

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
GRAFIČKI FAKULTET

ZAVRŠNI RAD

Aida Peštelić



Sveučilište u Zagrebu
Grafički fakultet

Smjer: Tehničko - tehnološki

ZAVRŠNI RAD

PROČIŠĆAVANJE VODA OBOJENIH INK JET BOJILOM

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Mirela Rožić

Student:

Aida Peštelić

Zagreb, 2014.

SAŽETAK

Pročišćavanje voda obojenih ink jet bojilom

Osnovne komponente ink jet bojila na bazi vode su nositelji obojena (izvorno obojene tekućine), aditivi, tvari za zadržavanje vlage i voda. Izvorno obojene tekućine (dye bojila) su potpuno raspršene i otopljene u vodi. U radu je ispitano pročišćavanje sintetske otpadne vode pripremljene otapanjem magenta ink jet bojila na bazi vode (Epson) u destiliranoj vodi. Ispitano je pročišćavanje ultrazvučnim ozračivanjem, adsorpcijom/oksidacijom na greensandu i kombinacijom ultrazvuka i greensanda. U dobivenim efluentima mjereni su parametri: ukupni organski ugljik (*UOU*), biokemijska potrošnja kisika (*BPK₅*) i kemijska potrošnja kisika (*KPK*).

Ključne riječi:

ink jet bojilo, greensand, kemijska potrošnja kisika, biokemijska potrošnja kisika, ukupni organski ugljik

ABSTRACT

Water purification of colored ink jet dye

The basic components of inkjet dyes are water-based carriers colored (originally colored liquid), additives, humectants and water. Originally colored liquid (dye colorants) are completely dispersed and dissolved in water. The study cleanses synthetic wastewater prepared by dissolving magenta inkjet dyes in water-based (Epson) in distilled water. Tested it cleanses ultrasonic irradiation, adsorption / oxidation of the greensand and the combination of ultrasound and greensand. The effluents obtained parameters were measured: total organic carbon (*TOC*), biochemical oxygen demand (*BOD*₅) and chemical oxygen demand (*COD*).

Keywords:

inkjet color, greensand, chemical oxygen demand, biochemical oxygen demand, total organic carbon

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1. Ink jet tehnologija	2
2.1.1. Opća podjela inkjet tehnologije	2
2.2. Ink jet bojila	4
2.2.1. Tinte na bazi bojila	6
2.2.2. Tinte na bazi pigmenata	7
2.3. Metode pročišćavanja voda obojenih ink jet bojilom	8
2.3.1. Analitičke metode	9
2.3.2. Napredni oksidacijski procesi	12
2.3.3. Fizikalno kemijski postupci obrade otpadnih voda	16
3. EKSPERIMENTALNI DIO	18
3.1. Materijali	18
3.1.1. Modelna voda	18
3.1.2. Greensand (zeleni pijesak)	18
3.2. Instrumenti i aparatura	19
3.3. Analitički postupci	21
3.3.1. Ispitivanje pročišćavanja adsorpcijom/oksidacijom na greensandu	21
3.3.2. Ispitivanje pročišćavanje ultrazvučnim ozračivanjem	21
3.3.3. Ispitivanje pročišćavanje kombinacijom ultrazvuka i greensanda	22
3.3.4. Određivanje ukupnog organskog ugljika	22
3.3.5. Određivanje kemijske potrošnje kisika	25
3.3.6. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (<i>BPK₅</i>)	25
4. REZULTATI	28
4.1. Ukupni organski ugljik	28
4.2. Kemijska potrošnja kisika	29
4.3. Biokemijska potrošnja kisika	30
4.4. Provodljivost	31
5. ZAKLJUČAK	32
6. LITERATURA	33

1. UVOD

Jaka bojila za ink jet tisak, odnosno njeni efluenti, stvaraju velike probleme za okoliš. Uzimajući u obzir toksičnost i sporu degradaciju, klasificiraju se kao ekološki opasni materijali. Razna istraživanja i razvoj metoda za pročišćavanje otpadnih voda uzimaju napredne oksidacijske procese kao značajne metode za pročišćavanje voda onečišćenih ink jet bojilom.

Napredni oksidacijski procesi prvenstveno uključuju stvaranje izrazito jakih hidroksilnih radikala koji zatim uništavaju opasne polutante. Uz napredne oksidacijske procese, kao dobra metoda uklanjanja polutanata navodi se adsorpcija na porozne materijale. Analitičke metode kao što su elektrovodljivost, kemijska potrošnja kisika (*KPK*), ukupni organski ugljik (*UOU*) i biokemijska potrošnja kisika (*BPK₅*) još dodatno pomažu analiziranje i praćenje degradacije organskog bojila.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Ink jet tehnologija

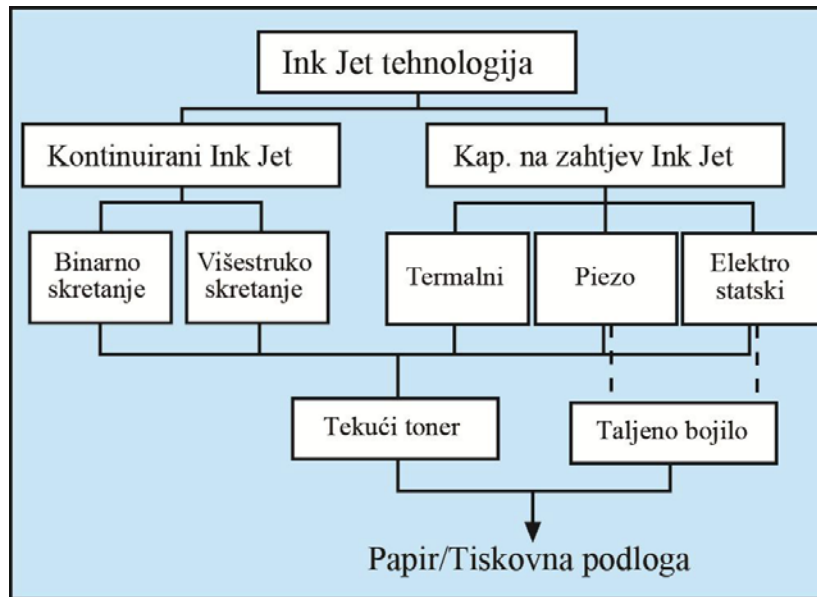
Općenito gledajući, ink jet tehnologija spada u non-impact printing (bez kontaktni tisak) te u načelu ne zahtijeva intermedijarni nosačza informacije (pr. ofsetni cilindar u ofsetnom tisku). Bez kontaktni tisak označava činjenicu da u tiskovnom procesu uređaj za otiskivanje nije u direktnom kontaktu sa tiskovnom podlogom. Tiskana slika se izrađuje na način da se kapljica boje u rasponu od 1 do 100 pikolitara štrca prema tiskovnoj podlozi te se na taj način ostvaruje željeni otisak. Sam naziv dolazi od engleske riječi ink (tinta) i jet (mlaznica).

Jedine sile koje djeluju u navedenom tisku rezultiraju udaranjem vrlo malih tekućih kapljica na tiskovnu podlogu. Na taj način se mogu tiskati lomljive tiskovne podloge, koje se inače konvencionalnim načinom zbog prevelike sile pritiska ne bi mogle otiskivati.

Ink jet tehnologija se upotrebljava za otiskivanje vrlo velikog opusa materijala, uključujući polimere, keramiku i metale predviđene za razne aplikacije. Biološki materijali, uključujući žive stanice, su također uspješno otisnute ink jet tehnikom. Najvažnije ograničenje navedene tehnike jest da tvar koja se ispisuje mora izričito biti u tekućem obliku (ili da sadrži male čvrste čestice raspršene u tekućem mediju) sa odgovarajućim reološkim svojstvima na mjestu otiskivanja. [1]

2.1.1. Opća podjela ink jet tehnologije

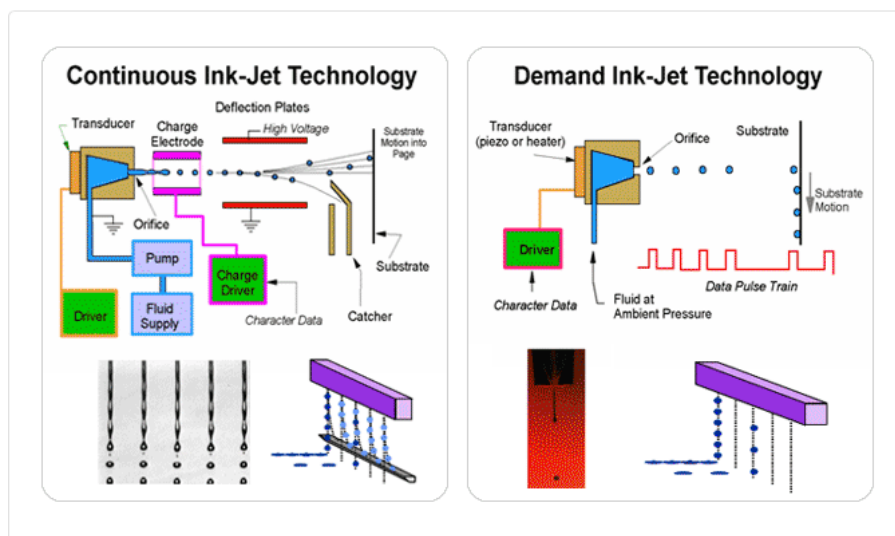
Ink jet otiskivanje uključuje produkciju malih kapljica tekućine i njihovu distribuciju na preciznim i točno određenim lokacijama na tiskovnoj podlozi. Najvažnije metode ispuštanja kapljica su opisane kao *kontinuirani ink jet* (continuous ink jet CIJ) i kao ispuštanje *kapljice na zahtjev* (drop-on-demand DOD). U oba načina, bojilo izlazi kroz mali i vrlo uski otvor zvan sapnica ili mlaznica (eng. nozzle). Općenita podjela je prikazana na slici 1. [2]



Slika 1: Shematska podjela Ink jet-a

(Kipphan, H., (2001.), The handbook of print media, Springer)

Osnovna razlika između dvije navedene metode leži u prirodi protoka kroz sapnice: u kontinuiranom ink jet-u, kako ime implicira, protok je kontinuiran, dok je drop-on-demand protok impuzivan. Kontinuirani ink jet sistem proizvodi kontinuirani tok kapljica od kojih su one kapljice koje se otiskuju na tiskovnu podlogu odabrane prema potrebi. Kod drop-on-demand otiskivanja, tinta je emitirana kroz otvor kako bi se formirale kratke mlazi tinte koje se zatim kondenziraju u kapljicu samo kad je ista potrebna. [3]



Slika 2: Razlika između drop on demand i kontinuiranog ink jet-a

(izvor: http://www.unijet.co.kr/eng/main/sub04_01.html 30.8.2014.)

2.2. Ink jet bojila

Glavna uloga bojila je prijenos molekula specifičnog obojenja na tiskovnu podlogu. Za zadovoljenje te funkcije potrebna je optimalna reologija tiskarske boje. Idealna tiskarska boja je ona koja je dovoljno tekuća da bez poteškoća prođe kroz sapnice ispisne glave bez da uzrokuje začepljenja, a istovremeno da se ne sasuši u njima. Zbog tog razloga, bojila za ink jet tisak su pažljivo filtrirana tijekom proizvodnje kako bi se uklonile sve čestice koje bi mogle začepiti uske kanale i mlaznice pisača na kojima se otiskuje. [4]

Ink jet tiskarske boje su obično dinamičkog koeficijenta viskoznosti oko 0,001 Pa·s. Zbog izrazito niske viskoznosti, rezultat ispisa će uvelike ovisiti o površini tiskovne podloge. Tiskovna podloga mijenja geometrijski oblik otiska čak 90-95%. Nanos bojila na tiskovnu podlogu ovisi o samom tipu bojila, ali je obično debljine oko 0,5 mikrona. Naneseno bojilo na tiskovnu podlogu pritom se suši penetracijom i hlapljenjem.

Problemi sa deformacijom otisnutih elemenata su najčešće riješeni raznim površinskim premazima koji pohranjuju tekućinu u sebe i sprečavaju njeno razlijevanje. Kvalitetan papir za ink jet printere posjeduje sloj sa određenim nabojem, te u tom slučaju bojila suprotnog naboja su privučena i zadržana na sloju. [5]

Kemijski gledano, boje u ink jet tisku mogu biti na bazi vode (*engl. Water-based*), otapala (*engl. Solvent-based*), ulja (*engl. Oilbased*), a postoje i UV boje (*engl. UV-curable*). [6]

U ovom završnom radu proučavati će se ink jet bojila na bazi vode. Ink jet bojila na bazi vode su sačinjene od slijedećih sastojaka: nositelja obojenja, aditiva, vode i tvari za zadržavanje vlage (u većini slučajeva to su etilen glikol i dietanolamin) [7]. Sastav bojila na bazi vode i uloga svakog pojedinog sastojka se može prikazati slijedećom tablicom (tablica 1):

Tablica 1: *Sastav bojila na bazi vode*

(M. Jakelić, Postojanost i trajnost ink jet otisaka, diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2012.)

Sastojci	Funkcija	Udio koji zauzimaju u bojilu
Nositelj obojenja (pigmenti ili bojila)	Daju obojenje i ton	0,5-10%
Otapala (alkoholi)	Sprečavaju promjene u dimenzionalnoj stabilnosti papira i sušenje boje u mlaznicama	5-50%
Površinski aktivne tvari	Poboljšavaju močenje bojila za tiskovnu podlogu	0-2%
Polimerna veziva	Daju sjaj otisku i produljuju mu vijek trajanja	0-10%
Voda	Nosioc izvorno obojenih pigmenata i tekućina	65%
Ostali dodaci	Sprečavaju koroziju, rast mikroorganizama, itd.	ostalo

Ink jet pisači danas uglavnom koriste dvije vrste koloranata, odnosno nositelja obojenja – tinte s kolorantima na bazi bojila (*engl. dye based inks*) te pigmentirane tinte (koloranti na bazi pigmenata). Temeljna je razlika među njima u tome da su tinte na bazi bojila (*dye tinte*) topive u otapalu dok to nije slučaj kod pigmentiranih tinta. [8]



Slika 3: *Koloranti u ink jet bojama*

(S. Jamnicki, predavanja iz kolegija Tiskarske boje, predavanje: Boje za ink jet tisak, Grafički fakultet, Zagreb, 2014)

2.2.1. Tinte na bazi bojila

Tinte na bazi bojila (dye tinte) su najuobičajenije i načinjene su uglavnom od bojila, deionizirane vode te alkohola koji ubrzava sušenje tinte i dodataka.

Prednosti dye tinte su te da mogu prikazati veliki gamut (odnosno volumen boja) na otisku, što omogućuje otiskivanje kolornog otiska visoke kvalitete, ali i protok bojila bez stvaranja problema sa začepeljivanjem sapnica što je izuzetno bitno za lako održavanje pisača. U kombinaciji s vodom kao otapalom tvore gotovo pa idealno rješenje za ink jet tisak.

Dodatna prednost dye tinte je da se dye molekule kemijski integriraju u druge sastojke tinte. Kao rezultat interakcije dobivamo bolju optičku jasnoću i sjaj od pigmentiranih bojila posebno ako se dodaju pojačivači boje proizvedeni za svrhu da pojačaju izgled i intenzitet boja.

Zbog toga što se dye bojila sastoje od pojedinačnih molekula, ona su sposobna fokusirati svjetlo te kao rezultat toga jako dobro reflektiraju boju. To čini boje življim na otisku, ali nažalost u isto vrijeme znači da ih je puno lakše uništiti djelovanjem svjetla i plinova.

Stoga, negativne strane su lošija otpornost na svjetlo (prvenstveno zbog njihove veličine i kemijskog oblika), što je posebno primjetno kod magenta bojila, te problemi s otpornosti otiska na vodu (dolazi do natapanja papira). [9]

2.2.2. Tinte na bazi pigmenata

S druge strane, pigmenti kao koloranti u ink jet bojama imaju puno bolje otpornosti prema svjetlu i plinovima, te bolju pokritnost. Bitno je naglasiti činjenicu da pigmenti mogu imati i do 10 000 molekula po jednoj čestici, koje se nalaze koncentrirane u malim kristalima, što im omogućava manju izloženost svjetlu i polutantnima iz plinova.

Kao negativne karakteristike pigmenata ističu se manji gamut, slab sjaj otiska (*engl. dull*), lošije fokusiranje svjetla i problemi sa začepeljivanjem sapnica. Iz navedenog razloga, pigmenti koji se primjenjuju u ink-jet tisku moraju imati promjer čestica manji od 3 μm , a optimalno je da su submikronskih veličina. Kao koloranti češće se koriste u piezoelektričnom drop-on-demand ink jet tisku, kao i za namjene vanjskog izlaganja otisaka. [10]



Slika 4: *Prikaz netopivog finog praha pigmenata*

(S. Jamnicki, predavanja iz kolegija Tiskarske boje, predavanje: Koloranti tiskarskih bojila, Grafički fakultet, Zagreb, 2014.)

2.3. Metode pročišćavanja voda obojenih ink jet bojilom

Zagađenje vode, zraka i zemlje predstavljaju najveće ekološke probleme današnjeg suvremenog svijeta. Predmet istraživanja znanstvenika koji se bave zagađivačima su razni lijekovi, sredstva za održavanje osobne higijene i naravno, boje. Navedena zagađivala nezaustavljena uređajima za obradu otpadnih voda mogu dospjeti u površinske vode i kroz tlo do podzemnih voda te samim tim činom ugroziti opskrbu pitkom vodom.

Otpadne vode onečišćene ink jet bojilom su industrijskog podrijetla i prisutni sastojci u boji su biološki teško razgradljivi. Organske tvari u onečišćenoj otpadnoj vodi su antropogenog podrijetla (umjetne tvari koje u pravilu u prirodi nema), te industrijskim procesima se distribuiraju u okoliš. Istraživanja u području tehnologija obrade vode u svijetu sve se više orijentiraju na ekonomičnost procesa i na njihovu ekološku prihvatljivost. Utrošena energija i nusprodukti postaju glavni elementi za ocjenjivanje prihvatljivosti tehnologije obrade vode. [11]

2.3.1. Analitičke metode

Za ispitivanje kakvoće otpadnih voda u laboratoriju koriste se u analitičke metode propisane standardima koji se izvode određenim procedurama. Neki od pokazatelja koji će se ispitivati u ovom radu su: BPK₅ (biokemijska potrošnja kisika u vremenu od 5 dana), KPK (kemijska potrošnja kisika), TOC (ukupni organski ugljik) i elektrovodljivost.

2.3.1.1. Elektrovodljivost

Provodljivost (elektrovodljivost) je električno svojstvo vode. Ovisi o koncentraciji iona prisutnih u vodi, njihovoj pokretljivosti, vrsti, kao i temperaturi na kojoj se određuje. Otopine većine anorganskih spojeva relativno su dobro provodljive te samim time i dobri vodiči. Standardna jedinica elektrovodljivosti je simens po metru [S/m] ili milisimens po metru [mS/m].

Određivanje elektrovodljivosti uključuje i mjerenje njezine recipročne vrijednosti – električnog otpora. Pa se prema tome elektrovodljivost može definirati i kao recipročna vrijednost otpora u omima mjerena između dviju suprotnih strana kocke jednoga kubičnog centimetra vodene otopine pri određenoj temperaturi. Izmjerenom vrijednošću električne vodljivosti možemo procijeniti stupanj mineralizacije vode i tako ocijeniti o kojoj je vrsti vode riječ. [12]

Tablica 2: *Vrijednosti elektrovodljivosti za različite vrste tekućina*

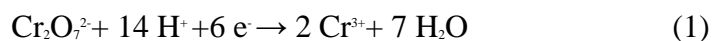
Vrsta otopine	Elektrovodljivost [mS/m]
Destilirana voda	0,2-0,1
Slatka i pročišćena voda	5-50
Visoko mineralizirana voda	>100
Industrijska otpadna voda	>1000

Navedene vrijednosti prikazane u tablici se povećavaju i do dva puta apsorpcijom atmosferskog ugljikovog dioksida. Također, smanjenjem pH vrijednosti u otpadnoj vodi ukazuje se na velike vrijednosti elektrovodljivosti zbog visoke ekvivalentne vrijednosti vodikovih iona.

2.3.1.2. KPK (kemijska potrošnja kisika)

Kemijska potrošnja kisika je veličina koja označava količinu organskih otpadnih tvari u otpadnoj vodi koje se mogu oksidirati u vrućoj smjesi kromne i sulfatne kiseline. I bikromat i sulfatna kiselina su vrlo jaki oksidansi, higroskopskog karaktera (svojstvo čvrstih ili tekućih tvari da upijaju ili zadržavaju vodu iz okoline) te se često koriste u analitičkoj kemiji. KPK se koristi za procjenu stupnja zagađenja vode organskim materijama.

Količina organskih tvari koje su se oksidirale, izražene kao ekvivalent kisika, proporcionalna je utrošku kalij bikromata. Iz utrošene količine dikromata izračunava se ekvivalent utrošenog kisika. Bikromat se reducira prema jednadžbi (1):



Iz prikazane jednadžbe uočava se da je svaki pojedini bikromatni ion po oksidacijskoj sposobnosti ekvivalentan sa tri kisikova atoma, jer svaki atom kisika prima dva elektrona kada se ponaša u obliku oksidacijskog sredstva. [13]

2.3.1.3. BPK₅ (biokemijska potrošnja kisika u trajanju 5 dana)

Biokemijska potrošnja kisika je veličina koja označava količinu kisika (izraženu u mg/L) potrebnu da se razgradi organska tvar u 1 L otpadne vode pomoću aerobnih bakterija, pri konstantnoj temperaturi od 20 °C, tijekom 5 dana.

Navedeni postupak obrade otpadnih voda spada u biološko-biokemijske procese. Kod biokemijske razgradnje otpadne vode najbitnije su aerobne bakterije koje kao posrednici pomoću kisika iz otpadne vode prevode nestabilne organske spojeve u stabilne okside. Proces

oksidacije se odvijaju tako dugo dok ima kisika na raspolaganju. Kada se potroši sav kisik, aerobne bakterije prestaju sa radom te na njihovo mjesto dolaze anaerobne bakterije koje uzimaju vezani kisik (npr. iz nitrata, sulfata itd.) i troše ga.

Biokemijska potrošnja kisika ovisi o vrsti otpadne tvari i biokemijske razgradnje, vrsti i broju organizama koji se nalaze u vodi, koncentraciji kisika, temperaturi, trajanju ispitivanja, osvjetljenju i opterećenosti bioloških procesa zbog prisutnosti spojeva koji mogu djelovati otrovno ili inhibicijski. [14]

2.3.1.4. Određivanje ukupnog organskog ugljika (UOU)

Ugljik je biogeni element i kao takav je temelj života na zemlji. Poslije vodika, tvori više spojeva nego svi ostali kemijski elementi zajedno. Razlog tome je to što se ugljikovi atomi u spojevima mogu međusobno povezivati jednostrukim, dvostrukim i trostrukim kovalentnim vezama na različite načine u dugačke lance i prstenove. Općenito ugljik se u prirodi može naći u organskom i anorganskom obliku.

Anorganski oblici ugljika se mogu naći u sedimentnim stijinama, a obično su u obliku karbonata. Dva najčešća anorganska oblika ugljika su kalcit (CaCO_3) i dolomit [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$]. S druge strane, organski oblici ugljika su dobiveni iz razgradnje biljaka i životinja. Osim prirodno dobivenog organskog ugljika, postoje i izvori koju su dobiveni antropogenim aktivnostima. Razna izlivanja otpadnih voda u okoliš uzrokuju kontaminacije te povećavaju sveukupni ugljik što najčešće doprinosi ukupnom onečišćenju okoliša. [15]

Ukupni organski ugljik (UOU) se definira kao razlika između ukupnog ugljika i anorganskog ugljika. Odnosno, UOU je parametar koji se određuje mjerenjem CO_2 koji nastaje katalitičkom oksidacijom sadržanoga ugljika (C) u vodi. Postoje razne metode određivanja ukupnog organskog ugljika, a u ovom radu će se obrađivati kolorimetrijska Hach metoda. [16]

2.3.2. Napredni oksidacijski procesi

Prethodno navedene zahtjeve za ekološkom prihvatljivošću i ekonomskom isplativošću procesa zadovoljavaju takozvani napredni oksidacijski procesi (*engl. Advanced Oxidation Processes, AOPs*) kojima se uspješno mogu razgraditi različita organska zagađivala u vodenom mediju.

Napredni oksidacijski procesi predstavljaju alternativu tradicionalnim biološkim, kemijskim i fizikalnim metodama obrade otpadnih voda. Navedeni procesi ne proizvode sekundarni otpad što je i njihova velika prednost pred klasičnim postupcima obrade.

Napredni oksidacijski procesi se definiraju kao procesi u kojima, pod utjecajem energije (kemijske, električne ili energije zračenja) dolazi do stvaranja vrlo reaktivnih hidroksilnih radikala i to u količini dovoljnoj da razgrade većinu organskih spojeva prisutnih u otpadnoj vodi u datim uvjetima atmosferskog tlaka i temperature.

Kada u nekoj reakciji oksidacije nastanu reaktivni slobodni radikali, slijede naknadne oksidacijske reakcije između nastalih radikala i drugih reaktanata (organskih i anorganskih) sve dok se ne formiraju termodinamički stabilni oksidacijski produkti. U ovom radu će se koristiti jedan takav proces, ultrazvučno ozračivanje. [17]

2.3.2.1. Ultrazvučno ozračivanje tekućina (Sonokemija)

Sonokemija je, po definiciji, grana kemije koja proučava utjecaj ultrazvučnih valova na kemijsku reaktivnost. Kod ultrazvučnog ozračivanja tekućina, upotrebljava se ultrazvuk visokog intenziteta sa rasponom frekvencija od 20 do 100 kHz. Ta frekvencija uzrokuje određene fizikalne i kemijske reakcije u tekućinama za koje je namijenjena.

Prilikom prolaska ultrazvučnog vala kroz medij dolazi do nastanka longitudinalnih valova koji uzrokuju stvaranje područja promjenjivih kompresija i ekspanzija tlaka. Zvučni val je određen svojom amplitudom (A) i varijabilnom frekvencijom (f) te valnom duljinom (l) i koeficijentom prigušenja (α). Koeficijent

prigušenja(α) je mjera smanjenja amplitude ultrazvučnog valanakon njegova prolaska materijalom te se može definirati slijedećim izrazom (2):

$$A = A_0 \cdot e^{-\alpha x} \quad (2)$$

Gdje je A_0 početna amplituda zvučnog vala, a x prijeđena udaljenost. [18]

U tekućini se pojavljuje fenomen *kavitacije*; stvaranje, rast i snažni raspad mjehurića u tekućini. Dolazi do formiranja milijuna mikroskopskih mjehurića koji se šire pod utjecajem negativnog tlaka, a zatim naglo implodiraju pod utjecajem pozitivnog tlaka. Kada negativni tlak premaši lokalnu površinsku napetost tekućine dolazi do udaljavanja molekula tekućine i stvaranja šupljina koje se pune plinom ili parom.

Rast šupljine za vrijeme svake ekspanzije ultrazvuka nešto je veći od smanjenja šupljine za vrijeme kompresije. Na taj način tokom brojnih kompresijskih i ekspanzijskih faza ultrazvuka, šupljina raste. Kada mjehurić dosegne određenu kritičnu veličinu, ne može više učinkovito apsorbirati energiju i kao rezultat toga mjehurić se urušava sam u sebe.

Takve ciklusne fluktuacije tlaka dovode do formiranja velikog broja udubljenja uslijed povećanja površine mjehurića i uzrokuju nastajanje udarnih valova. Udarni valovi uzrokuju vrlo visoke temperature (do 5500 K) i tlakove (do 100 MPa), brzine zagrijavanja i hlađenja od cca 1010 K/s što dovodi do mijenjanja fizikalno kemijskih svojstava lokalnih molekula. Karakteristike ultrazvuka su iznimno velike temperature, tlakovi te brzine. [19]

2.3.2.1.1. *Kavitacija u homogenim sustavima (tekuće – tekuće) UZ boja*

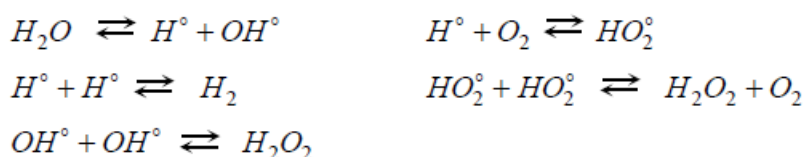
Tijekom zadnjeg desteljeća, sonokemijske degradacijske metode su postale izvor hidroksilnih radikala za svrhu uklanjanja polutanata organskog podrijetla kao što su bojila. Slobodni radikali su vrlo reaktivne čestice jer posjeduju nesporeni elektron.

Obično se nakon vrlo kratkog vremena spajaju s drugim molekulama ili slobodnim radikalima. Kavitacija u homogenim sustavima se, u većini ispitivanja ovog područja, odnosi na sustav koji se sastoji od bojila i destilirane vode. [20]

Ultrazvučnim ozračivanjem tekućina dolazi do stvaranja, rasta i raspada mikrošupljina koje po svojem izgledu simetrične. Cijeli taj proces naziva se akustična kavitacija. Raspadom šupljine dolazi do termalne disocijacije molekula vode u šupljini i stvaranja visoko reaktivnih slobodnih radikala – primarno vodikovih i hidroksilnih.

Produkti ultrazvučnog ozračivanja vode su H_2 (molekularni vodik), OH° (hidroksil radikali), HO_2° (superoksid), H° (vodikovi radikali), H_2O_2 (vodikov peroksid) i e^- (aq) (solvatizirani elektroni).

Reakcijski mehanizmi su slijedeći:



Hidroksilni radikali su jaka oksidacijska sredstva sa oksidacijskim potencijalom od 2,80 V većim od ozona (2,07 V) i klora (1,39 V), te kao takva lako uzrokuju degradaciju vodotopivih bojila. [21]

2.3.2.1.2. Kavitacija u heterogenim sustavima (čvrsto – tekuće)

Iako većina bojila može biti demineralizirana u otpadnoj vodi sa ultrazvučnim ozračivanjem, taj postupak je najčešće vrlo spor. Tako se uz soničnu degradaciju uključuju i određeni katalizatori te apsorbirajući materijali. Raspad šupljine u blizini određene čvrste tvari je asimetričnog izgleda, za razliku od raspada šupljine u homogenim sustavima. To se događa iz razloga što površina krute čestice čini otpor protoku tekućine. Kao rezultat nejednolikog raspada dolazi do prodiranja tekućine

unutar šupljina i simultanog stvaranja mlazova velikih brzina. Potencijalna energija nastale šupljine se pretvara u kinetičku energiju mlaza.

Mlazovi tekućine mogu doseći brzine i do 400 km/h, te je ovaj efekt istovjetan usmjerenom štrcanju pod visokim tlakom i razlog zato što se ultrazvuk koristi za čišćenje. [22]



Slika 5: *Raspad šupljine u blizini krute čestice većeg od kritičnog polumjera šupljine*

2.3.3. Fizikalno kemijski postupci obrade otpadnih voda

2.3.3.1. Adsorpcija

Adsorpcija spada u fizikalno - kemijske procese pri kojem se tvari iz tekuće faze direktno vežu na čvrstu fazu (u procesu pročišćavanja voda to su najčešće aktivni ugljen, zeoliti, minerali ili gline). Proces uključuje povećanje koncentracije određene komponente (adsorbata) na površini čvrste faze (adsorbata) na površini čvrste faze (adsorbens). Adsorbens je, općenito, čvrsta tvar koja ima svojstvo vezanja molekula iz otopine ili plina na svojoj površini. Mehanizam adsorpcije se temelji na djelovanju privlačnih sila između površine adsorbensa i adsorbata, a očituje se oslobađanjem topline.

Čimbenici koji utječu na adsorpciju su površina i struktura pora adsorbensa, veličina čestice adsorbensa, kemijske karakteristike površine adsorbensa, karakteristike adsorbata, utjecaj vodikovih iona, utjecaj stranih iona te utjecaj temperature. [23]

2.3.3.1.1. Greensand (zeleni pijesak) kao adsorbens

Greensand je mineral nastao od glaukonita presvučen sa manganovim dioksidom MnO_2 . Glaukonit je zelenkasti mineral, hidrirani silikat željeza, aluminijska i kalijeva. Obično nastaje između 30 i 1000 metara pod morem. Čestice su uglavnom veličine zrnca pijeska ili finije.

Presvlaka glaukonita, manganov oksid je od značajne važnosti u tehnološkim primjenama od kojih su neke kataliza, ionska zamjena, molekularna adsorpcija, itd. Zbog toga se presvlaka manganovog oksida (MnO_2) ponekad namjerno nanosi kako bi se poboljšala adsorptivna moć određenog adsorbensa.

Manganovi oksidi su među najjačim prirodnim oksidansima u tlima i sedimentima s redukcijskim potencijalima između 1,27 i 1,50 V. Sposobni su oksidirati mnoga anorganska zagađivala, i široki niz organskih spojeva kao fenola, aromatskih

amina, antibiotika, ali i bojila. Mehanizmi uklanjanja bojila na Mn oksidima mogu, stoga, uključivati adsorpciju i oksidaciju. Prilikom oksidacije, MnO_2 na površini glaukonita se reducira u Mn^{2+} ione koji odlaze u vodu i/ili se mogu se ponovo adsorbirati. Zbog navedenih svojstva je vrlo pogodan za razgradnju bojila. [24]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Modelna voda

Otopina bojila koncentracije 100 mg/L pripravljena je otapanjem Epson magenta bojila u destiliranoj vodi. Sastav Epson bojila je slijedeći:

Tablica 3: *Sastav Epson magenta bojila*

Sastojak:	Udio u masi bojila:
Dye	1,5%
Glicerol	8%
Etilen glikol	28%
Urea	1%
Destilirana voda	61,5%



Slika 6: *Modelna voda*

3.1.2. Greensand (zeleni pijesak)

Greensand je zrnasti materijal, ljubičasto-crne boje nastao od glaukonitnog pijeska (Slika 7). Glaukonit je vrlo čest mineral u klasi minerala zeolita, presvučen tankim slojem manganova dioksida (MnO_2) (s). Gustoća glaukonita je oko $2,4 \text{ g/cm}^3$.



Slika 7: *Greensand*

3.2. *Instrumenti i aparatura*

Za određivanje ukupnog organskog ugljika korišten je DR 890 kolorimetar, Hach (Slika 8).



Slika 8: *Kolorimetar*

Za digestiju uzoraka korišten je DRG 200 reaktor (Slika 9).



Slika 9: *DRG 200 reaktor*

Za određivanje vrijednosti pH otopina i količine kisika korišten je instrument:

inoLab_IDS, Multi 9310 (Slika 10).

Analitička vaga; Crystal, Gibertini.

Centrifuga Tehnica; Centric.

Rotacijska tresilica; Edmund Bühler GmbH (Slika 11).



Slika 10: *inoLab_IDS, Multi 9310*



Slika 11: *Rotacijska tresilica*

3.3. *Analitički postupci*

3.3.1. Ispitivanje pročišćavanja adsorpcijom/ oksidacijom na greensandu

Eksperimenti ispitivanja provodili su se šaržnim postupkom pri temperaturi 25°C. Šaržni proces je onaj proces u kojem se niz operacija odvija u nekom vremenskom periodu na odvojenom, pojedinom predmetu ili grupi materijala.

U plastične bočice volumena 50 cm³ izvagano je 0,50 g adsorbensa greensanda i preliveno s 50 cm³ otopine bojila. Ispitivano je uklanjanje ukupnog organskog ugljika iz otopine bojila pri vremenima mućkanja od 135 i 220 minuta. Otopine su mućkane na rotacijskoj tresilici brzinom od 250 o/min. Nakon mućkanja, otopine su centrifugirane, a u dobivenim supernatantima određen je ukupni organski ugljik (*UOU*), kemijska (*KPK*) i biokemijska potrošnja kisika (*BPK₅*).

3.3.2. Ispitivanje pročišćavanja ultrazvučnim ozračivanjem

U staklene čaše volumena 50 cm³ preliveno je 50 cm³ otopine bojila. Pročišćavanje je provedeno ultrazvučnom sondom, Sonopuls HD 3100 (Slika 12). Ultrazvučna sonda je programibilna, tj. omogućuje podešavanje temperature, vremena trajanja i snage ultrazvuka te pohranjivanja do 10 programa s različitim postavkama eksperimentalnih uvjeta.

Snaga koja je podešena bila je 30 W. Trajanje ultrazvuka bilo je 5 minuta. Nakon ultrazvučnog pročišćavanja, otopine su centrifugirane, a u dobivenim supernatantima određen je ukupni organski ugljik, kemijska i biokemijska potrošnja kisika.



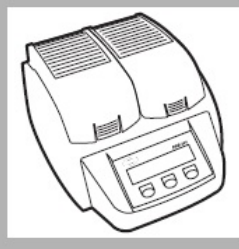

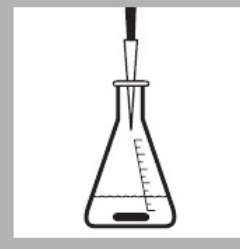
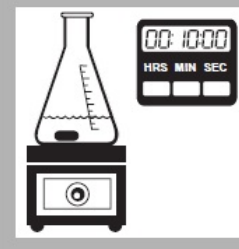
Slika 12: *Ultrazvučna sonda*

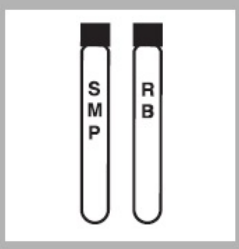
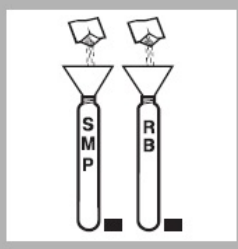


3.3.3. Ispitivanje pročišćavanje kombinacijom ultrazvuka i greensanda



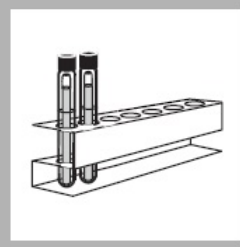

U staklene čaše volumena 50 cm³ izvagano je 0,50 g adsorbensa greensanda i preliveno s 50 cm³ otopine bojila. Pročišćavanje je provedeno ultrazvučnom sondom. Snaga koja je podešena bila je 30 W. Trajanje ultrazvuka bilo je 5 minuta. Nakon ultrazvučnog pročišćavanja, otopine su centrifugirane a u dobivenim supernatantima određen je ukupni organski ugljik, kemijska i biokemijska potrošnja kisika.


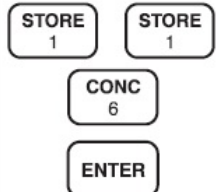


3.3.4. Određivanje ukupnog organskog ugljika


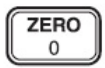


Ukupni organski ugljik određivan je kolorimetrijski Hach metodom 10129. Princip metode je taj da se uzorak prvo stavlja u kisele uvjete radi uklanjanja anorganskog ugljika. Organski ugljik u uzorku digestijom s persulfatom i kiselinom prevodi se u ugljikov dioksid. Ugljikov dioksid difundira u otopinu *pH* indikatora u indikator ampuli. Adsorpcijom ugljikovog dioksida u indikator nastaje karbonatna kiselina koja mijenja *pH* otopine indikatora a time i boju otopine indikatora. Količina promjene u boji razmjerna je količini organskog ugljika u uzorku (Slika 13).

			
DRG 200 uređaj se upali i zagrije na 103 – 105 ⁰ C	Dodaje se 10 mL uzorka u tikvicu od 50 mL	U tikvicu se dodaje 0,4 mL otopine pufera, pH 2.0.	Sadržaj u tikvici miješa se umjerenom brzinom 10 min

			
Označe se epruvete s kiselim otapalom: Uzorak i slijepa proba	Koristeći stakleni lijevak, dodaje se sadržaj jedne vrećice s persulfatnim praškom u svaku od epruveta	Pipetom se dodaje 3,0 mL destilirane vode u epruvetu sa slijepom probom i 3,0 mL uzorka u epruvetu s uzorkom.	Dvije plave ampule s pH reagensom isperu se s deioniziranom vodom i prebrišu s mekanim ubrusom

			
Po jedna neotvorena ampula stavi se u svaku od kuveta. Kada je oznaka od ampula na istoj razini kao i vrh epruvete, vrh ampule se slomi	Čvrsto se začepe epruvete i stave u reaktor 2 sata	Pažljivo se epruvete izvade iz reaktora i stave na stalak Sat vremena se hlade radi točnijih rezultata	TOC/COD adapter stavi se u kolorimetar i vrti dok ne sjedne, zatim se gurne u potpunosti unutra

			
<p>Unese se pohranjeni programski broj za UOU</p>	<p>Unese se: 116 enter Zaslon prikazuje mg/L i ZERO(nula) ikonu</p>	<p>Epruveta sa slijepom probom se prebriše vlažnim ubrusom, zatim sa suhim</p>	<p>Epruveta sa slijepom probom stavi se u adapter i pritisne dok čvrsto ne sjedne u adapter</p>

			
<p>Sklopka se prekrije s poklopcem kolorimetra</p>	<p>Pritisne se tipka ZERO (nula). Zaslon pokazuje: 0,0 mg/L C</p>	<p>Epruveta s uzorkom prebriše se vlažnim ubrusom, zatim sa suhim</p>	<p>Epruveta s uzorkom stavi se u adapter i pritisne dok čvrsto ne sjedne u adapter</p>

	
<p>Sklopka se prekrije s poklopcem kolorimetra</p>	<p>Stisne se tipka READ (očitaj). Zaslon pokazuje rezultat u mg/L C</p>

Slika 13: *Određivanje ukupnog organskog ugljika Hach metodom 10129*

(Hach, DR/890, Colorimeter, Procedures manual, 1997-2005. 403-405.)

3.3.5. Određivanje kemijske potrošnje kisika

Kemijska potrošnja kisika određivana je kolorimetrijski Hach metodom 8000 u rasponu od 0-15 000 mg/L. (Slika 14)

Rezultati navedene metode definiraju se kao masa O₂ izražena u mg potrošenog po litri uzorka pod određenim uvjetima. U navedenom postupku, uzorak se zagrijava dva sata uz snažni oksidans, kalijev dikromat. Oksidirajući organski spojevi reagiraju, reducirajući dikromatni ion (Cr₂O₇²⁻) u zelenu boju kromovog iona (Cr³⁺). Reagens za određivanje kemijske potrošnje kisika sadrži živine i srebrove ione. Srebro služi kao katalizator, a živa za kompleksne kloridne interferencije. [25]



Slika 14: Pripremanje uzoraka za određivanje kemijske potrošnje kisika Hach metodom 8000

3.3.6. Određivanje biokemijske potrošnje kisika (BPK₅)

Pri izračunavanju BPK₅ određuje se najprije trenutačna količina kisika u ispitivanom uzorku vode, a paralelan uzorak vode se čuva zatvoren na tamnom mjestu pri 20 °C 5 dana, a zatim se određuje preostala količina kisika. Razlika daje traženu BPK₅ vrijednost.

Dvije boce po Winkler-u (označene A i B) napune se do polovine vodom za razrjeđenje. Zatim se dodaje zadana količina uzorka otpadne vode trbušastom pipetom, a sterilnim uzorcima se dodaje 1 ml cjepiva u obje boce. Boce se napune pažljivo do

vrha vodom za razrjeđenje tako da u boci na stijenkama nema mjehurića zraka. Pažljivo se zatvori tako da ispod nakošenog dijela čepa također nema mjehurića zraka. (Slika 15)



Slika 15: Boce po Winkleru

U boci A odredi se odmah otopljeni kisik, a boca B stavlja se na inkubaciju 5 dana u termostat pri 20 °C, nakon čega se određuje otopljeni kisik. (Slika 16)



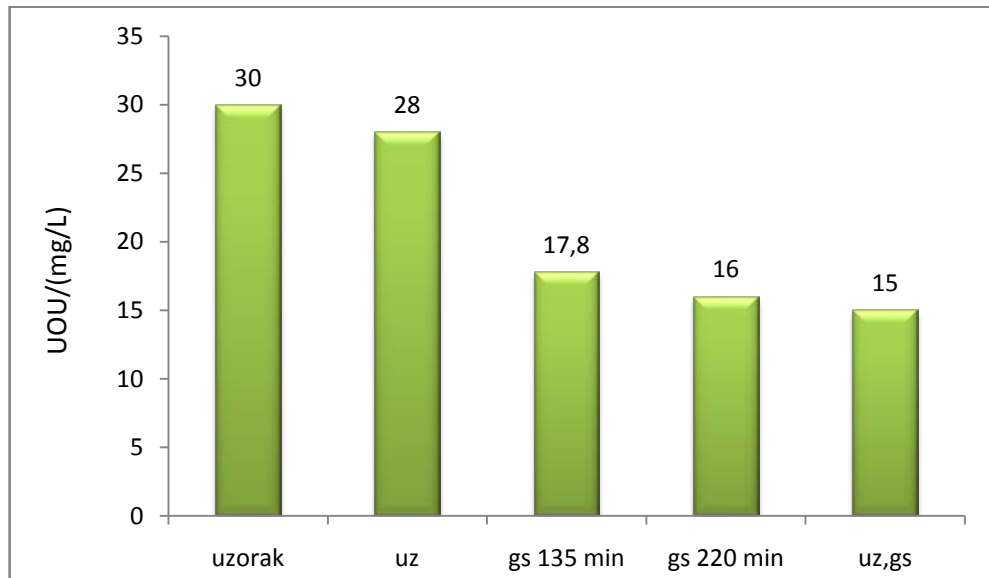
Slika 16: Termostat u kojem se odvija oksidacija

Otopljeni kisik određivan je elektrokemijski kisikovom elektrodom. BPK_5 računa se pomoću jednadžbe (3) gdje su A i B mg O₂/L u boci A odnosno u boci B. [26]

$$BPK/5 = \frac{(A - B) \times \text{kapacitet boce B}}{\text{ml uzorka}} \quad (3)$$

4. REZULTATI

4.1. Ukupni organski ugljik



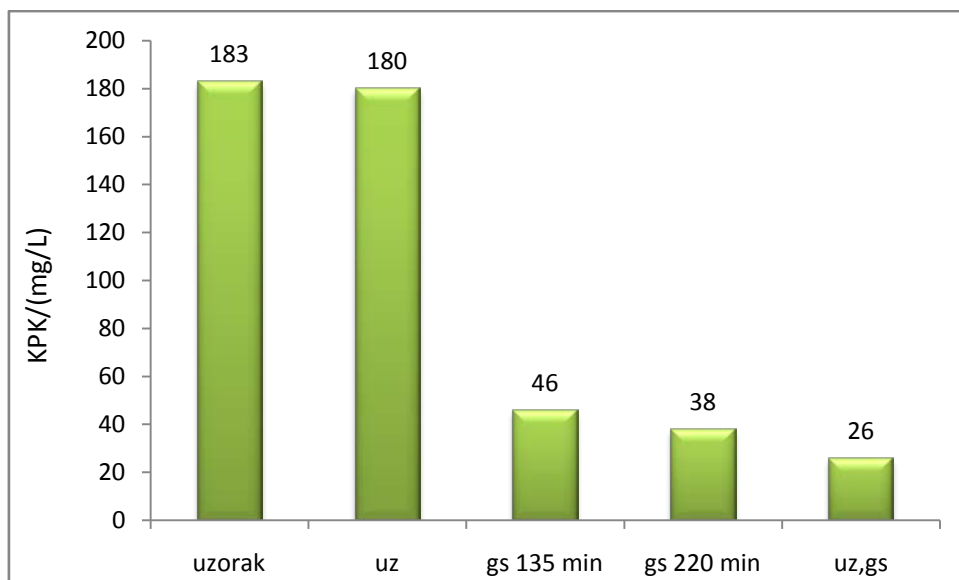
Slika 17: Koncentracije *UOU*-a određene pročišćavanjem vode; uz-ultrazvučno ozračivanje, gs-greensand

Slika 17 prikazuje koncentracije ukupnog organskog ugljika (*UOU*) u otopinama bojila dobivenim nakon pročišćavanja i centrifugiranja. Originalna otopina koncentracije bojila 100 mg/L ima vrijednost ukupnog organskog ugljika 30 mg/L. Nakon 135 minuta mućkanja vrijednost *UOU*-a smanjuje se na 17,8 mg/L. Nakon 220 minuta mućkanja vrijednost *UOU*-a smanjuje se na 16 mg/L. Učinkovitost uklanjanja *UOU*-a je 41 i 47%.

Smanjenje *UOU*-a popraćeno je istovremenim smanjenjem boje otopine uzorka. To znači da je došlo do određene adsorpcije bojila na greensandu. Pošto se u bojilu nalaze i neke druge organske tvari (alkoholi, PAT-i) ne može se reći da je smanjenje *UOU*-a razmjerno samo smanjenju koncentracije bojila. Ultrazvučnim ozračivanjem otopine bojila u trajanju od 5 minuta *UOU* nije se značajnije promijenio. Vrijednost *UOU* je 28 mg/L. Kombinacijom ultrazvučnog ozračivanja i greensanda pročišćavanje

otopine bojila se znatno ubrzalo. Za svega 5 minuta postignuto je otprilike isto uklanjanje bojila kao za 220 minuta mućkanja.

4.2. Kemijska potrošnja kisika



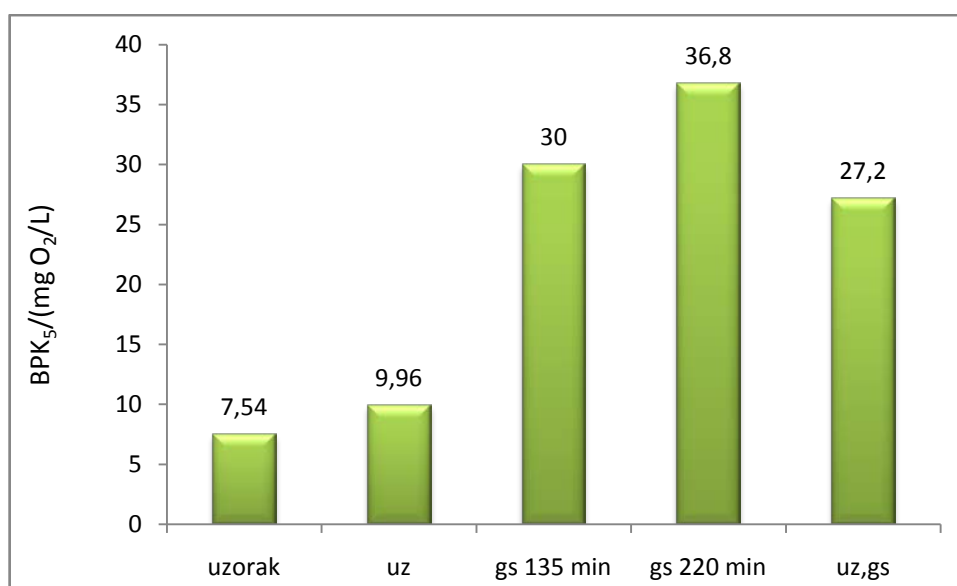
Slika 18: Kemijska potrošnja kisika dobivena pročišćavanjem vode; uz-ultrazvučno ozračivanje, gs-greensand

Slika 18 prikazuje kemijsku potrošnju kisika nakon pročišćavanja uzorka vode. *KPK* je količina kisika (O_2) ekvivalentna potrošenom dikromatu za oksidaciju organskih tvari i oksidabilnog dijela neorganskih tvari u određenom volumenu površinske ili otpadne vode koja se ispituje. Pritom se u potpunosti razgrađuje na ugljikov dioksid pod kiselim uvjetima.

KPK se može smatrati kao aproksimativna mjera teoretske potrošnje kisika, tj. kao količina kisika (O_2) koja se potroši pri potpunoj oksidaciji organskih komponenti u neorganske proizvode. *KPK* ima obično veće vrijednosti od *BPK₅*, jer se većina tvari može kemijski oksidirati, a manje biološki razgraditi. Ova metoda pokazuje dobar omjer između vrijednosti informacija koje pruža i brzinu analize, u usporedbi sa *UOU* i *BPK₅*.

Sa slike se može vidjeti da najveću vrijednost kemijske potrošnje kisika ima originalni uzorak vode i uzorak vode dobiven ultrazvučnim ozračivanjem. U ostalim uzorcima se nakon pročišćavanja ispitivanim metodama vrijednost *KPK* smanjuje. Kombinacijom ultrazvučnog zračenja i apsorpcijom na greensand pročišćavanje je bilo najuspješnije. Dobivena je najmanja vrijednost *KPK* (26 mg/L).

4.3. Biokemijska potrošnja kisika



Slika 19: Biokemijska potrošnja kisika dobivena pročišćavanjem vode; uz-ultrazvučno ozračivanje, gs-greensand

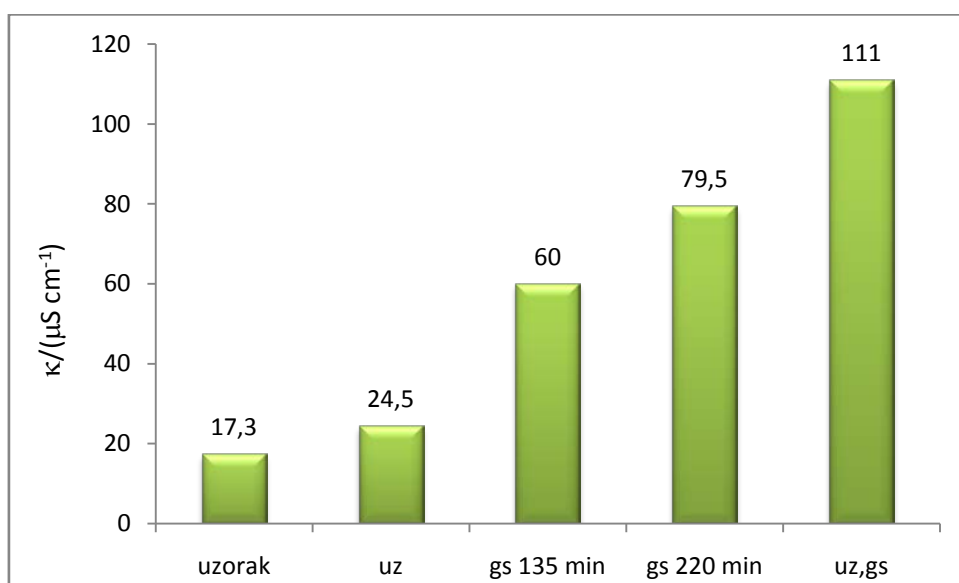
BPK je količina kisika koja je potrebna mikroorganizmima uzorka vode (ili zasijanoj mikroflori) da u aerobnim uvjetima (u tami) na temperaturi od 20 °C, u određenom vremenu inkubacije, oksidiraju organske tvari u vodi. Ova metoda odgovara na pitanje koji efekt će otpadna voda imati na biljni i životinjski svijet kada se ispusti u okoliš. *BPK* je dobar pokazatelj biodegradacije polutanata.

Analitički, *BPK* je masena koncentracija otopljenog kisika (O₂), koja je pod određenim uvjetima utrošena za biološku (biokemijsku) oksidaciju organskih i dijela neorganskih tvari u vodi. Standardna metoda definira vrijeme inkubacije od 5 dana,

čime se određuje tzv. BPK_5 . Određivanjem BPK , određuje se zagađenost otpadnih voda i provjerava učinkovitost postrojenja za pročišćavanje.

Slika 19 prikazuje vrijednosti BPK_5 u otopinama bojila nakon pročišćavanja. Vrijednosti BPK_5 nakon pročišćavanja greensandom bilo samo mućkanjem bilo u kombinaciji s ultrazvučnim ozračivanjem su veće nego u originalnom uzorku vode. Upotrebljavanjem greensanda (mućkanje 220 minuta) se dobivaju najveće vrijednosti BPK_5 . Pošto znamo da je greensand obavijen sa slojem manganovog oksida, možemo pretpostaviti da su aerobne bakterije u vodi oksidirale nastale manganove (Mn^{2+}) ione.

4.4. Elektrovodljivost



Slika 20: *Elektrovodljivosti otopina dobivenih pročišćavanjem vode; uz-ultrazvučno ozračivanje, gs-greensand*

Rezultati određivanja elektrovodljivosti dobivenih supernanata pokazuju veće vrijednosti elektrovodljivosti u otopinama dobivenim nakon pročišćavanja greensandom (Slika 20). Povećane vrijednosti elektrovodljivosti u vodama nakon pročišćavanja greensandom mogu se objasniti redukcijom manganovog oksida (MnO_2) u manganove (Mn^{2+}) ione koji povećavaju vodljivost otopine.

5. ZAKLJUČAK

Greensand se pokazao kao prihvatljiv adsorbens za uklanjanje ink jet bojila iz ispitivane vode. Presvlaka manganova oksida omogućuje veliku moć adsorpcije polutanata. Brzina uklanjanja može se znatno povećati ultrazvučnim ozračivanjem. Samo ultrazvučno ozračivanje nije se pokazalo kao učinkovita metoda pročišćavanja ispitivane vode.

6. LITERATURA

1. S. Jamnicki, predavanja iz kolegija Tiskarske boje, predavanje: Boje za ink jet tisak, Grafički fakultet, Zagreb, 2014. 1-3.
2. S. Jamnicki, predavanja iz kolegija Tiskarske boje, predavanje: Boje za ink jet tisak, Grafički fakultet, Zagreb, 2014. 3-5.
3. H. Kipphan, (2001.), The handbook of print media, Springer
4. S. Jamnicki, predavanja iz kolegija Tiskarske boje, predavanje: Boje za ink jet tisak, Grafički fakultet, Zagreb, 2014. 10.
5. T. Leskovec, Postojanost ink jet otisaka u kratkom vremenskom periodu, diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2007.
6. S. Jamnicki, predavanja iz kolegija Tiskarske boje, predavanje: Boje za ink jet tisak, Grafički fakultet, Zagreb, 2014. 11.
7. M. Jakelić, Postojanost i trajnost ink jet otisaka, diplomski rad, Grafički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2012.
8. S. Jamnicki, predavanja iz kolegija Tiskarske boje, predavanje: Boje za ink jet tisak, Grafički fakultet, Zagreb, 2014. 15.
9. S. Jamnicki, predavanja iz kolegija Tiskarske boje, predavanje: Boje za ink jet tisak, Grafički fakultet, Zagreb, 2014. 15-16.
10. S. Jamnicki, predavanja iz kolegija Tiskarske boje, predavanje: Boje za ink jet tisak, Grafički fakultet, Zagreb, 2014. 17-18.
11. S. Munka: Pročišćavanje otpadnih voda – danas i sutra, predavanje iz kolegija Odabrana poglavlja zelene kemije, Zagreb, 2007. 1.-28.
12. M. Kuleš, M. Habuda-Stanić, Upute za laboratorijske vježbe, Kondicioniranje voda, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Građevinski fakultet, Osijek, 2009. 18.
13. M. Kuleš, M. Habuda-Stanić, Upute za laboratorijske vježbe, Kondicioniranje voda, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Građevinski fakultet, Osijek, 2009. 27.
14. M. Kuleš, M. Habuda-Stanić, Upute za laboratorijske vježbe, Kondicioniranje voda, Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku, Građevinski fakultet, Osijek, 2009. 29.

15. Petreski, F. Novosel, Repetitorij kemije za srednje škole sa riješenim primjerima i zadacima, Zagreb, 2010. 200-203.
16. B.A. Schumacher, Methods for determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments, Las Vegas, 2002. 7-15.
17. Z. Eren, Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review, *Journal of Environmental Management* 127-141 (2012) 128-129.
18. H. Drmić, A. R. Jambrak, Ultrazvučna reakcija bioaktivnih spojeva, Zagreb, 2010. 22-33 (2010) 22-23.
19. H. Drmić, A. R. Jambrak, Ultrazvučna reakcija bioaktivnih spojeva, Zagreb, 2010. 22-33 (2010) 23-24.
20. C. Wu, C. Chang, Decolorization of Reactive Red 2 by advanced oxidation processes: Comparative studies of homogeneous and heterogeneous systems, *Journal of Hazardous Materials*, 265–272 (2006) 265-267.
21. Z. Eren, Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review, *Journal of Environmental Management* 127-141 (2012) 128.
22. Z. Eren, Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: A review, *Journal of Environmental Management* 127-141 (2012) 130-132.
23. H. Zaninović, Utjecaj UV zračenja na Fenton i Fenton-like procese pri razgradnji sulfanilne kiseline, diplomski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2005.
24. Grupa autora, Highly efficient synthesis of graphene/MnO₂ hybrids and their application for ultrafast oxidative decomposition of methylene blue, *Science direct*, 485-492 (2014) 485-487.
25. Hach, DR/890, Colorimeter, Procedures manual, 1997-2005. 434.
26. M. Perušina, Značajke i obrada industrijskih otpadnih voda, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2010.