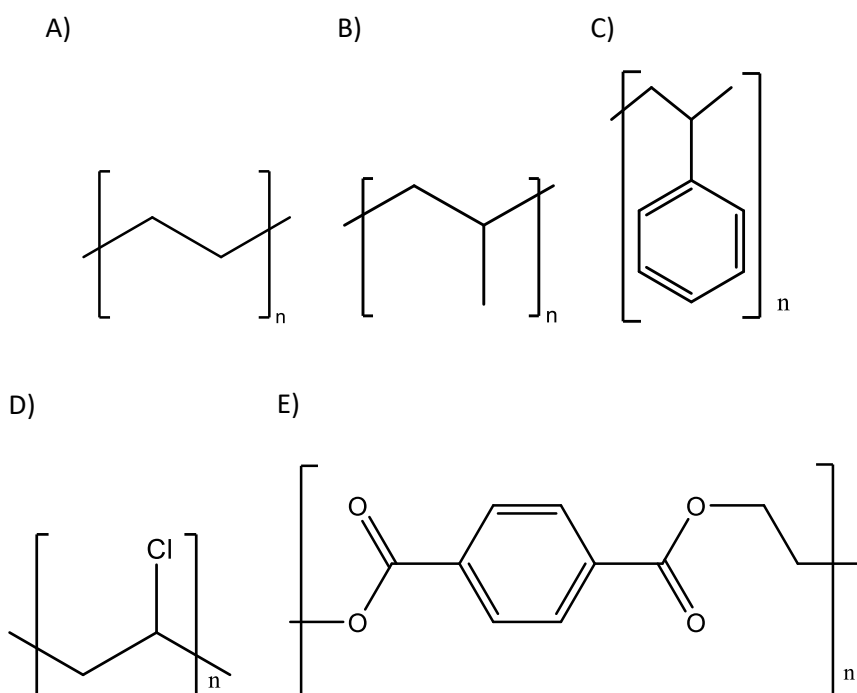


Slika 4. Struktura molekule 3-aminopiridina

Istražena je njegova razgradnja naprednim oksidacijskim tehnologijama poput Fentonove i foto-Fentonove oksidacije. Promatrani su učinci različitih parametara kao što su pH, dodana količina vodikova peroksida i željezne soli te vrijeme trajanja reakcije. Pri pH 3, optimalan omjer $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}]$ od 24:1 do 40:1 pokazao je učinkovitost uklanjanja Fentonovim procesom do 90%. Istraživanja foto-Fentonove oksidacije su pokazala 100%-tno uklanjanje za koncentracijski raspon od 10 do 30 mg L^{-1} željezne soli. Potrebno vrijeme reakcije za Fentonov proces iznosilo je 5 sati za koncentracije od 10 do 30 mg L^{-1} , 7 sati za koncentracije od 40 do 60 mg L^{-1} te 8,5 sati za koncentracije od 70 do 80 mg L^{-1} 3-aminopiridina, dok je za foto-Fentonovu oksidaciju bilo potrebno znatno manje vrijeme, konkretno 1,5 sati za koncentracije od 10 do 30 mg L^{-1} , 2 sata za koncentracije od 40 do 60 mg L^{-1} te 4 sata za koncentracije od 70 do 80 mg L^{-1} 3-aminopiridin [27].

4.4 Razgradnja mikroplastike

Ortiz i suradnici [38] ispitali su primjenjivost Fentonova procesa kao predobrade biološkoj razgradnji mikroplastike. Intencija je bila da se naprednom oksidacijom razgradi površinski sloj mikroplastike čime bi ona postala hrapavija te time pogodnija za mikrobnu kolonizaciju. Proučavana je oksidacija pet plastičnih polimera: polietilen (PE), polipropilen (PP), ekspanzirani polistiren (EPS), polivinil klorid (PVC) i polietilen tereftalat (PET) čiji je raspon veličina iznosio 150–250 μm (slika 5.).



Slika 5. Strukture polimera PE (A), PP (B), EPS (C), PVC (D), PET (E)

Tijekom 7,5 sati proveli su se eksperimenti pod sljedećim radnim uvjetima: $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 3$, $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 1000\text{ mg L}^{-1}$ i $c(\text{Fe}^{3+}) = 10\text{ mg L}^{-1}$. Rezultat Fentonova procesa je povećanje hidrofилnosti čestica i veličina mikroplastike se smanjila. Neovisno o vrsti mikroplastike, vrijednosti smanjenja mase bile su oko 10%, što ukazuje na visoku otpornost ovih čvrstih tvari na djelovanje hidroksilnih radikala. Potvrda degradacije površine bila je prisutnost nabora i rupa na površini mikroplastike utvrđena pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM). Zbog molekularne strukture PET-a i ekspaniranog PS-a, te promjene su bile izraženije kod njihove mikroplastike.

Kako bi izdvojili PVC mikročestice iz smjesa mikroplastike (veličine čestica 2,0–4,0 mm), koje se sastoje od jednakih masenih omjera PVC-a, PS-a i polikarbonata, J. C. Wang

i H. Wang [39] testirali su Fentonov proces kao predobradu za flotaciju pjenom. Taj proces je trajao 2 minute pod uvjetima: molni omjer H_2O_2 i Fe^{2+} od 7500, koncentracija od H_2O_2 0,2 M, pH 5,8 i temperatura od 25 °C. Hrapavost površine PS-a značajno je bila povećana Fentonovim procesom. Tretmanom se povećala vlažnost površine i smanjila sposobnost flotacije mikročestica PS-a, što je bilo povezano s pojavom hidrofilnih skupina s kisikom na površini. Na PVC mikročestice tretman nije utjecao.

4.5 Obojene otpadne vode

Kušić i suradnici [40] su proveli istraživanje u kojem su korišteni Fentonov proces ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) i Fentonu slični procesi ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ i $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$) za smanjenje organskog sadržaja u dvjema modelnim obojenim otpadnim vodama. Kao modelna organska zagađivala odabrana su dva bojila: C.I. Reactive Blue 49 (RB49) s antrakinonskim kromoforom i C.I. Reactive Blue 137 (RB137) s azo kromoforom. Bilo je potrebno utvrditi optimalne radne uvjete obrade, uključujući pH, koncentraciju željeznih soli ili željeznog praha, te omjer reagensa. UV/Vis spektrofotometrijskom analizom te mjerenjem TOC-a i sadržaja adsorbilnih organskih halogena (AOX), određen je stupanj obezbojenja i mineralizacije modelnih otopina. Eksperiment je započeo podešavanjem pH na 2, 3 i 4 pomoću 25% sumporne kiseline, nakon čega je dodan Fentonov reagens. U primijenjenim procesima obrade kao izvori željeza ispitani su ferosulfat ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), ferisulfat ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) i željezni prah. Za određivanje optimalnog molnog omjera željeza i vodikovog peroksida, provedena su dodatna ispitivanja. Koncentracije željeza bile su 0,5 i 1,0 mM, dok su koncentracije vodikovog peroksida varirane kako bi se postigli molni omjeri 1:5, 1:10, 1:20, 1:30, 1:40 i 1:50. Reakcijska smjesa volumena 250 mL kontinuirano se miješala i tretirana je 2 sata na sobnoj temperaturi u otvorenom sustavu s magnetskom miješalicom. Obje modelne otpadne vode brzo su se obezbojile, s postignutih više od 90% uklanjanja boje. takvi rezultati implicirali su da su antrakinonski i azo kromofori izuzetno podložni djelovanju hidroksilnih radikala, a proces obezbojenja malo osjetljiv na varijacije u operativnim parametrima unutar primijenjenih raspona. Ipak, mineralizacija za oba bojila RB49 i RB137, bila je djelomična. Najbolji rezultat mineralizacije je postignut za razgradnju RB49 bojila koristeći Fentonov proces s omjerom $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:20$ i koncentracijom Fe^{2+} od 0,5 mM pri pH 3, uz smanjenje sadržaja AOX-a za 47,3% te maksimalnim uklanjanjem TOC-a od 72,1%. Najbolji rezultati za razgradnju RB137 postignuti su primjenom oba Fentonu slična procesa. Prvi proces uključuje $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ u omjeru 1:40 s koncentracijom Fe^{3+} od 0,5 mM pri pH 3, dok drugi proces koristi $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ u omjeru 1:20 s

koncentracijom Fe^0 od 1 mM pri pH 3. Ovi procesi su rezultirali uklanjanjem AOX-a od 22,7% i 42,2%, te redukcijom TOC-a za 45,3%. Dobiveni rezultati pokazuju da molekulska struktura bojila značajno utječe na mehanizam oksidacije u procesima temeljenim na Fentonu.

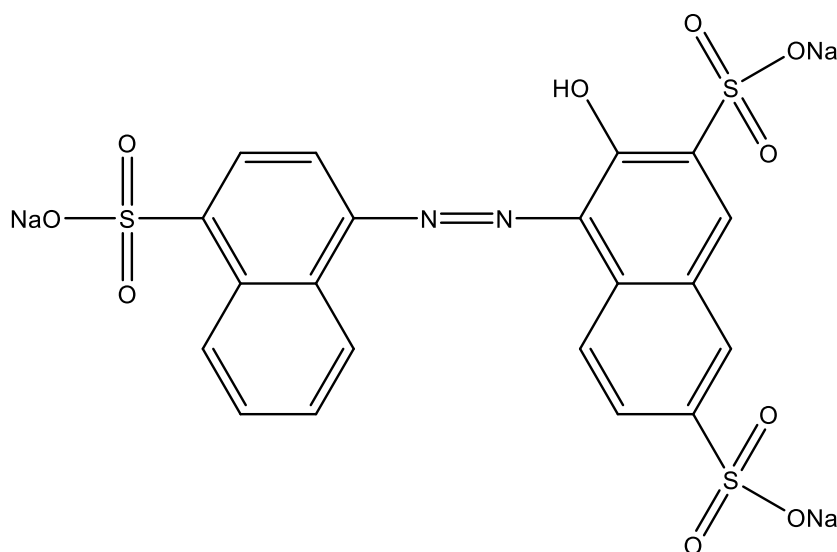
4.6 Procjedne vode

Površinski i podzemni izvori vode mogu biti onečišćeni procjednim vodama. Napredni oksidacijski procesi temeljeni na Fentonovu procesu se primjenjuju za oksidaciju organskih spojeva u procjednim vodama čvrstog otpada, s ciljem pretvaranja tih spojeva u bezopasne produkte. Primjenom Fentonovog, Fentonu sličnog i foto-Fentonovog procesa, proučavan je utjecaj različitih varijabli na tretman voda s odlagališta otpada [27]. Dobivena optimalna koncentracija H_2O_2 , potrebna za Fentonu sličan proces ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$), iznosila je 5 g L^{-1} , dok je za Fentonov i foto-Fentonov proces bila 3 g L^{-1} . U svim procesima optimalan omjer $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iznosio je 8:1. Redukcija KPK, pri optimalnim uvjetima, iznosila je redom 69,6%, 65,9% i 83,2% kod Fentonova, Fentonu sličnog i foto-Fentonova procesa. Nakon svih procesa, biorazgradnja tretirane procjedne vode je povećana, a najveće povećanje je zabilježeno u slučaju foto-Fentonova procesa.

4.7 Primjena bio-elektro-Fentonova sustava

Značajnu pažnju znanstvenika privuklo je istraživanje u području razvoja novih metoda s niskom potrošnjom energije i troškova, koje mogu proizvoditi energiju i uklanjati organska onečišćivala iz okoliša. U tom kontekstu, bio-elektrokemijski sustavi (BES-ovi), poput mikrobnih gorivih ćelija (MFC) i mikrobnih elektrolitskih ćelija (MEC), smatraju se obećavajućim pristupima za degradaciju biološki postojeća zagađivala i istovremenu proizvodnju električne energije. Kao inovativna i ekološki prihvatljiva metoda, MFC sustav može pretvoriti energiju pohranjenu u kemijskim vezama organskih spojeva izravno u električnu energiju putem katalitičkih reakcija elektrogenih mikroorganizama. Oslobođeni elektroni iz anodnog oksidiranja biorazgradive organske tvari (jednostavnih i složenih supstrata, složenog organskog otpada i organske tvari u otpadnoj vodi) kao donori elektrona koriste se za proizvodnju bioelektrične energije. Bio-elektro-Fentonov (BEF) sustav, kombinacija MFC-a s naprednim oksidacijskim procesom, predstavlja ekološki prihvatljivu

metodu i korišten je za učinkovito tretiranje otpadnih voda koje sadrže postojeane organske spojeve. BEF sustav ima nekoliko zajedničkih značajki s elektro-Fentonovim (EF) procesom u smislu katodne reakcije i konfiguracije reaktora. Glavni čimbenik koji čini BEF proces isplativijim od tradicionalnog EF procesa je to što se električna energija u BEF sustavu generira oksidacijom organske tvari, umjesto korištenja vanjskog izvora energije. Tijekom biološke razgradnje organskog ugljika u anodnoj komori, elektroaktivni mikroorganizmi proizvode električnu energiju, dok se u katodnoj komori oksidacija organskih onečišćivala u okolišu odvija putem Fentonovih reakcija.



Slika 6. Struktura azo boje amarant

Uporabom MFC-Fentonova sustava pri pH 3 i uz pomoć H_2O_2 , razgrađena je stabilna i otporna azo boja amarant (slika 6.). MFC-konvencionalni Fentonov sustav uklonio je 82,59% amaranta u roku od 1 sata kada je optimalna koncentracija od 1 mM željeznog(II) iona dodana u katodu. Osim toga, ta boja je razgrađena u MFC-elektrokemijskom Fentonovom sustavu s 0,5 mM željeznog(III) iona kao Fentonovim katalizatorom, pri stopi uklanjanja od 76,4% pomoću hidroksilnih radikala. Također, maksimalna gustoća snage iznosila je $28,3 \text{ W m}^{-3}$.

Preostali H_2O_2 nakon Fentonovog tretmana može uzrokovati pogreške u mjerenju kemijske i biološke potrošnje kisika. Stoga je potrebna idealna tehnologija za uklanjanje preostalog H_2O_2 iz Fentonovog procesa. Inovativni BEF sustav može naizmjenično prelaziti između MEC i MFC načina rada za razgradnju i kontrolu koncentracije H_2O_2 . Za razgradnju bojila metilensko plavo (MB), nakon stvaranja maksimalne gustoće struje od $0,49 \text{ A m}^{-2}$, preostali H_2O_2 od 180 mg L^{-1} bio je potpuno uklonjen prelaskom s MEC-a na MFC tijekom 36

sati. U MEC načinu rada, učinkovitost dekolorizacije i mineralizacije MB-a bila je 97% u 8 sati, odnosno 99,6% u 16 sati. Važni razlozi za razgradnju MB-a su bili adsorpcija na elektrodi, reakcije temeljene na Fentonu i proizvodnja H₂O₂ [1].

4.8 Primjena fotokataliziranog samostalnog Fentonovog sustava

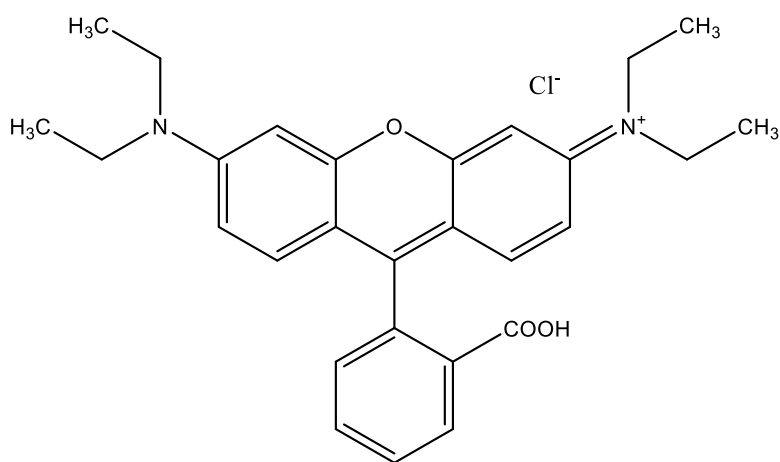
Fotokataliza je obećavajuća tehnologija za proizvodnju H₂O₂ zbog visoke učinkovitosti, niskih troškova i ekološke prihvatljivosti. U usporedbi s elektrokatalitičkom reakcijom redukcije O₂, fotokatalitička konverzija O₂ u H₂O₂ ima više prednosti, poput obnovljivosti, fleksibilnosti i održivosti. Uvođenjem fotokatalitičke proizvodnje H₂O₂ u Fentonovu tehnologiju, problem potrebe za dodatnim dodavanjem H₂O₂ bio bi riješen. Osim toga, transformacija Fe³⁺ u Fe²⁺ može se također ubrzati pomoću fotogeneriranih elektrona za poboljšanu iskorištenost H₂O₂ za stvaranje HO• radikala, dok fotogenerirane rupe također potiču mineralizaciju zagađivala i postiže se bolja razgradnja. Kao rezultat toga, kombinacija fotokatalize i Fentona u fotokatalizirani samostalni Fentonov sustav (engl. *Photocatalysis-self-Fenton system*) nudi učinkovito rješenje. Za postizanje djelotvornosti takvog sustava od velike je važnosti razvoj prikladnog fotokatalizatora s poboljšanim kapacitetima za separaciju nosača naboja, proizvodnju H₂O₂ i oksidaciju rupa.

U područjima fotokatalitičke proizvodnje H₂O₂ i oksidacijske razgradnje raznih organskih zagađivala koristi se grafitni ugljični nitrid (CN), popularni organski polimerni poluvodički fotokatalizator bez metala. Sadrži veliku π-konjugiranu strukturu, odgovarajuću energetska traku, izvrsnu kemijsku/fizičku stabilnost i jednostavan je postupak pripreme. Međutim, primjena nemodificiranog CN-a i dalje je ograničena nekim inherentnim nedostacima, uključujući nisku pokretljivost nosača naboja, malu specifičnu površinu, ograničenu sposobnost apsorpcije svjetla, a brzo rekombiniranje nosača naboja smatra se iznimno važnim čimbenikom koji utječe na učinkovitost CN-a u fotokatalizi. Zbog ponavljajuće triazinske jedinice i visoke simetrije u strukturi CN-a, postoji veliko preklapanje između najviše popunjene molekulske orbitale (HOMO) i najniže nepopunjene molekulske orbitale (LUMO), što omogućuje jednostavno i brzo rekombiniranje njegovih fotogeneriranih naboja. Stoga, izvorni CN nije prikladan fotokatalizator za ovaj sustav. Kada se male organske molekule vežu na CN, njegova simetrija bude poremećena, zbog njihove indukcije i konjugacije. To je omogućilo razdvajanje HOMO i LUMO orbitala i pospješilo učinkovito razdvajanje i prijenos fotogeneriranih nosača naboja te time poboljšalo fotokatalitičku

aktivnost. Stoga je vezanje malih organskih molekula općenito prihvaćeno kao učinkovit i izvediv pristup za modifikaciju CN-a s poboljšanim performansama. Uvedena je 4-karboksifenilboronska kiselina (CPBA) kao novi konjugirani organski monomer te je kovalentno vezana za amino grupe na rubu CN-a. Prisustvo CPBA poboljšalo je elektronsku strukturu CN-a i inducira prijenos elektrona s CN-a na CPBA, što je rezultiralo učinkovitom separacijom naboja i povećanom oksidacijom rupa. U stvorenom fotokataliziranom samostalnom Fentonovom sustavu, temeljenom na CPBA modificiranom CN-u i Fe^{2+} ionima, postignuta je značajno poboljšana stopa razgradnje 4-klorofenola, koji je tipično postojano organsko zagađivalo u otpadnim vodama. Dobivena brzina razgradnje iznosila je $0,099 \text{ min}^{-1}$, što je 3,1 puta veće u odnosu na fotokatalizu. Odgovarajuća učinkovitost mineralizacije dostigla je 74,6%, što je 2,1 i 2,6 puta veće u usporedbi s fotokatalizom i Fentonovom metodom, redom. Poboljšana proizvodnja i iskorištavanje H_2O_2 , povećana prisutnost $\text{HO}\cdot$ radikala, pojačana oksidacija rupa te prisustvo međusobnih superoksidnih radikala doprinose ovoj poboljšanoj izvedbi. Uz to, ovaj sustav je očuvao izvanrednu stabilnost u eksperimentima recikliranja i može se potencijalno koristiti u širokom rasponu pH vrijednosti i u prisutnosti različitih iona [41].

4.9 Oksidacija rodamina B

Fentonov proces je korišten za oksidaciju bojila rodamin B (Slika 7.) te proučavanje utjecaja anorganskih iona na proces oksidacije.

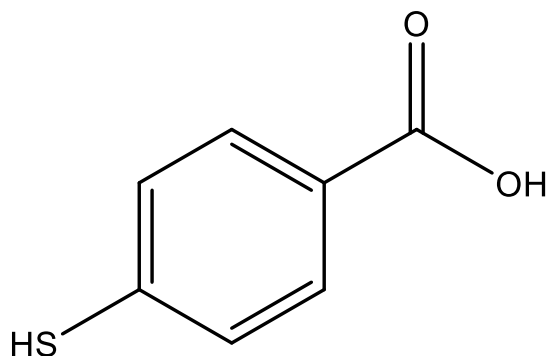


Slika 7. Struktura bojila rodamin B

Osnovna otopina rodamina B (100 mg L^{-1}) pripremljena je u destiliranoj vodi. Više serija reakcijskih smjesa volumena 500 mL pripremljeno je kombinirajući otopinu rodamina B, vodikov peroksid i ione željeza. pH tako nastalih smjesa podešen je otopinom natrijevog hidroksida i sumporne kiseline. Mijenjani su sljedeći parametri: koncentracija rodamina B, koncentracija Fe^{2+} , koncentracija H_2O_2 , pH i koncentracija anorganskih iona, dok su ostali parametri bili konstantni. Da bi se ispitaio utjecaj anorganskih iona, u reakcijsku smjesu se dodavala određena koncentracija iona. Svakih 5 minuta uzimalo se 2 mL uzorka iz reakcijske smjese, filtriralo kroz filter papir, te mjerila apsorbancija UV-Vis spektrofotometrom. Rezultati su pokazali da povećanje koncentracije H_2O_2 uzrokuje povećanje količine hidroksilnih radikala i time raste učinkovitost razgradnje rodamina B. Međutim, previsoka koncentracija H_2O_2 dovodi do zarobljavanja hidroksilnih radikala zbog stvaranja hidroperoksidnih radikala i usporava razgradnju boje. Povećanjem koncentracije rodamina B s $5 \cdot 10^{-4}$ na $8,4 \cdot 10^{-4}$ M, stopa razgradnje se povećala s 94,43% na 96,02%, što ukazuje da dodavanje Fe^{2+} poboljšava stopu razgradnje rodamina B. Primijećeno je da pri koncentracijama iznad $8,4 \cdot 10^{-4}$ M stopa razgradnje opada, a razlog tome je sudjelovanje Fe^{2+} u sekundarnoj reakciji u kojoj troši hidroksilne radikale. To pokazuje da je optimalna stopa razgradnje rodamina B postignuta pri koncentraciji Fe^{2+} jednakoj $8,4 \cdot 10^{-4}$ M, kada omjer $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ iznosi 35,7. Osim toga, gotovo potpuna razgradnja (98,52%) primijećena je nakon 5 minuta pri niskim koncentracijama rodamina B ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$). Pri visokim koncentracijama (10 mg L^{-1}) razgradnja je bila relativno spora, s postotkom od 94,27% nakon 30 minuta. Postupno smanjenje stope razgradnje s početnom koncentracijom moglo bi se objasniti reakcijama konkurencije između molekula bojila i onih međuprodukata koji nastaju tijekom Fentonovog oksidacijskog procesa. Razgradnja rodamina B provedena pri različitim vrijednostima pH (1,5, 2,0, 3,0 i 4,0), ukazuje da su stope razgradnje veće u vrlo kiselom mediju (pH između 1,5 i 2,0) nego pri pH između 3,0 i 4,0. Postotak razgradnje od 99,42% postignut je pri pH vrijednosti od 1,5 ili 2,0, što predstavlja optimalne uvjete za razgradnju rodamina B. Prisutnost anorganskih iona dovela je smanjenja stope razgradnje. Osim toga, primijećeno je da se za određeni ion, povećanjem njegove koncentracije, stopa razgradnje rodamina B dodatno smanjuje. Prema rezultatima, anorganski ioni značajno usporavaju stopu razgradnje rodamina B u sljedećem redoslijedu: $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$. Prisustvo tih iona dovodi do konkurencije između organske tvari i hidroksilnih radikala, što usporava oksidaciju rodamina B. Anorganski ioni reagiraju s hidroksilnim radikalima stvarajući anorganske radikale s manjom oksidacijskom moći u usporedbi s hidroksilnim [42].

4.10 Razgradnja 4-merkaptobenzojeve kiseline

4-merkaptobenzojeva kiselina (slika 8.) koristi se kao intermedijer u proizvodnji sintetičkih organskih spojeva, farmaceutika, bojila i agrokemikalija. Zbog sve veće upotrebe tih spojeva u današnje vrijeme može doći do štetnog utjecaja na okoliš ako se ne razgrade.



Slika 8. Struktura 4-merkaptobenzojska kiselina

Degradacija 4-merkaptobenzojeve kiseline provedena je foto-Fentonovim procesom. Otopljeno je 0,03 g kiseline u metanolu u okrugloj boci, a zatim su dodani otopina željezova(II) sulfata (3,5 mL, 0,1 M), vodikov peroksid (0,25 mL, 30%) i sumporna kiselina (0,25 M) za održavanje pH. Ukupni volumen reakcijske smjese doveden je na 100 mL dodavanjem metanola. Smjesa je bila izložena svjetlu volframove lampe (2×200 W) na udaljenosti od 30 cm od reaktora. Vodeni filter (debljine 15 cm) je postavljen između izvora svjetlosti i reaktora kako bi se uklonile toplinske radijacije. Napredak reakcije praćen je uz pomoć TLC-a svakih 2 sata. Proizvod je identificiran standardnim testovima. U početnim fazama reakcije, na TLC ploči u jednoj komori promatran je samo jedan trag koji odgovara početnom spoju. Nakon 4 sata, uočen je trag dva spoja: početnog i fotoprodukta, a reakcija se provodila do kraja (7 sati). Brzina oksidacije ovisi o različitim parametrima kao što su supstrat, H_2O_2 , $FeSO_4$, pH, polaritet otapala i vrsta katalizatora. Primijećeno je da se povećavanjem koncentracije supstrata, prinos fotoprodukta također povećava do određenog optimalnog nivoa. Daljnjim rastom koncentracije supstrata, prinos fotoprodukta se smanjuje. Razlog tome može biti činjenica da povećavanjem koncentracije supstrata, samo dio svjetlosne intenzivnosti dolazi do površine katalizatora. Kako se koncentracija vodikovog peroksida povećava, prinos fotoprodukta također raste. Međutim, nakon određene koncentracije H_2O_2 , brzina reakcije se stabilizira i negativno utječe. To je moguće zbog autodekompozicije H_2O_2 u kisik i vodu te rekombinacije hidroksilnih radikala. Brzina reakcije se povećava s povećanjem koncentracije Fe^{2+} iona, do određenog limita, nakon kojeg učinkovitost opada. Razlog tomu može biti stvaranje smeđe zamućenosti koja ometa

apsorpciju svjetla potrebnog za foto-Fentonov proces ili zbog rekombinacije hidroksilnih radikala. Vrijednosti pH iznosile 1,8, 2,0, 2,2, 2,4 i 2,6, a brzina reakcije se povećavala do određenog limita (pH 2,2). Daljnjim povećanjem pH, prinos fotoprodukta se smanjivao. Smanjenje učinkovitosti u bazičnom području pripisuje se transformaciji željeza iz hidratizirane željezove(II) forme u koloidne željezove(III) vrste. U tom obliku, željezo katalitički razgrađuje H_2O_2 u kisik i vodu, bez stvaranja hidroksilnih radikala. Učinak polariteta otapala je proučen koristeći širok raspon otapala s različitom polarnošću: etil-acetat, aceton, etanol i metanola te je primijećeno da brzina fotooksidacije raste s povećanjem polariteta otapala. Kontrolnim eksperimentima, reakcija je izvedena u prisutnosti kisika i svjetla (bez dodavanja fotokatalizatora), kisika i fotokatalizatora (bez izlaganja svjetlu) te svjetla i fotokatalizatora (bez dodavanja kisika). Uočeno je da se u prvom slučaju nije formirao fotoprodukt, dok je prinos u drugom i trećem slučaju bio vrlo nizak. Stoga se moglo zaključiti da su i svjetlo i fotokatalizator nužni za fotoreakciju, dok kisik povećava brzinu reakcije [43].

5 ZAKLJUČAK

Zagađenje okoliša industrijskim otpadnim vodama izaziva veliku zabrinutost zbog neposredne prijetnje ljudskom zdravlju. Napredni procesi oksidacije temeljeni na Fentonu predstavljaju učinkovitu i inovativnu metodu za uklanjanje postojanih organskih onečišćivala (POP) iz različitih okolišnih medija. Često se integriraju u postupak obrade vode s glavnom svrhom razgradnje tih onečišćivala i smanjenja toksičnosti vode te povećanja biorazgradivosti organskih spojeva. Zbog svoje sposobnosti generiranja visoko reaktivnih hidroksilnih radikala, Fentonov proces omogućuje razgradnju i mineralizaciju širokog spektra organskih onečišćivala koja su inače otporna na konvencionalne metode obrade.

U ovom radu detaljno su prikazani različiti tipovi Fentonovih procesa, uključujući klasični Fentonov proces, foto-Fentonov proces te Fentonu sličan proces. Svaki od ovih procesa ima specifične prednosti i optimalne uvjete djelovanja. Na primjer, foto-Fentonov proces koristi UV svjetlost za dodatno ubrzanje reakcije i potpunu mineralizaciju onečišćivala. Prikazani su primjeri primjene Fentonovih procesa, kao i modifikacije procesa, u različitim industrijskim i okolišnim kontekstima koji potvrđuju visoku učinkovitost ovih metoda. Foto-Fentonov proces imao je dobre rezultate u uklanjanju TOC-a kod razgradnje herbicida klorimuron-etila i lijeka 3-aminopiridin te mitoksantrona, upotrebom kompleksa kalijeva ferioksalata. Fentonovi procesi se koriste i kod degradacije površine mikroplastike te u obradi procjednih voda i otpadnih voda, zagađenim bojilima. Ti procesi učinkovito smanjuju koncentraciju postojanih organskih zagađivala te značajno poboljšavaju biorazgradivost tretiranih otpadnih voda, čime se olakšava njihova daljnja obrada i smanjuje ekološki otisak. Napredni oksidacijski procesi temeljeni na Fentonu predstavljaju ključnu tehnologiju u borbi protiv postojanih organskih onečišćivala. Njihova primjena može značajno doprinijeti zaštiti ljudskog zdravlja i očuvanju okoliša te se preporučuje daljnje istraživanje i optimizacija ovih procesa kako bi se osigurala njihova široka primjena i učinkovitost u različitim okolišnim uvjetima.

6 LITERATURA

1. F. Soltani, N. Navidjouy, M. Rahimnejad, A review on bio-electro-Fenton systems as environmentally friendly methods for degradation of environmental organic pollutants in wastewater, *RSC Advances* **12** (2022) 5184–5213
2. I. Levchuk, M. Sillanpää, Titanium dioxide-based nanomaterials for photocatalytic water treatment, u: M. Sillanpää (ur.), *Advanced Water Treatment: Advanced Oxidation Processes*, Elsevier, Cambridge, 2020., pp. 4-6.
3. M. Trapidoa, T. Tenno, A. Goi, N. Dulova, E. Kattel, D. Klauson, K. Klein, T. Tenno, M. Viisimaa, Bio-recalcitrant pollutants removal from wastewater with combination of the Fenton treatment and biological oxidation, *Journal of Water Process Engineering* **16** (2017) 277–282
4. S. Harrad, *Persistent Organic Pollutants: environmental behaviour and pathways of human exposure*, Springer Science + Business Media, LLC, New York, 2001.
5. K. O. Badmus, J. O. Tijani, E. Massima, L. Petrik, Treatment of persistent organic pollutants in wastewater using hydrodynamic cavitation in synergy with advanced oxidation process, *Environmental Science and Pollution Research* **25** (2018) 7299–7314
6. <https://medium.com/@husnasheikk/persistent-organic-pollutants-known-unknowns-1d23863c2065> (pristup 16.7.2024.)
7. <https://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx> (pristup 6.8.2024.)
8. <https://www.nea.gov.sg/corporate-functions/resources/legislation-international-law/multilateral-environmental-agreements/chemical-safety/stockholm-convention> (pristup 13.6.2024.)
9. <https://www.unep.org/topics/chemicals-and-pollution-action/pollution-and-health/persistent-organic-pollutants-pops/why> (pristup 13.6.2024.)
10. https://mingo.gov.hr/UserDocsImages/klimatske_aktivnosti/zrak_tlo_svyjetlosno/pops_vodici_brosure/brosura_stockolmska.pdf (pristup 6.8.2024.)
11. https://www.epd.gov.hk/epd/english/international_conventions/pops/the_stockholm_convention.html (pristup 6.8.2024.)
12. N. U. Benson, O. D. Agboola, O. H. Fred-Ahmadu, G. E. De-la-Torre, A. Oluwalana, A. B. Williams, Micro(nano)plastics Prevalence, Food Web Interactions, and Toxicity

- Assessment in Aquatic Organisms: A Review, *Frontiers in Marine Science* **9** (2022) 851281
13. A. Skawina, A. Dąbrowska, A. Bonk, B. Paterczyk, J. Nowakowska, Tracking the micro- and nanoplastics in the terrestrial-freshwater food webs. Bivalves as sentinel species, *Science of the Total Environment* **917** (2024) 170468
 14. V. Forest, J. Pourchez, Can the impact of micro- and nanoplastics on human health really be assessed using in vitro models? A review of methodological issues, *Environment International* **178** (2023) 108115
 15. M. Ahmad, F. A. Ahmad, A. A. Alsayegh, M. Zeyaulah, A. M. AlShahrani, K. Muzammil, A. A. Saati, S. Wahab, E. Y. Elbendary, N. Kambal, M. H. Abdelrahman, S. Hussain, Pesticides impacts on human health and the environment with their mechanisms of action and possible countermeasures, *Heliyon* **10** (2024) e29128
 16. J. L. Martinez, Environmental pollution by antibiotics and by antibiotic resistance determinants, *Environmental Pollution* **157** (2009) 2893–2902
 17. S. I. Polianciuc, A. E. Gurzău, B. Kiss, M. G. Ștefan, F. Loghin, Antibiotics in the environment: causes and consequences, *Medicine and Pharmacy Reports* **93** (2020) 231–240
 18. <https://my.clevelandclinic.org/health/drugs/21531-antivirals> (pristup 18.6.2024.)
 19. R. Wang, J. Luo, C. Li, J. Chen, N. Zhu, Antiviral drugs in wastewater are on the rise as emerging contaminants: A comprehensive review of spatiotemporal characteristics, removal technologies and environmental risks, *Journal of Hazardous Materials* **457** (2023) 131694
 20. M. Perčić, Priprava poroznih nosača za uklanjanje industrijskih bojila iz vodene otopine. Diplomski rad. Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
 21. M. F. Hanafi, N. Sapawe, A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes, *Materials Today: Proceedings* **31** (2020) A141–A150
 22. N. Methneni, J. A. Morales-Gonzalez, A. Jaziri, H. B. Mansour, M. Fernandez-Serrano, Persistent organic and inorganic pollutants in the effluents from the textile dyeing industries: Ecotoxicology appraisal via a battery of biotests, *Environmental Research* **196** (2021) 110956
 23. <https://www.vodoprivreda.net/primjena-naprednih-oksidacijskih-procesa-u-preciscavanju-otpadnih-voda-fenton-proces/> (pristup 22.6.2024)

24. B. P. Vellanki, B. Batchelor, A. Abdel-Wahab, Advanced Reduction Processes: A New Class of Treatment Processes, *Environmental Engineering Science* **30** (2013) 264–271
25. K. B. Možar, M. Miloloža, V. Martinjak, F. Radovanović-Perić, A. Bafti, M. Ujević Bošnjak, M. Markić, T. Bolanča, M. Cvetnić, D. Kučić Grgić, Š. Ukić, Evaluation of Fenton, Photo-Fenton and Fenton-like Processes in Degradation of PE, PP, and PVC Microplastics, *Water* **16** (2024) 673
26. M. Niaounakis, C. P. Halvadakis, *Physico-Chemical Processes, Olive Processing Waste Management*, Elsevier, Oxford, 2006., pp. 160–161
27. <https://watermanaustralia.com/advancements-in-fenton-process-for-wastewater-treatment/> (pristup 3.7.2024.)
28. R. Ameta, A. K. Chohadia, A. Jain, P. B. Punjabi, Fenton and Photo-Fenton Processes, u: S. C. Ameta, R. Ameta (ur.), *Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment*, Elsevier, Cambridge, 2018., pp. 51–71
29. B. Jain, A. K. Singh, H. Kim, E. Lichtfouse, V. Sharma, Treatment of organic pollutants by homogeneous and heterogeneous Fenton reaction processes, *Environmental Chemistry Letters* **16** (2018) 947–967
30. N. Wanga, T. Zheng, G. Zhang, P. Wang, A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering* **4** (2016) 762–787
31. C.W. Yang, D. Wang, Q. Tang, The synthesis of NdFeB magnetic activated carbon and its application in degradation of azo dye methyl orange by Fenton-like process, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **45** (2014) 2584–2589
32. H.Y. Xu, W.C. Liu, S.Y. Qi, Y. Li, Y. Zhao, J.W. Li, Kinetics and optimization of the decoloration of dyeing wastewater by a schorl-catalyzed Fenton-like reaction, *Journal of the Serbian Chemical Society* **79** (2014) 361–377
33. Q. Q. Cai, L. Jothinathan, S. H. Deng, S. L. Ong, H. Y. Ng, J. Y. Hu, Fenton- and ozone-based AOP processes for industrial effluent treatment, u: M. P. Shah (ur.), *Advanced Oxidation Processes for Effluent Treatment Plants*, Elsevier, London, 2020., pp. 36.
34. K. Bule Možar, M. Miloloža, V. Martinjak, M. Cvetnić, H. Kušić, T. Bolanča, D. Kučić Grgić, Š. Ukić, Potential of Advanced Oxidation as Pretreatment for Microplastics Biodegradation, *Separations* **10** (2023) 132

35. R. P. Cavalcante, L. da Rocha Sandim, D. Bogo, A. M. J. Barbosa, M. E. Osugi, M. Blanco, S. C. de Oliveira, M. de Fatima Cepa Matos, A. Machulek Jr., V. S. Ferreira, Application of Fenton, photo-Fenton, solar photo-Fenton, and UV/H₂O₂ to degradation of the antineoplastic agent mitoxantrone and toxicological evaluation, *Environmental Science Pollution Research* **20** (2013) 2352–2361
36. A. Machulek Jr., S. C. Oliveira, M. E. Osugi, V. S. Ferreira, F. H. Quina, R. F. Dantas, S. L. Oliveira, G. A. Casagrande, F. J. Anaissi, V. O. Silva, R. P. Cavalcante, F. Gozzi, D. D. Ramos, A. P.P. da Rosa, A. P.F. Santos, D. C. de Castro, J. A. Nogueira, Application of Different Advanced Oxidation Processes for the Degradation of Organic Pollutants, in: M. Nageeb Rashed (ur.), *Organic Pollutants - Monitoring, Risk and Treatment*, Intech, Rijeka, 2013., pp. 150–153
37. C. Corminboeuf, F. Carnal, J. Weber, J. M. Chovelon, H. Chermette, Photodegradation of Sulfonylurea Molecules: Analytical and Theoretical DFT Studies, *Journal of Physical Chemistry A* **107**(47) (2003) 10032–10038
38. D. Ortiz, M. Munoz, J. Nieto-Sandoval, C. Romera-Castillo, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, Insights into the degradation of microplastics by Fenton oxidation: From surface modification to mineralization, *Chemosphere* **309** (2022) 136809
39. J.C. Wang, H. Wang, Fenton treatment for flotation separation of polyvinyl chloride from plastic mixture, *Separation and Purification Technology* **187** (2017) 415–425
40. H. Kušić, A. Lončarić Božić, N. Koprivanac, Fenton type processes for minimization of organic content in coloured wastewaters: Part I: Processes optimization, *Dyes and Pigments* **74** (2007) 380–387
41. L. Tongbin, Z. Hui, J. Liang, J. Rong, P. Chengsi, W. Guangli, D. Yuming, Z. Yongfa, Photocatalysis-self-Fenton system over edge covalently modified g-C₃N₄ with high mineralization of persistent organic pollutants, *Environmental Research* **222** (2023) 11536
42. O. Kambiré, A. Abollé, R Kouakou Adjoumani, E. Koffi Akissi, S. Koffi Konan, E. Kouadio Kouakou, J. Kimou Kouakou, S. Koné, L. Ouattara, Oxidation of rhodamine B using the Fenton process: optimization, kinetics and inorganic ions studies, *Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie* **051** (2022) 45–55
43. D. Kumar, Photo-Fenton and Fenton Processes for the Degradation of 4-Mercaptobenzoic Acid, *Acta Chimica & Pharmaceutica Indica* **5** (2015) 88–92

