

Универзитет у Београду

Хемијски факултет



Марија Д. Симић

**Деградација бисфенола А електрохемијским
унапређеним оксидационим процесима**

Докторска дисертација

Београд 2025.

University of Belgrade

Faculty of Chemistry



Marija D. Simić

**Degradation of bisphenol A by electrochemical
advanced oxidation processes**

Doctoral Dissertation

Belgrade 2025.

Докторска дисертација је резултат рада научноистраживачке групе Лабораторије за физичку хемију, Института за нуклеарне науке „Винча“, Института од националног значаја за Републику Србију, Универзитета у Београду, чији је руководилац др Тања П. Брдарић, виши научни сарадник.

Ментори:

др Данка Д. Аћимовић, виши научни сарадник

Институт за нуклеарне науке „Винча“, Институт од националног значаја за Републику Србију, Универзитет у Београду

др Дубравка Ј. Релић, ванредни професор

Универзитет у Београду, Хемијски факултет

Чланови комисије одбране:

др Александар Р. Поповић, редовни професор

Универзитет у Београду, Хемијски факултет

др Далибор М. Станковић, ванредни професор

Универзитет у Београду, Хемијски факултет

др Бранислава Г. Савић Росић, научни сарадник

Институт за нуклеарне науке „Винча“, Институт од националног значаја за Републику Србију, Универзитет у Београду

Датум одбране: ____ . ____ . 2025. године

Захвалница

Посебну захвалност дугујем својим менторима, др Данки Аћимовић, вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду и проф. др Дубравки Релић, ванредном професору Хемијског факултета, Универзитета у Београду. Драга Данка хвала на несебичној подршци, стручном вођењу, саветима и стрпљењу током целокупног истраживања, од осмишљавања и извођења експеримената до писања ове тезе. Поштована професорка хвала Вам на драгоценим сугестијама и помоћи у писању научних радова и саме тезе, чиме сте значајно допринели квалитету овог рада. Хвала вам на указаном поверењу.

Такође, захваљујем се члановима комисије, проф. др Александру Поповићу, редовном професору Хемијског факултета, Универзитета у Београду, др Далибору Станковићу, ванредном професору Хемијског факултета, Универзитета у Београду и др Бранислави Савић Росић, научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду на њиховим конструктивним коментарима и повратним информацијама, које су значајно допринеле квалитету и усавршавању докторске дисертације.

Дубоку захвалност изражавам мојој шефици, др Тањи Брдарих, вишем научном сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду која ми је својим стручним и људским приступом увек пружала помоћ и подршку, како у истраживањима, тако и у професионалном развоју.

Огромну захвалност дугујем др Милошу Момчиловићу, научном саветнику Института за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду и директору Лабораторије за физичку хемију, који ми је пружио прилику да постанем део изузетног колектива Лабораторије за физичку хемију и упутио ме на моју садашњу истраживачку групу.

Хвала мојим драгим колегиницама (и пријатељицама) Марији Ковачевић, истраживачу сараднику Института за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду и Катарини Стојановић, истраживачу приправнику Института за нуклеарне науке „Винча“, Универзитета у Београду на сарадњи, помоћи и подршци при извођењу експеримената, као и свим колегама из Лабораторије за физичку хемију који су својим знањем, саветима и пријатељским духом допринели мом научном развоју.

Не могу, а да не изразим дубоку захвалност свим мојим пријатељима, Наташи Кубуровић, Ђорђу Васићу, Владимиру Павловићу и Ивану Марковићу који су били моја подршка и који су увек били ту да ме охрабре и мотивишу да наставим напред.

На крају, захваљујем се својој породици, мојим родитељима Драгану и Милени, брату Марку, снаји Маријани и братанцима Максиму и Богдану, који су ми пружили безусловну љубав и подршку у свим фазама мог живота, без којих овај рад не би био могућ. Хвала за крила.

Марија Д. Симић

Београд,
јул 2025.

Тезу посвећујем свом деди Милораду, који је са великом љубављу и вером у моје способности желео да постанем лекар. Иако нисам доктор медицине, као доктор хемијских наука, трудићу се да својим радом и истраживањима допринесем здрављу и добробити људи.

Деградација бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима

Сажетак

Бисфенол А (енгл. *Bisphenol A*, ВРА) је индустријски значајано органско једињење, широко коришћено у производњи поликарбонатних пластика и епоксидних смола. Његова присутност у воденим екосистемима резултат је антропогеног уноса путем отпадних вода индустријског и комуналног порекла. Као доказани ендокрини дисруптор, ВРА представља озбиљан еколошки и здравствени ризик, што намеће потребу за развојем ефикасних и одрживих метода за његово уклањање. Циљ докторске дисертације је испитивање могућности примене аноде калај(IV)-оксид – вишеслојне угљеничне наноцеви на подлози од нерђајућег челика (SS/SnO₂-MWCNT) у електрохемијским унапређеним оксидационим процесима (енгл. *Electrochemical Advanced Oxidation Processes*, EAOPs) за пречишћавање отпадних вода загађених бисфенолом А. Истраживање је спроведено кроз неколико фаза. У првој фази извршена је структурна и морфолошка карактеризација синтетисаног нанокмпозита, као и електрохемијска анализа SS/SnO₂-MWCNT аноде применом цикличне волтаметрије, линеарне волтаметрије и спектроскопије електрохемијске импедансне.

Друга фаза истраживања била је усмерена на процену ефикасности анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса у модел раствору отпадних вода са високим садржајем сулфата. Оптимизована је густина струје као кључни параметар за ефикасну деградацију ВРА, док је кинетика реакције показала да процес следи псеудо-први ред. Детаљно је анализиран механизам деградације ВРА, укључујући и реактивне кисеоничне врсте ($\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $^1\text{O}_2$) које учествују у процесу деградације.

Упоређена је оксидација бисфенола А EAOPs методама у двоелектродном неподељеном електрохемијском систему са SS/SnO₂-MWCNT анодом, при чему су анализирани степен деградације ВРА, време потребно за потпуну минерализацију и енергетска ефикасност процеса. Завршни део истраживања обухватио је процену токсичности насталих интермедијера применом софтверских алата у циљу евалуације потенцијалних еколошких ризика. Ови резултати потврђују да је примена SS/SnO₂-MWCNT анода током EAOPs процеса ефикасна и одржива стратегија за уклањање ВРА из воде.

Кључне речи: ВРА, SnO₂-MWCNT нанокмпозит, EAOP, анодна оксидација, електро-Фентонов процес, ВРА интермедијери.

Научна област: Хемија

Ужа научна област: Хемија животне средине

Degradation of Bisphenol A by Electrochemical Advanced Oxidation Processes

Abstract

Bisphenol A (BPA) is an industrially significant organic compound widely used in the production of polycarbonate plastics and epoxy resins. Its presence in aquatic ecosystems is a result of anthropogenic input through industrial and municipal wastewater. As a proven endocrine disruptor, BPA poses a serious environmental and health risk, which necessitates the development of effective and sustainable methods for its removal. The aim of this doctoral dissertation is to investigate the potential application of a tin(IV) oxide–multi-walled carbon nanotube anode on a stainless steel substrate (SS/SnO₂-MWCNT) in electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for the treatment of wastewater contaminated with bisphenol A. The research was conducted in several phases. In the first phase, structural and morphological characterization of the synthesized nanocomposite was performed, as well as electrochemical analysis of the SS/SnO₂-MWCNT anode using cyclic voltammetry, linear voltammetry, and electrochemical impedance spectroscopy.

The second phase of the study focused on evaluating the efficiency of anodic oxidation and the electro-Fenton process in a model wastewater solution with a high sulfate content. Current density was optimized as a key parameter for effective BPA degradation, and the reaction kinetics indicated that the process follows a pseudo-first-order model. The BPA degradation mechanism was thoroughly analyzed, including the role of reactive oxygen species ($\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $^1\text{O}_2$) involved in the degradation process.

The oxidation of bisphenol A by EAOP methods was compared in a two-electrode undivided electrochemical system using the SS/SnO₂-MWCNT anode, with analysis of BPA degradation efficiency, time required for complete mineralization, and energy efficiency of the processes. The final part of the research involved an assessment of the toxicity of the formed intermediates using software tools to evaluate potential environmental risks. These results confirm that the use of SS/SnO₂-MWCNT anodes in EAOPs is an effective and sustainable strategy for the removal of BPA from water.

Keywords: BPA, SnO₂-MWCNT nanocomposite, EAOP, anodic oxidation, electro-Fenton, BPA intermediates.

Scientific field: Chemistry

Scientific subfield: Environmental chemistry

Садржај

1.	Уводни део	1
2.	Општи део	3
2.1	О бисфенолу А.....	3
2.1.1	Физичко-хемијска својства бисфенола А	4
2.1.2	Индустријска и комерцијална примена бисфенола А	6
2.1.3	Кружење бисфенола А у животној средини.....	7
2.1.4	Здравствени ризици повезани с бисфенолом А	8
2.2	Методе за ремедијацију отпадних вода	10
2.2.1	Конвенционалне методе	11
2.2.2	Напредни оксидациони процеси.....	13
2.2.2.1	Електрохемијски унапређени оксидациони процеси - EAOPs	16
2.2.2.2	Анодна оксидација	16
2.2.2.3	Утицај анодног материјала у EAOPs.....	20
2.2.2.4	Електро-Фентонов процес	23
2.2.2.5	Утицај оперативних параметара на EAOPs	27
3.	Циљеви истраживања	29
4.	Експериментални део	30
4.1	Хемикалије.....	30
4.2	Инструменти	31
4.3	Припрема електродног материјала	32
4.3.1	Функционализација вишеслојних угљеничних наноцеви.....	32
4.3.2	Синтеза наночестица калај(IV)-оксида	32
4.3.3	Припрема SnO ₂ -MWCNT нанокмпозита	33
4.3.4	Припрема SS/SnO ₂ -MWCNT електроде.....	33
4.4	Методе структурне карактеризације SnO ₂ -MWCNT нанокмпозитног материјала	34
4.4.1	Дифракција рендгенских зрака на праху	34
4.4.2	Трансмисиона електронска микроскопија.....	35
4.4.3	Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом.....	35
4.5	Методе електрохемијске карактеризације нанокмпозитног материјала	37
4.6	Испитивање деградација бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима	38
4.6.1	Припрема основног раствора бисфенола А.....	38
4.6.2	Анодна оксидација бисфенола А.....	38
4.6.3	Испитивање утицаја Фентоновог реагенса на оксидацију бисфенола А.....	39
4.6.4	Оксидација бисфенола А електро-Фентоновим процесом	39
4.6.5	Испитивање утицаја реактивних кисеоничних врста на ефикасност деградације бисфенола А.....	40
4.6.6	Припрема аликвота деградације BPA за инструменталну анализу	40
4.6.7	Припрема аликвота за квантитативну анализу бисфенола А методом GC/MS	41
4.6.8	Припрема узорака за идентификацију интермедијера GC/MS методом	41
4.6.9	Припрема узорака за ТОС анализу.....	41
4.7	Квалитативна и квантитативна анализа	42
4.7.1	Анализа узорака применом GC-MS	42
4.7.2	Анализа укупног органског угљеника у узораку	43
4.8	Прорачун ефикасности уклањања бисфенола А	44

4.9	Прорачун енергетске ефикасности процеса	44
4.10	Процена електрокаталитичке активности електродног материјала	45
5.	Резултати и дискусија	46
5.1	Структурна и морфолошка карактеризација електродног материјала	46
5.2	Електрохемијска карактеризација електроде	49
5.2.1	Електроактивна површина и електрохемијско понашање SnO ₂ -MWCNT електроде...	49
5.2.2	Реакција издвајања кисеоника	54
5.2.3	Стабилност и могућност рециклаже SS/SnO ₂ -MWCNT електроде.....	56
5.2.4	Испитивање оксидација бисфенола А на SS/SnO ₂ -MWCNT електроди	56
5.2.5	Електро-Фентонов процес.....	58
5.3	Деградација бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима	60
5.3.1	Анодна оксидација бисфенола А.....	60
5.3.2	Оксидација бисфенола А помоћу електро-Фентоновог процеса	65
5.3.2.1	Утицај почетне концентрације H ₂ O ₂ на ефикасност деградације бисфенола А електро-Фентоновим процесом.....	65
5.3.2.2	Утицај почетне концентрације јона гвожђа(II) на ефикасност деградације бисфенола А електро-Фентоновим процесом	67
5.3.2.3	Утицај моларног односа H ₂ O ₂ и Fe ²⁺ на ефикасност деградације бисфенола А електро-Фентоновим процесом.....	68
5.3.2.4	Утицај дужине трајања третмана и утицај примењене густине струје на ефикасност деградације бисфенола А електро-Фентоновим процесом.....	70
5.3.3	Упоредна анализа анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса током деградације бисфенола А	73
5.4	Идентификација реактивних кисеоничних врста насталих током деградације бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима	76
5.5	Идентификација интермедијера и предвиђање механизма оксидације бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима	79
5.6	Процена токсичности производа насталих деградацијом бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима	84
6.	Закључак.....	86
7.	Литература	89
8.	Биографија аутора	104
	Листа радова	105
	Прилог 1	107
	Прилог 2	108
	Прилог 3	109

Списак слика

Слика 1. Синтеза ВРА из прекурсора.	3
Слика 2. Структурне формуле бисфенола А и диетилстилбестрола	6
Слика 3. Структурне формуле поликарбонатне пластике и епокси смоле	6
Слика 4. Извори слатке воде на планети Земљи (подаци за конструисање кружног дијаграма преузети из (40)).....	10
Слика 5. Шематски приказ неподељене електролитичке ћелије.....	16
Слика 6. Шематски приказ директне и индиректне анодне оксидације у зависности од типа аноде.....	18
Слика 7. Шематски приказ перокси-коагулације.	23
Слика 8. Шематски приказ електрохемијске пероксидације.....	24
Слика 9. Шематски приказ електро-Фентоновог процеса са спољним додатком Фентоновог реагенса.	25
Слика 10. Шематски приказ класичног електро-Фентоновог процеса.....	26
Слика 11. XRPD дифрактограм функционализованих MWCNT (црна линија) и SnO ₂ -MWCNT нанокмпозита (црвена линија) (128).	46
Слика 12. TEM-EDX карактеризација SnO ₂ -MWCNT нанокмпозита: А-В) TEM снимци при различитим увећањима; Г) HAADF снимци обележене регије; Д-Е) одговарајуће EDX елементарне мапе С, Sn, О, према редоследу набрајања; Ж) EDX спектар (128).	47
Слика 13. IR спектри MWCNT (црна линија) и функционализованих MWCNT (плава линија) (128).	48
Слика 14. Циклични воламограми 5 mM раствора K ₄ [Fe(CN) ₆] у 0,1 M раствору KCl при брзини поларизације од 100 mV s ⁻¹ за SS/SnO ₂ -MWCNT, SS-MWCNT, SS и SS-SnO ₂ радне електроде (128).	49
Слика 15. Цикловолтамограми 5 mM раствора K ₄ [Fe(CN) ₆] у 0,1 M раствору KCl за А) SS/SnO ₂ -MWCNT модификовану электроду, Б) SS электроду, В) SS-MWCNT электроду при различитим брзинама поларизације (128).	51
Слика 16. А) Најквистови дијаграми за SS, SS-MWCNT, SS-SnO ₂ и SS/SnO ₂ -MWCNT електроде у 0,1 M раствору Na ₂ SO ₄ (pH 4) на 25 °C; Б) еквивалентно коло за SS/SnO ₂ -MWCNT и SS електроде и В) еквивалентно коло за SS-MWCNT и SS-SnO ₂ електроде (128).	53
Слика 17. LSV волтамограми А) SS, SS-MWCNT, SS-SnO ₂ и SS/SnO ₂ -MWCNT електроде; Б) линеарни фит логаритамског облика Тафелове криве у 0,1 M раствору Na ₂ SO ₄ при pH 4 на 25 °C (128).	54
Слика 18. XRPD дифрактограми SnO ₂ -MWCNT нанокмпозита пре електролизе и након четири циклуса електролизе (128). Такође, ефикасност деградације ВРА се не мења значајно (смањење за око 6%). Ови резултати јасно указују да је припремљена електрода довољно стабилна и да има могућност рециклаже, што је корисно за практичну примену.	56
Слика 19. Цикловолтамограми SS/SnO ₂ -MWCNT електроде у 0,1 M раствору Na ₂ SO ₄ , pH 4; А) при различитим концентрацијама ВРА и брзини поларизације од 100 mV s ⁻¹ ; Б) при концентрацији ВРА од 400 mg L ⁻¹ при различитим брзинама поларизације (уметак: зависност струје анодног пика (<i>ip</i>) од брзине поларизације (<i>v</i>)) (128).	57

Слика 20. Веза између $\ln i_p$ и $\ln v$ (128).	58
Слика 21. Ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 ($\text{pH } 4$) током 300 минута анодне оксидације у зависности од густинама струје (128).	60
Слика 22. Хроматографски профили 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 ($\text{pH } 4$) током 300 минута анодне оксидације, при густини струје од 20 mA cm^{-2} (128).	61
Слика 23. Кинетика реакције оксидације бисфенола А током 300 минута анодне оксидације (128).	62
Слика 24. Ефикасност минерализације 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 ($\text{pH } 4$) при густини струје од 15 mA cm^{-2} , током 300 минута анодне оксидације (128).	64
Слика 25. Ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 ($\text{pH } 4$) у зависности од почетне концентрације H_2O_2 при густини струје од 15 mA cm^{-2} , током 120 минута електро-Фентоновог процеса (189).	66
Слика 26. Ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 ($\text{pH } 4$) у зависности од концентрације H_2O_2 , при густини струје од 15 mA cm^{-2} током електро-Фентоновог процеса (189).	66
Слика 27. Ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 ($\text{pH } 4$) у зависности од почетне концентрације Fe^{2+} при густини струје од 15 mA cm^{-2} , током 120 минута електро-Фентоновог процеса (189).	67
Слика 28. Ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 ($\text{pH } 4,0$) у зависности од концентрације Fe^{2+} , при густини струје од 15 mA cm^{-2} током електро-Фентоновог процеса (189).	68
Слика 29. А) Утицај моларног односа H_2O_2 и Fe^{2+} на ефикасност уклањања ВРА током 300 минута; Б) Криве изведене из кинетичке анализе (189).	69
Слика 30. Ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 ($\text{pH } 4,0$) током 300 минута електро-Фентоновог процеса при различитим густинама струје, однос $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Fe}^{2+}] = 8 : 1$ (189).	70
Слика 31. Криве изведене из кинетичке анализе података за уклањање 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ Na_2SO_4 ($\text{pH } 4$) током 300 минута електро-Фентоновог процеса при различитим густинама струје, однос $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Fe}^{2+}] = 8 : 1$ (189).	71
Слика 32. Ефикасност минерализације 30 mg L^{-1} ВРА током електро-Фентоновог процеса, при густини струје од 15 mA cm^{-2} и концентрацији Фентоновог реагенса ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 3,66 \text{ mM}$) (189).	72
Слика 33. Утицај хватача радикала на ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 ($\text{pH } 4$) током 300 минута анодне оксидације, при густини струје од 15 mA cm^{-2} (189).	77
Слика 34. Утицај хватача радикала на ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 ($\text{pH } 4$) током 300 минута електро-Фентоновог процеса, при густини струје од 15 mA cm^{-2} (189).	78
Слика 35. Реакциони пут 1 - Интермедијери настали током оксидације ВРА електрохемијским унапређеним оксидационим процесима.	81
Слика 36. Реакциони пут 2 - Интермедијери формирану током оксидације ВРА електрохемијским унапређеним оксидационим процесима.	82
Слика 37. Промена површине пикова интермедијера насталих оксидацијом ВРА применом ЕАОРс.	83

Слика 38. Промена површине пикова интермедијера насталих оксидацијом ВРА применом ЕАОPs.....	83
Слика 39. Процена акутне токсичност А) <i>Daphnia magna</i> LC50 (48h); Б) Fathead minnow LC50 (96h); В) развојне токсичностије; Г) фактора биоконцентрације, ВРА и његових деградационих производа.	85

Списак табела

Табела 1. Физичко-хемијска својства ВРА.....	4
Табела 2. Представници ендокриних дисруптора (36).....	8
Табела 3. Преглед активних и неактивних анода које се користе у анодној оксидацији (64,83).	19
Табела 4. Хватачи слободних радикала.	40
Табела 5. Електроактивна површина радних електрода.	52
Табела 6. Кинетички параметри за рекацију издавајања кисеоника за електроде.	56
Табела 7. Поређење ефикасности деградације ВРА анодном оксидацијом на различитим электродама при сличним условима.	62
Табела 8. Вредности константе брзине (k) у зависности од густине струје (j) при анодној оксидацији ВРА.....	63
Табела 9. Вредности константе брзине (k) у зависности од моларног односа H_2O_2 и Fe^{2+}	69
Табела 10. Поређење ефикасности деградације ВРА електро-Фентоновим процесом на различитим електродама при сличним условима.	73
Табела 11. Резултати ефикасности деградације ВРА напредним оксидационим техникама. ..	74
Табела 12. Поређење ефикасности деградације, степена минерализације и енергетске ефикасности електро-Фентоновог процеса и анодне оксидације у разградњи бисфенола А. .	74
Табела 13. ВРА интермедијери идентификовани током електро-Фентоновог процеса и анодне оксидације.....	79

Листа скрећаница

Скраћеница	Значење
АО	енгл. <i>Anodic oxidation</i> - анодна оксидација
АОРs	енгл. <i>Advanced Oxidation Processes</i> - напредни оксидациони процеси
BAF	енгл. <i>Bioaccumulation Factor</i> - фактор биоакумулације
BCF	енгл. <i>Bioconcentration factor</i> - фактор биоконцентрације
BDD	енгл. <i>Boron Doped Diamond</i> - дијамант допиран бором
BPA	енгл. <i>Bisphenol A</i> - бисфенол А
BPAP	енгл. <i>Bisphenol AP</i> - бисфенол AP
BPC2	енгл. <i>Bisphenol C2</i> - бисфенол C2
BPFL	енгл. <i>Bisphenol FL</i> - бисфенол FL
BPS-MPE	енгл. <i>Bisphenol S 4-benzyl ether</i> - бисфенол S 4-бензил етар
BP-TMC	енгл. <i>Bisphenol-TMC</i> - бисфенол TMC
BPZ	енгл. <i>Bisphenol Z</i> - бисфенол z
CDC	енгл. <i>Centers for Disease Control and Prevention</i> - Центра за контролу и превенцију болести
CNT	Енгл. <i>Carbon Nanotube</i> - угљеничне наноцеви
COD	енгл. <i>Chemical oxygen demand</i> - хемијска потрошња кисеоника
CV	енгл. <i>Cyclic Voltammetry</i> - циклична волтаметрија
DBP	енгл. <i>Dibutyl phthalate</i> - дибутилфталат
DDT	енгл. <i>Dichlorodiphenyltrichloroethane</i> - дихлордифенилтрихлороетан
DEET	енгл. <i>N,N-Diethyl-3-methylbenzamide</i> - N,N-диетил-3-метилбензамид
DES	енгл. <i>Diethylstilbestrol</i> - диетилстилбестрол
DSA	енгл. <i>Dimensionally Stable Electrodes</i> - димензионо стабилне електроде
EAOPs	енгл. <i>Electrochemical Advanced Oxidation Processes</i> - електрохемијски унапређени оксидациони процеси
EC	енгл. <i>European Comisiona</i> - Европска комисија
ECP	енгл. <i>Electrochemical Peroxidation</i> - електрохемијска пероксидација
EDCs	енгл. <i>Endocrine Disrupting Chemicals</i> - ендокрини дисруптори
EDX	енгл. <i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i> - Систему за енергетску дисперзиону рендгенску спектроскопију
EF	енгл. <i>Electro-Fenton process</i> - електро-Фентонов процес
EFSA	енгл. <i>Europen Food Safety Authority</i> - Европска агенција за безбедност хране
EIS	енгл. <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> - спектроскопија електрохемијске импедансе
EO	енгл. <i>Electrochemical Oxidation</i> - електрохемијска оксидација

EU	енгл. <i>European Union</i> - Европска Унија
FF	енгл. <i>Fered-Fenton process</i> - Феред-Фентонов процес
FTIR	енгл. <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i> - инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом
GC	енгл. <i>Gas Chromatography</i> - гасна хроматографија
GNR	енгл. <i>Graphene Nanoribbons</i> - графенске нанотраке
HAADF	енгл. <i>High Angle Annular Dark Field</i> - ануларно мрачно поље под великим углом
IC	енгл. <i>Inorganic carbon</i> - неоргански угљеник
IPCS	енгл. <i>International Programme on Chemical Safety</i> - Интернационални програм за хемијску безбедност
IUPAC	енгл. <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - Међународна унија за чисту и примењену хемију
JCPDS	eng. <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> - Међународна комисија за дифракционе стандарде
LSV	енгл. <i>Linera Swept Voltammetry</i> - волтаметрија са линеарном променом потенцијала
MOF	енгл. <i>Metal-Organic Frameworks</i> - метал-органске умрежене структуре
MS	енгл. <i>Mass Spectrometry</i> - масена спектрометрија
MWCNT	енгл. <i>Multi-walled Carbon Nanotubes</i> - вишеслојне угљеничне наноцеви
OEP	енгл. <i>Oxygen Evolution Potential</i> - потенцијал за издвајање кисеоника
OER	енгл. <i>Oxygen Evolution Reaction</i> - реакције стварања кисеоника
PACl	енгл. <i>Polyaluminum Chloride</i> - полиалуминијум-хлорид
PC	енгл. <i>peroxy-coagulation process</i> - перокси-коагулациони процес
PEF	енгл. <i>Photoelectro-Fenton process</i> - фотоелектро-Фентонов процес
POPs	енгл. <i>Pesistent Organic Pollutants</i> - перзистентне органске загађујуће супстанце
PTFE	енгл. <i>Polytetrafluoroethylene</i> - политетрафлуороетилен
RHE	енгл. <i>Reversible Hydrogen Electrode</i> - реверзибилна водонична електрода
ROS	енгл. <i>Reactive Oxygen Species</i> - реактивне кисеоничне врсте
SHE	енгл. <i>Standard Hydrogen Electrode</i> - стандардна водонична електрода
SS	енгл. <i>Stainless Steel</i> - нерђајући челик
STEM	енгл. <i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i> - скенирајућа трансмисиона електронска микроскопија
TC	енгл. Total carbon - укупан угљеник
TDI	енгл. <i>Tolerable Daily Intake</i> - дозвољен дневни унос
TEM	енгл. <i>Transsmision Electron Microscopy</i> - трансмисиона електронска микроскопија
TMS	енгл. <i>Trimethylsilyl</i> - триметилсилил

TOC	енгл. <i>Total Organic Carbon</i> - укупан органски угљеник
US EPA	енгл. <i>United States Environmental Protection Agency</i> - Агенција за заштиту животне средине Сједињених Америчких Држава
XRPD	енгл. <i>X-Ray Powder Diffraction</i> - дифракција рендгенских зрака на праху
WHO	енгл. <i>World Health Organization</i> - Светска здравствена организација
WWF	енгл. <i>World Wildlife Fund</i> - Светска фондација за природу

1. Уводни део

Бисфенол А или 4,4'-дихидрокси-2,2-дифенилпропан припада групи ароматичних органских једињења и широко се примењује у индустрији пластике и епокси смола. Бројна истраживања су показала да ВРА има штетан утицај на људе и друге живе организме, јер његова способност да опонаша естрогенско деловање доводи до нарушавања нормалног функционисања ендокриног система, што га чини опасним ендокриним дисруптором (енгл. *Endocrine Disrupting Chemicals*, EDCs) (1–4).

Због велике заступљености у природи услед антропогених фактора и негативног утицаја на жива бића, ВРА је уврштен на листу приоритетних загађујућих супстанци животне средине од стране Агенције за заштиту животне средине Сједињених Америчких Држава (енгл. *United States Environmental Protection Agency*, US EPA), Европске Уније (енгл. *European Union*, EU) и Светске фондације за природу (енгл. *World Wildlife Fund*, WWF) (5).

У природне водотокове ВРА доспева путем комуналних и индустријских отпадних вода. Да би се избегло загађење животне средине, отпадне воде се морају пречишћавати пре испуштања у рецетијенте. Пречишћавање отпадних вода може се вршити различитим техникама као што су адсорпција, фотокаталитичка оксидација, биодеградација, итд. Примена наведених метода је ограничена у погледу економске исплативости процеса, сложености конструкције реактора, производње додатног отпада и његовог одлагања. Због тога се ради на развоју нових процеса који су у складу са принципима зелене хемије и који истовремено омогућавају ефикасно уклањање ВРА из животне средине (6,7).

Електрохемијски унапређени оксидациони процеси представљају групу ефикасних, економичних и еколошки прихватљивих метода за пречишћавање отпадних вода. ЕАОРс методе се заснивају на оксидацији загађујућих супстанци помоћу *in situ* генерисаних реактивних кисеоничних врста, међу којима је најзначајнији хидроксил радикал ($\bullet\text{OH}$). У оквиру ЕАОРс метода посебно се истиче анодна оксидација (енгл. *Anodic Oxidation*, АО) или електрохемијска оксидација (енгл. *Electrochemical Oxidation*, ЕО), која за оксидацију органских загађујућих супстанци користи електроне као „чист“ реагенс.

Поред анодне оксидације, у последње време развијене су и електрохемијске методе засноване на Фентоновом процесу као што је електро-Фентонов процес (енгл. *electro-Fenton process*, ЕФ), који такође користи хидроксил радикале настале у раствору за деградацију загађујућих супстанци. Истраживања су показала да комбинација ових оксидационих техника повећава економичност и ефикасност деградације загађујућих супстанци, док се истовремено смањује количина муља која заостаје на крају Фентоновог процеса, што доприноси очувању животне средине (8–11).

У Општем делу докторске дисертације, разматрани су основни аспекти који се односе на ВРА, укључујући његова физичка и хемијска својства, примену у индустрији, као и његов утицај на животну средину и људе. У даљем разматрању, представљене су методе ремедијације отпадних вода, са посебним акцентом на електрохемијским унапређеним оксидационим процесима, где су детаљано описане анодна оксидације и електро-Фентонов процес.

У поглављу **Циљеви истраживања** приказани су основни циљеви докторске дисертације.

Експериментални део обухвата детаљане информације о коришћеним хемикалијама, уређајима и поступцима припреме електродног материјала. Описане су методе структурне и електрохемијске карактеризације SnO₂-MWCNT нанокмпозита, као и поступци деградације ВРА електрохемијским унапређеним оксидационим техникама.

Поглавље **Резултати и дискусија** је подељено у шест целина. Прве две целине обухватају структурну, морфолошку и електрохемијску карактеризацију SnO₂-MWCNT нанокмпозита. Трећа целина се односе на процену ефикасности, степена минерализације и енергетске ефикасности деградације ВРА анодном оксидацијом и електро-Фентоним процесом. Значајан део ове целине обухвата и кинетичка студија коришћених процеса. У четвртој целини су идентификоване и описане реактивне кисеоничне врсте и њихов утицај на оксидацију ВРА. Претпоследња, пета целина је посвећена интермедијерима насталим током деградације ВРА и самом механизму деградације, да би у последњој, шестој целини била приказана софтверска процена токсичности ВРА интермедијера.

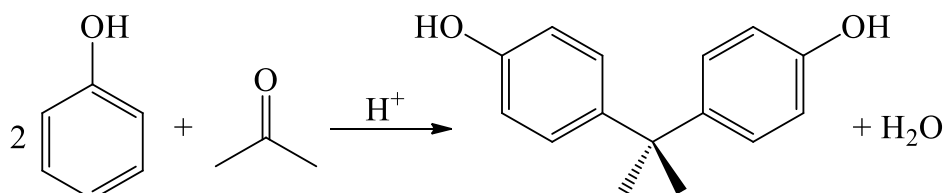
У поглављу **Закључци** дати је приказ доприноса ове докторске дисертације кроз једанаест главних закључака.

Поглавље **Литература** садржи 219 референци које су наведене по редоследу појављивања у докторској дисертацији.

2. Општи део

2.1 О бисфенолу А

Бисфенол А је први пут синтетисан од стране руског хемичара Александра Петровича Дијанина (енгл. *A.P. Dianin*) 1891. године. Синтеза ВРА (слика 1) се заснива на реакцији кондензације између два молекула фенола и једног молекула ацетона у присуству киселина као катализатора (12–14).



Слика 1. Синтеза ВРА из прекурсора.

У научној литератури бисфенола А је познати и под другим називима:

- 4,4'-дихидрокси-2,2-дифенилпропан (према IUPAC номенклатуре) (15);
- 4,4'-изопропилиденфенол (16);
- 2,2-бис(4-хидроксифенил)пропан (1);
- 2,2-(4,4-дихидроксифенил)пропан (4).

2.1.1 Физичко-хемијска својства бисфенола А

На основу физичко-хемијских карактеристика ВРА (табела 1) може се предвидети његово понашање у различитим областима животне средине, проценити токсичност и ефикасно управљати ризицима по животну средину.

Табела 1. Физичко-хемијска својства ВРА.

Параметар	Вредност/опис	Референца
Молекулска формула	$C_{15}H_{16}O_2$	(17)
Моларна маса ($g\ mol^{-1}$)	228,29	(18)
Боја	Бела	(19)
Мирис	Благ фенолни мирис	(19)
Агрегатно стање	Чврста, кристална супстанца	(20)
Густина ($g\ cm^{-3}$) на 25 °C	1,195	(19)
Температура топљења (°C)	150 – 155	(20)
Температура кључања (°C) при притиску од 101,3 kPa	398	(20)
Растворљивост у води ($mg\ L^{-1}$) на 25 °C	120 – 300	(21)
Константа дисоцијације, pK_a	10,29	(19)
Коефицијент расподеле октан- вода, $\log K_{ow}$	3,20 – 3,40	(22)
Коефицијент расподеле органског угљеник, $\log K_{oc}$	4,22 – 4,64	(21)
Фактор биоконцентрације, BCF^a	71,85	(23)

^a вредност BCF објављена од стране US EPA новембра 2012. године.

Иако физичка својства указују да ВРА има тенденцију ка акумулирању у животној средини и да је постојан, он је ипак подложен биодеградацији, а његово задржавање зависи од услова околине у којој се налази. Према литературним подацима (19,23) време полураспада ВРА је 38 дана у води, 75 дана у земљишту, 340 дана у седиментима и 0,2 дана у ваздуху. Висока вредност задржавања ВРА у седиментима резултат је добре адсорпције на органске материје присутне у седментима (21).

Када је реч о акумулацији и задржавању у живим организмима, на основу вредности коефицијента расподеле октанол-вода¹ ($\log K_{ow}$) и фактора биоконцентрације² (енгл. *Bioconcentration Factor*, BCF), ВРА се може окарактерисати као липофилна супстанца са умереним потенцијалом за биоакумулацију (16). Међутим, истраживања показују значајне разлике у вредностима BCF у зависности од организма. Тако је BCF код риба између 1,7 и 182, док је код шкољки нешто нижи и налази се у опсегу између 4,5 и 144. Процењене

¹ Коефицијент расподеле октан-вода ($\log K_{ow}$) указује на липофилност супстанци (16).

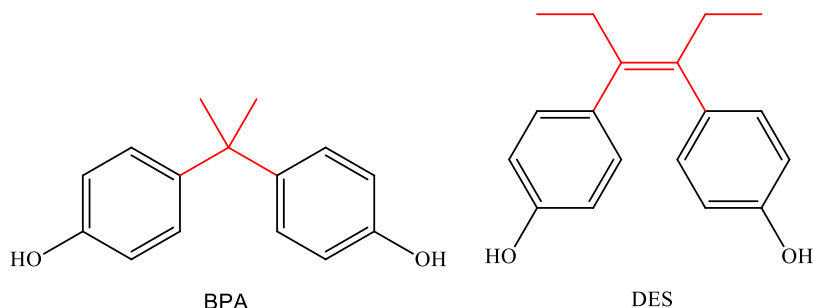
² Фактор биоконцентрације (BCF) представља количину супстанце која се из воде акумулира у ткивима живих организма (19).

вредности код водоземаца и фитопланктона су 382 и 458, по наведеном редоследу. Ове разлике могу се приписати различитом метаболизму или различитој естрогенској осетљивости наведених врста (19).

Примећено је значајно неслагање између лабораторијски добијених вредности фактора биоконцентрације и фактора биоакумулације (енгл. *Bioaccumulation Factor*, BAF) у реалним узорцима. Неслагање је и очекивано, с обзиром да BAF за разлику од BCF, узима у обзир све путеве излагања (укључујући исхрану, земљиште, ваздух и воду). На пример, вредности BAF за шарана (лат. *Cyprinus carpio*) крећу се између 3583 и 14178 (24), што је знатно више од вредности BCF добијених за остале рибе. Иако су вредности BAF високе, брзо излучивање ВРА из организма путем урина (28%) и фецеса (56%) је процењено на мање од 6 часова (2,19).

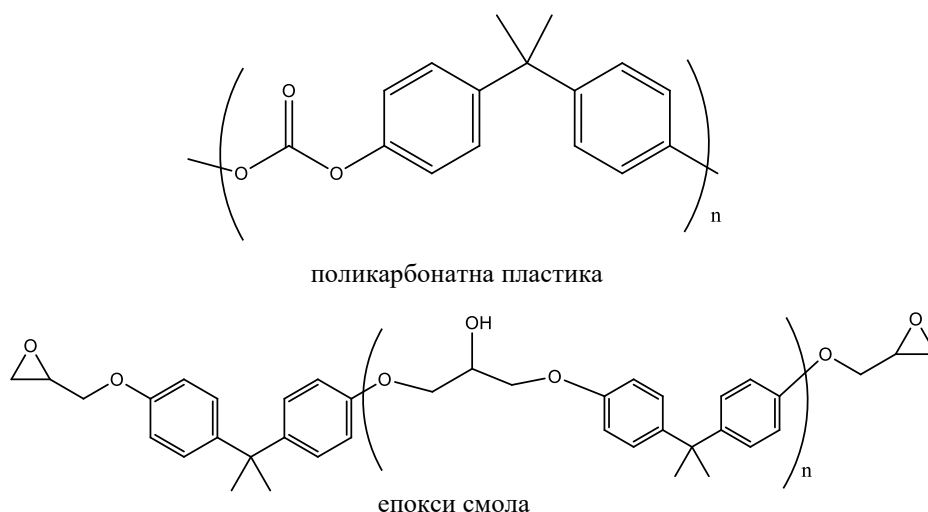
2.1.2 Индустриска и комерцијална примена бисфенола А

Бисфенол А је првобитно проучаван за потенцијалну примену у лечењу поремећаја репродуктивног система код жена због своје хемијске структуре сличне диетилстилбестролу (енгл. *diethylstilbestrol*, DES) (слика 2). DES је први синтетички нестероидни естроген, који је због веће естрогене активности у односу на ВРА, изабран као терапија за спречавање побачаја и превременог порођаја (13,25,26).



Слика 2. Структурне формуле бисфенола А и диетилстилбестрола

Током 40-их и 50-их година прошлог века, почиње примена ВРА у индустрији пластике. Служи као мономер у синтези поликарбонатних и епоксидних смола (слика 3), као и других пластичних материјала, који услед добрих карактеристика као што су чврстоћа, транспарентност, отпорност на тоplotно изобличење, хемијска отпорност, адхезивна својства, добија широку комерцијалну примену, те се данас користи у производњи делова аутомобила, лепкова, електроопreme, водоводних цеви, грађевинарству, стоматолошким материјалима и опреми, премазима за конзерве и флашама за воду. Поред тога, ВРА се употребљава за производњу тетрабром-бисфенола А (успоривач пламена), фунгицида, антиоксиданаса, стабилизатора поливинил-хлорида, гума и других производа. Међутим, највећу претњу по здравље људи представља управо употреба бисфенола А у производњи пластике која се користи за припрему и чување хране и воде (1,2,18,21).



Слика 3. Структурне формуле поликарбонатне пластике и епокси смоле

Упркос познатој токсичности бисфенола А, глобална производња ове супстанце је у континуираном порасту. Годишња производња ВРА 2003. године износила је 2,7 милиона тона, 2012. године 6 милиона тона, 2015. године 7,7 милиона тона, док је 2020. годишња производња достигла 10,7 милиона тона (16,18,27,28). Вредност тржишта ВРА у 2022. години износила је 22,49 милијарди америчких долара, при чему је највећи део тржишта

припадао земљама азијско-пацифичке регије (52%), док су САД и Западна Европа чиниле 36% тржишта (18).

2.1.3 Кружење бисфенола А у животној средини

С обзиром да је ВРА синтетичка супстанца, њена присутност у животној средини је директна последица антропогених активности (21). Циклус кружења ВРА може се посматрати кроз два главна процеса:

- транспорт ВРА од извора до реципијента и
- трансформација ВРА у природи.

Бисфенол А у животну средину доспева различитим путевима. Један од главних извора загађења је испуштање непречишћених и делимично пречишћених отпадних индустријских и комуналних вода у водотокове. Други значајан извор су депоније - спаљивање отпада на депонијама ослобађа ВРА у атмосферу, док испуштање ВРА из пластичног отпада са депонија, под утицајем различитих фактора, доводи до контаминације земљишта, седимената, као и подземних и површинских вода. Фактори као што су температура и рН вредност средине могу значајно убрзати процес ослобађања ВРА из пластике, јер доводе до раскидања естарских веза којима су молекули ВРА повезани у полимеру. Још један значајан пут излагања ВРА је преко пластичних предмета који су у директном контакту са водом и храном. Ови предмети отпуштају ВРА, који затим прелази у воду и храну, а на крају доспева и у живе организме (1,15).

Након уласка у животну средину (воду, земљиште, ваздух и седимент), ВРА може подлећи процесима, као што су биодеградација, фотодеградација, хемијска оксидација, али и адсорпција на честицама земљишта и седимента. При процесу разградње овог једињења, непоходно је узети у обзир факторе попут рН вредности средине, температуре, салинитета, присуства кисеоника, као и врсту микроорганизама која учествује у процесу деградације ВРА (29). Истраживања која су спровели Ике (*Ike*) и сарадници (30) су доказала да, иако је у животној средини присутан велики број бактерија које су способне да ефикасно разграде ВРА, јавља се проблем секундарног загађења због настанка производа деградације ВРА, као што су 2,3-бис(4-хидроксифенил)-1,2-пропандиол и р-хидроксифенацил алкохол, који су отпорни на даљу разградњу. Иако су извори којима ВРА доспева у животну средину бројни, детектоване концентрације у животној средини су углавном ниске услед биодеградације. У водним телима, концентрације ВРА обично износи око $1 \mu\text{g L}^{-1}$. С друге стране, у узорцима отпадних води са депонија концентрације могу бити и до 500 пута веће.

Поред кружења ВРА у биотопу, односно неживом делу екосистема, важно је размотрити и циклус кружења ВРА у биоценози, пре свега у људима и животињама, који су најизложенији негативном утицају ВРА. Стога је битно изучити процес апсорпције и дистрибуције ВРА у живим организмима, а затим и метаболичке процесе кроз које ово једињење пролази и на крају његову екскреције назад у животну средину. Живи организми ВРА уносе апсорпцијом кроз кожу или гутањем хране и воде које су контаминирани најчешће пластичном амбалажом у којој се налазе (15,18,31). Истраживање спроведено од стране Ванденберг (*Vandenberg*) и сарадника (31) је доказало присуство ВРА у телесним течностима као што су крв, серум, плазма, амнионска течност, млеко и урин. Приказани подаци показују да се ово једињење лако дистрибуира у организму. Када је реч о метаболизму ВРА код пацова, мајмуна и људи, познато је да ензим UDP-глукуронозил трансфераза има значајну улогу у превођењу ВРА у његов главни метаболит ВРА моноглукуронид (ВРА-глуко) који не испољава естрогену активност. ВРА-глуко се формира у

јетри, а излучује путем урина код људи и мајмуна, док је код пацова главни пут екскреције из жучи у фецес (32).

Истраживање које је 2008. године спроведено од стране Центра за контролу и превенцију болести (енгл. *Centers for Disease Control and Prevention, CDC*) показало је да више од 90% испитаника који су учествовали у студији има присутан ВРА у урину, са највишим детектованим концентрацијама у узорцима урина деце (16,33). Европска комисије (енгл. *European Comisiona, EC*) је 14. јануара 2011. године донела Уредбу бр. 10/20112 којом је ВРА стављен на листу хемикалија које се могу користити за производњу пластике и предмета који долазе у контакт са храном, осим флашица за бебе (34,35). Ова одлука је измењена 9. фебруара 2024. године, када је донета нова уредба којом је забрањена употреба ВРА у производњи лакова и премаза који се наносе на материјале који долазе у контакт са храном. Доношењем нових уредби и регулатива ради се на смањењу ризика од отпуштања овог једињења у храну и воду (27).

2.1.4 Здравствени ризици повезани с бисфенолом А

Систем жлезда са унутрашњим лучењем или ендокрини систем један је од најважнијих система органа у људском организму. Ендокрине жлезде луче специфична једињења која се називају хормони. Хормони имају улогу преноса информација путем крви до циљаних ћелија за чије се рецепторе везују. Кључни процеси на нивоу ћелија, а самим тим у целокупном организму попут раста, развоја, репродукције, метаболичких процеса и састава електролита у телесним течностима, су контролисани од стране ендокриног система (36).

Бисфенол А се налази на листи супстанци (табела 2) које се називају ендокрини дисруптиори. Светска здравствена организација (енгл. *World Health Organization, WHO*) је 2002. године у склопу Интернационалног програма за хемијску безбедност (енгл. *International Programme on Chemical Safety, IPCS*) дефинисала ендокрине дисруptome као егзогене супстанце које негативно утичу на функцију ендокриног система и имају штетан ефекат на живе организаме, његово потомство или подпопулацију (28).

Табела 2. Представници ендокриних дисруптора (36).

Представници EDCs	
Метали	олово (Pb), кадмијум (Cd), жива (Hg), арсен (As)
Синтетички и природни хормони	прогестерон, тестостерон, кортизол, естрон
Пестициди, хербициди и фунгициди	хлорпирифос, глифосат, пираклостробин, дихлордифенилтрихлороетан (DDT), атразин
Индустријске хемикалије	бисфенол А (ВРА) , полихлоровани бифенили, трифенил-фосфат
Козметички производи	дибутилфталат (DBP), бензофенони, парабени, триклосан, N,N-диметил-m-толуамид (DEET)
Фармацеутици	тренболон ацетат, етинилестрадиол, дексаметазон, левоноргестрел, розиглитазон

Како би се проценио утицај ВРА на жива бића, рађена су бројна *in vivo* и *in vitro* истраживања. На основу прикупљених података, ВРА је окарактерисан као ксеноестроген, што значи да се веже за естрогенске рецепторе и на тај начин ремети нормално функционисање ендокриног система. Иако се о овом једињењу најчешће говори као о

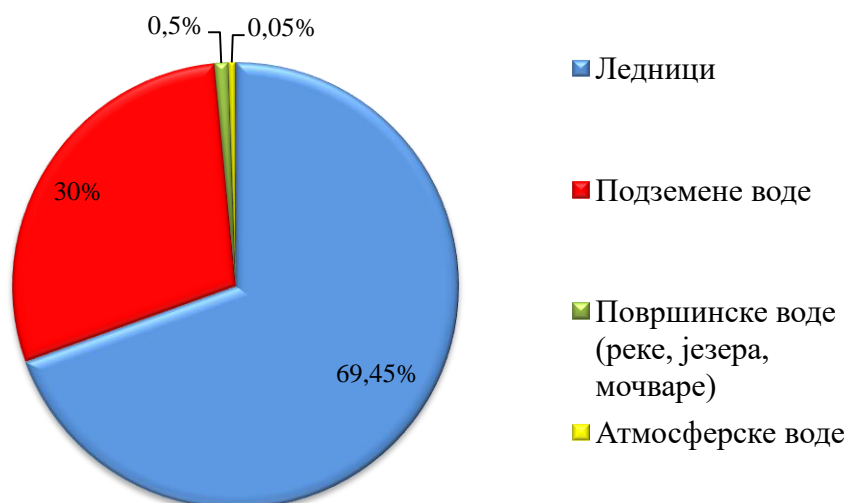
блокатору рецептора за естроген, он се везује и за андрогене рецепторе, као и за тироидне рецепторе (37).

С обзиром на негативан утицај који ВРА има на здравље и квалитет живота људи, Европска агенција за безбедност хране (енгл. *European Food Safety Authority*, EFSA) је 2015. године прописала дозвољен дневни унос (енгл. *Tolerable Daily Intake*, TDI) ВРА од 4,0 μg по килограму телесне масе, да би 2023. године EFSA смањила TDI 20.000 пута на 0,2 ng по килограму телесне масе (38). Поред покушаја да се негативан утицај ВРА на људе контролише регулативама овог типа, ради се и на синтези нових једињења (бисфенол Z (BPZ), бисфенол С2 (BPC2), бисфенол S 4-бензил етар (BPS-MPE), бисфенол-ТМС (BP-TNC), бисфенола FL (BPFL), бисфенол AP (BPAp), итд.) која ће у будућности у потпуности заменити ВРА (38).

Дејство ВРА се доводи у везу са синдромом полицистичних јајника, гојазношћу, хиперплазијом ендометријума, побачајима, смањеном плодношћу и појавом рака у ткивима осетљивим на дејство естрогена. Такође, ово једињење негативно утиче и на развој централног нервног система, репродуктивних органа, панкреаса и имуног система (31,37,39).

2.2 Методе за ремедијацију отпадних вода

Слатке воде (реке, језера, подземне воде, атмосферске воде, ледници), чине свега 2% свих вода на планети Земљи (слика 4), а уједно су главни извор воде за пиће и самим тим есенцијалне за опстанак живих бића. Међутим, константан раст светске популације, урбанизација, развој индустрије и пољопривреде доводе до загађења слатких вода тешким металима, пестицидима, пластиком и другим перзистентним органским супстанцама. Због свега наведеног, процењује се да до 2050. године више од 40% становништва неће имати директан приступ здравствено исправној води за пиће (40,41).



Слика 4. Извори слатке воде на планети Земљи (подаци за конструисање кружног дијаграма преузети из (40))

У циљу превенције предвиђеног исхода улажу се напори да се развијају нове технике за ремедијацију вода, с акцентом на пречишћавању комуналних и индустријских отпадних вода. Потребно је развити методе које су ефикасне, али истовремено еколошки прихватљиве. Управо оваквим карактеристикама се одликују напредни оксидациони процеси (енгл. *Advanced Oxidation Processes*, AOPs), методе за пречишћавање вода које се заснивају на реакцији, веома реактивних оксидујућих врста, посебно хидроксил радикала са органским загађујућим супстанцама, а као крајњи производи оксидације настају вода, угљеник(IV)-оксид (CO_2) и неоргански јони (42,43). Међутим, AOPs методе још увек нису у потпуности замениле конвенционалне методе за пречишћавање отпадних вода због повећаног утрошка енергије, који утиче на економичност ових процеса. Да би се јасно уочиле предности и недостаци AOPs и конвенционалних метода у поглављима 2.2.1. и 2.2.2. објашњене су главне карактеристике ових процеса.

2.2.1 Конвенционалне методе

За разлику од напредних оксидационих процеса на чијем развоју и унапређењу се ради последњих 30-40 година, много дужу историју примене имају тзв. конвенционалне методе у које се убрајају:

- коагулацији и флокулација,
- преципитација,
- адсорпција,
- биолошке технике,
- мембранске филтрације
- електрокоагулација (44),
- електрофлотација (45).

Коагулација и флокулација су методе за пречишћавање вода и имају највећу примену у уклањању органских материја из отпадне воде, као и честица које доприносе замућењу. Ове методе подразумевају употребу соли гвожђа и алуминијума као коагуланата. Највећи недостатак наведених техника је стварање великих количина муља који захтева даље третирање (44,46). С циљем унапређења процеса коагулације и флокулације ради се на развоју нових коагуланата попут полиалуминијум-хлорида (PACl) (47).

Преципитација се заснива на формирању нерастворног талога који се даље процесом филтрације или седиментације одваја од раствора. Она има највећу примену у уклањању метала и фосфорних једињења, али као и код претходних метода јавља се проблем формирања муља мале густине који се тешко одваја (44,48).

Адсорпција као традиционална метода за пречишћавање отпадних вода подразумева употребу адсорбенса, материјала велике активне површине, који имају способност успостављања физичких и хемијских интеракција са загађујућим супстанцама (49). Као адсорбенси најчешће се користе зеолити, угљенични материјали, глине, метал-органске умрежене структуре (енгл. *Metal-Organic Frameworks*, MOF) и различити полимерни материјали. (50,51). Главне предности адсорпције су ефикасност и економичност (52), али потребно је истаћи и њене недостатке попут ограниченог капацитета адсорбенса и потребе за регенерацијом истог, затим селективност, стабилност материјала који се користи као адсорбенс (53).

Мембранска филтрација представља савремену технику раздвајања компоненти раствора употребом полупропустљивих мембрана, које омогућавају селективно задржавање загађујућих супстанци, док чисти раствор пролази кроз њихову структуру. У зависности од величине пора мембране, мембранска филтрација се класификује на микрофилтрацију, ултрафилтрацију, нанофилтрацију и реверзну осмозу. Иако веома ефикасна метода, употреба мембранских филтера има ограничења. Један од главних недостатака је тенденција зачепљења пора мембране, које настаје као последица акумулације загађујућих супстанци на њеној површини. Овај процес доводи до смањења пропусности мембране и ефикасности филтрације, што подразумева повећане трошкове одржавања, као и потребу за честим чишћењем или заменом мембрана. Додатно, значајан унос енергије потребан за рад система мембранске филтрације, нарочито у случају третмана великих количина отпадних вода, представља још један изазов који утиче на економску одрживост ове технологије (49).

Електрокоагулација представља ефикасан третман отпадних вода који се примењује за уклањање тешких метала, органских и неорганских загађујућих супстанци. Заснована је на *in situ* формирању коагуланата, који поседују изузетна адсорпциона својства. Кључни

елемент електрокоагулације је употреба „жртвованих“ електрода, израђених од гвожђа. Током овог процеса долази до ослобађања јона Fe^{3+} или Al^{3+} , у зависности од типа примењене електроде. Настали јони се затим, конвертују у одговарајуће (окси)хидроксиде, који делују као коагуланти. Формирани коагуланти се везују за загађујуће супстанце, омогућавајући њихову агрегацију у веће честице које се лако уклањају таложењем, флотацијом или филтрацијом (54). Међутим, електрокоагулација има неке значајне недостатке. Пасивација катоде, као и потреба за заменом жртвованих анода због њихове потрошње током третмана, представљају велике изазове. Поред тога, ова метода производи велике количине муља који захтевају додатну обраду и одлагање, чиме се повећавају оперативни трошкови. Пречишћена вода такође често има висок ниво концентрације металних јона, што подразумева потребу за даљим третманом, компликујући процес и смањујући економичност (55).

Електрофлотација је процес у којем се путем електролизе формирају изузетно ситни и хомогени мехурићи који подижу загађујуће супстанце на површину воде. На катоди се генеришу мехурићи водоника, док се на аноди формирају мехурићи кисеоника, уз ослобађање хидроксил јона. Мехурићи произведени овим процесом имају значајно мању величину у поређењу са мехурићима у конвенционалним процесима флотације, што повећава ефикасност процеса електрофлотације. Међутим, електрофлотација има и одређене недостатке, укључујући потребу за проводљивим отпадним водама, ограничење висине резервоара на мање од 1 m, као и могућност корозије или пасивизације електродног материјала (56–58).

2.2.2 Напредни оксидациони процеси

AOPs су нашле примену у пречишћавању воде за пиће 80-тих година прошлог века, да би се касније њихова употреба проширила и на ремедијацију отпадних вода које су загађене перзистентним органским (енгл. *Persistent Organic Pollutants*, POPs) и неорганским загађујућим супстанцама. AOPs су еколошки прихватљиве технике које могу да разграде органске загађујуће супстанце до мање токсичних супстанци или супстанци које не представљају опасност по здравље, без њиховог преноса из једне фазе у другу и без стварања великих количина муља, уз велику брзину реакције и краће време третмана у поређењу са традиционалним техникама обраде. Иако се у почетку сматрало да улогу оксидационог средства има само •ОН, касније је откривено да и сулфатни радикали ($SO_4^{\bullet-}$) има значајан допринос у процесу оксидације (једначине 1 и 2) (59), као и друге реактивне врсте попут синглетног кисеоника (1O_2), пероксил радикала (HO_2^{\bullet}) и супероксид радикала ($O_2^{\bullet-}$) (60–62).



Важно је напоменути да је •ОН радикал, након флуора, најјаче неселективно оксидационо средство са електродним потенцијалом 2,8 V мерено у односу на стандардну водоничну електроду (енгл. *Standard Hydroge Electrode*, SHE), који се генерише *in situ* током процеса оксидације органских загађујућих супстанци. •ОН радикал нема тенденцију акумулације због кратког времена живота, које се мери у наносекундама. Приликом напада •ОН на органске загађујуће супстанце, долази до формирања новог радикалског центра на атому угљеника у молекулу загађујуће супстанце. У присуству кисеоника новонастали радикал води ка формирању нових реактивних кисеоничних врста (енгл. *Reactive Oxygen Species*, ROS) попут органских пероксил радикала (ROO^{\bullet}), водоник-пероксида (H_2O_2), супероксида $O_2^{\bullet-}$, итд (42,63,64).

У зависности од начина формирања хидроксил радикала AOPs се могу поделити на (65):

- фотохемијске методе,
- сонохемијске методе,
- хемијске методе и
- електрохемијске методе.

Фотохемијске методе су врста AOPs метода које се заснивају на интеракцији светлости са фотокатализатором због чега су познате и под називом фотокаталитичке методе или фотокатализа. Титанијум(IV)-оксид (TiO_2) је најчешће коришћен катализатор и доказано је да UV зрачење доводи до екситације електрона из валентне у проводну траку катализатора (једначина 3). Формиране позитивне шупљине у валентној зони и негативно наелектрисани електрони из проводне зоне учествују у процесу оксидоредукције молекула који су адсорбовани на површини катализатора и на тај начин се генеришу ROS (једначине 4 и 5) које даље учествују у процесу деградације органских загађујућих супстанци (41,42,59,66).



Сонохемијске методе су засноване на формирању ROS применом ултразвука (једначине 6 и 7) Ове методе захтевају употребу релативно ниске енергије, такође су једноставне и ефикасне (67–69).

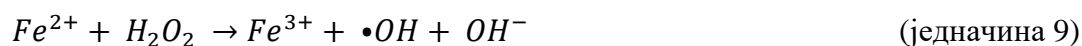


Хемијске методе подразумевају додатак одређених супстанци (O_3 , H_2O_2/Fe^{2+}) које учествују у процесу формирања хидроксил радикала.

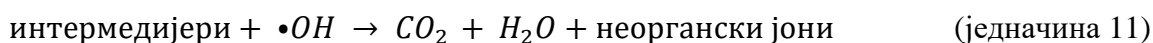
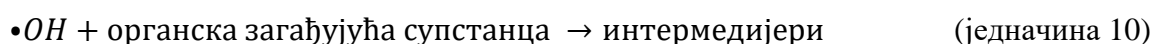
AOPs у којим се озон примењује за генерисање $\bullet OH$ се назива озонизација и заснива се на интеракцији озона са молекулима воде (једначина 8) (59).



Смеша водоник-пероксида и јона гвожђе(II) (H_2O_2/Fe^{2+}) је позната као Фентонов реагенс, док је реакција у којој из Фентоновог реагенса настају хидроксил радикали Фентонова реакција или Фентонов процес (једначина 9) (59).



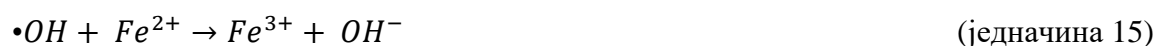
Настали $\bullet OH$ учествује у процесу оксидације органских загађујућих супстанци, која се често дешава поступно, тако што се молекула загађујуће супстанце најпре разгради до једноставнијих интермедијера (једначина 10), а затим се настали интермедијери даље оксидују до CO_2 и H_2O (једначина 11). Пожељно је да производи настали оксидацијом буду нетоксични или мање токсични од полазних једињења, међутим то не мора увек бити случај (70).



Поред хидроксил радикала током Фентоновог процеса настаје и перокси радикал који има значајан утицај на процес оксидације (једначине 12 и 13).



Фентонов процес је праћен великим бројем споредних реакција (једначине 14 – 17). Формирање гвожђе(III)-хидроксида ($Fe(OH)_3$) тешко растворног једињења жуто-наранџасте боје, који заостаје као талог након третмана, представља главни недостатак Фентоновог процес. Ова, али и друге споредне реакције се могу контролисати пажљивим одабиром оптималних услова под којима се одвија Фентонов процес. Главни фактори који утичу на ефикасност су почетна концентрација Fe^{2+} , почетна концентрација H_2O_2 , али и однос H_2O_2/Fe^{2+} у Фентоновом реагенсу, затим рН вредност, температура, као и време трајања третмана (71–73).





На основу једначине 9, јасно се види да је присуство Fe^{2+} у систему неопходно за формирање хидроксил радикала који директно учествују у деградацији органских загађујућих супстанци (једначине 12 и 13). У случају да је почетна концентрација Fe^{2+} ниска, неће доћи до формирања довољне количине $\bullet OH$, док ће превисока концентрација фаворизовати споредне реакције (једначине 16 и 17) у којима долази до непотребног трошења радикала и самим тим смањења ефикасности деградације. Утицај другог важног фактора, почетне концентрације H_2O_2 , се може објаснити на сличан начина. У случају недовољне концентрације H_2O_2 неће доћи до формирања $\bullet OH$ у оној мери која је потребна да би се Фентонов процес могао окарактерисати као ефикасан, док превисока концентрација H_2O_2 води ка фаворизовању реакција описаних једначинама 18 и 19 у којима се настали радикали троше (71,73).

Истраживања су показала да ефикасност деградације органских загађујућих супстанци Фентоновим реагенсом у многоне зависи и од рН вредности средине у којој се врши третман. Кисела средина (рН < 4) се показала као погодна за ремедијацију отпадних вода Фентоновим процесом због чињенице да у таквим условима долази до формирања феро-хидроксид катјона $Fe(OH)^+$ који имају већу активност у односу на Fe^{2+} када је у питању почетна фаза Фентоновог процеса (једначина 9). Процењено је да је најоптималнија рН између 2,8 и 3,5. С друге стране, базни рН у потпуности зауставља Фентонову реакцију, јер при таквим условима долази до таложења $Fe(OH)_3$ самим тим гвожђе више не може вршити функцију катализатора у реакцији разградње H_2O_2 до хидроксил радикал (71).

Унапређење Фентоновог процеса као методе за ремедијацију отпадних вода може се постићи комбинацијом са другим АОРс методама. Спајањем Фентоновог процеса са електрохемијском оксидацијом добија се нова техника, тзв. електро-Фентонов процес, која припада групи ЕАОРс метода. Принцип рада електро-Фентоновог процес као и предности и недостаци ове технике биће описане у поглављу 2.2.2.4.

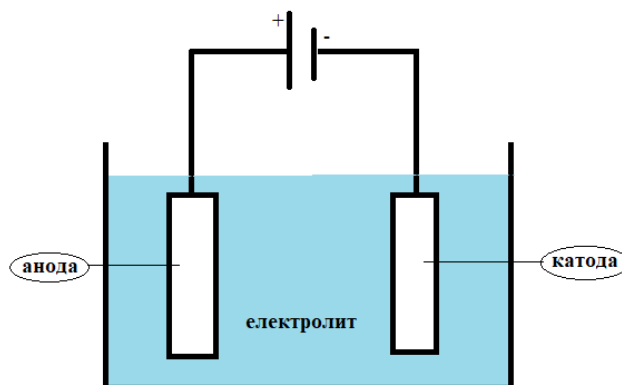
Електрохемијске методе заснивају се на употреби електрона као „чистог“ реагенса за оксидацију органских загађујућих супстанци. То значи да овај тип АОРс метода не захтева додаток хемикалија у реакциони систем, те самим тим нема формирања токсичног отпада након третмана. У електролитичкој ћелији деградација загађујућих супстанци се може одвијати на два начина тј. директним и индиректним процесом (43), а само индиректни процеси спадају у АОРс, док само оне АОРс методе које захтевају примену електрохемијских техника за генерисање OH радикала се могу сврстати у ЕАОРс (74). Технике које припадају ЕАОРс групи су анодна (електрохемијска) оксидација као и ЕАОРс засновани на Фентоновом процесу (електро-Фентон, перокси-коагулациони процес (енгл. *peroxy-coagulation process*, PC), Феред-Фентон (енгл. *Fered-Fenton process*, FF) и електрохемијска пероксидација (енгл. *electrochemical peroxidation*, ECP)) (42,74–76). Анодна оксидација представља кључну методу која је примењена за израду докторске дисертације, због тога је детаљно објашњена у поглављу 2.2.2.2.

2.2.2.1 Електрохемијски унапређени оксидациони процеси - ЕАОРs

Последњих година, научници су усмерили своју пажњу на развој електрохемијских унапређених оксидационих процеса с циљем потпуне деградације/минерализације органских загађујућих супстанци и смањења њихове токсичности уз минималне капиталне и оперативне трошкове. ЕАОРs обухватају електрохемијску деградацију органских загађујућих супстанци путем реактивних кисеоничних врста, као што су хидроксил радикали, који се производе у електрохемијском систему оксидацијом воде на површини аноде или у основном раствору. Различите ЕАОРs технике су детаљно описане у литератури (77–79). Анодна оксидација, позната и као електрохемијска оксидација, представља примарну и најзаступљенију технологију у оквиру ЕАОРs. АО омогућава оксидацију органских загађујућих супстанци применом електрона као „чистог“ реагенса и због тога се сматра еколошки прихватљивим третманом отпадних вода. Њена свестраност, сигурност и изузетна ефикасност у уклањању широког спектра загађујућих супстанци чине је изузетно атрактивном у савременим истраживањима и индустријским применама. Поред анодне оксидације, ЕАОРs обухватају и напредне технике као што су електро-Фентонов процес, Феред-Фентонов процес и фотоелектро-Фентонов процеси (енгл. *photo-electro-Fenton process*, PEF). Наведени процеси ослањају се на генерисање хидроксил радикала у основном раствору, који делују као снажни оксиданси способни за минерализацију органских загађујућих супстанци. Ефикасност примене ЕАОРs технологија зависи од низа фактора, пре свега, од састава отпадних вода, природе и концентрације помоћног електролита, затим конфигурације електрохемијског реактора (неподељена или подељена електрохемијска ћелија). Додатно, оперативни параметри као што су густина струје у галваностатском режиму или примењени потенцијал у потенциостатском режиму, температура, рН вредност и брзина мешања директно утичу на степен деградације загађујућих супстанци. Пажљива контрола ових параметара омогућава не само повећање ефикасности процеса, већ и смањење енергетских трошкова и емисије потенцијално штетних споредних продуката.

2.2.2.2 Анодна оксидација

Анодна (електрохемијска) оксидација (АО) као техника за ремедијацију отпадних вода се заснива на оксидоредукционим реакцијама које се дешавају на аноди (оксидација) и катоди (редукција) у електролитичкој ћелији (слика 5) (43). Најважнији део система за анодну оксидацију је управо анода која директно учествује у процесу деградације и минерализације загађујућих супстанци и/или има електрокаталитичку улогу у овом процесу (80,81).



Слика 5. Шематски приказ неподељене електролитичке ћелије.

У оквиру АО разликују се два главна принципа оксидације органских загађујућих супстанци (слика 6):

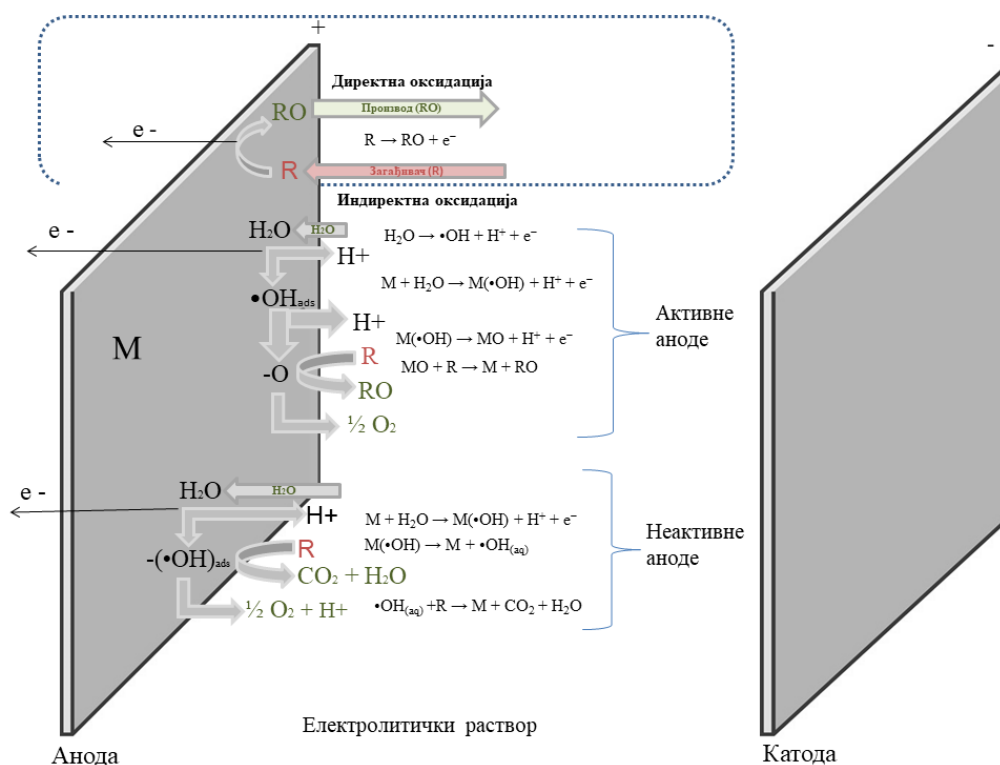
Директна оксидација подразумева да се оксидација загађујућих супстанци дешава директно на површини аноде. Загађујућа супстанца која се оксидује се практично адсорбује на површину аноде, а потом долази до преноса наелектрисања (електрона, e^-) између аноде и загађујуће супстанце (9). Крајњи производи директне оксидације загађујуће супстанце се могу разликовати, тј. загађујућа супстанца се може разградити делимично (једначина 20) или потпуно до CO_2 , H_2O и неорганских јона (једначина 21). Непотпуна оксидација органских једињења применом ове технике се назива електрохемијска конверзија, док се потпуна оксидација назива још и електрохемијско сагоревање (82).

органска загађујућа супстанца \rightarrow оксидациони производ(и) + e^- (једначина 20)

органска загађујућа супстанца $\rightarrow CO_2 + H_2O +$ јони + e^- (једначина 21)

Директна оксидација не може се класификовати као метода напредних оксидационих процеса, с обзиром на то да радикали не учествују у механизмима деградације загађујућих супстанци. Према литератури (64,83,84), директна оксидација се ретко примењује и генерално показује ниску ефикасност у погледу деградације органских загађујућих супстанци. Теоријски, овај процес може се спровести на потенцијалима нижим од потенцијала еволуције кисеоника (енгл. *Oxygen Evolution Potential*, ОЕП), што је уско повезано са електрокаталитичком активношћу материјала који се користе као аноде. Један од главних изазова је формирање полимерних слојева на анодној површини, узрокованих адсорбованим загађујућим супстанцама и њиховим продуктима деградације. Овај феномен, познат као ефекат тровања аноде, доводи до брзог блокирања активних места за оксидацију, значајно умањујући ефикасност процеса (85).

Индиректна оксидација се заснива на *in situ* електроформирању ROS, али и других реактивних врста (хлориди (Cl^\cdot), хипохлорити (ClO^\cdot), сулфати ($SO_4^{2\cdot}$), пероксодисулфати ($S_2O_8^{2\cdot}$), фосфати ($PO_4^{3\cdot}$), озон (O_3), итд.) на површини аноде, који даље учествују у оксидацији загађујућих супстанци. Оксидациони процеси могу се одвијати на површини аноде (радикали су адсорбовани на аноди), тако и у раствору електролита (радикали прелазе са површине аноде у раствор). Механизам оксидације кључан је за разликовање понашања електрода, јер тип електроде одређује начин на који се радикали формирају и како учествују у оксидацији, док пренос масе постаје пресудани фактор који одређује брзину оксидације и самам тим директно утиче на ефикасност процеса. Јасно је да хидроксил радикали имају примарну улогу у постизању високе ефикасности деградације органских загађујућих супстанци путем електролизе на одређеним типовима електрода (43,83).

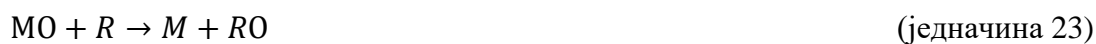


Слика 6. Шематски приказ директне и индиректне анодне оксидације у зависности од типа аноде.

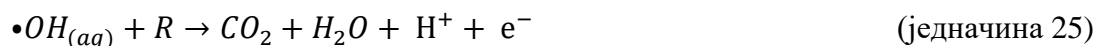
Комнинелис (*Comninellis*) и сарадници (86), су на основу ефикасности процеса деградације, електроде класификовали у две категорије: активне и неактивне (табела 3). У даљем раду Комнинелис (87) је користећи ОЕР додатно објаснио разлике између активних и неактивних анода и предвидео два механизма деградације. Закључио је да активне електроде имају ниску способност оксидације и низак ОЕР (испод 1,9 V). У овом случају, $\bullet\text{OH}$ снажно интерагује са површином аноде, током чега се адсорбовани $\bullet\text{OH}$ ($\text{M}(\bullet\text{OH})$) трансформише у хемисорбовани „активни кисеоник” (кисеоник у оксидној решетки), и формира се виши оксид или супероксид (MO) што је приказано једначином 22 (43,64,82,83).



MO има слабији капацитет оксидације у поређењу са $\bullet\text{OH}$ и може делимично оксидовати органске загађујуће супстанце (R) у интермедијерне производе (RO), попут карбоксилних киселина кратког ланца, алдехида и кетона (једначина 23):



С друге стране, неактивне електроде имају изражену способност оксидације и висок ОЕР (прелази 1,9 V). Због слабе интеракције електроде и $\bullet\text{OH}$, хидроксил радикал се лако десорбује (физисорбовани $\text{M}(\bullet\text{OH})$) и трансформише у хидратисани OH радикал (једначина 24), који реагује са органским молекулима (R) (једначина 25) (43,64):



и може у потпуности минерализовати органске загађујуће супстанце (R) до CO_2 и H_2O (једначина 15) и неорганских јона.

На основу свега наведеног, може се закључити да одсуство слободног •ОН на површини активне електроде доводи до делимичне деградације органских загађујућих супстанци уз формирање перзистентних врста као финалних производа. С друге стране, на неактивним електродама долази до потпуне деградације, односно минерализације органских загађујућих супстанци у CO₂, воду и неорганске јоне, захваљујући присуству слободног •ОН на површини електроде. У каснијим радовима (9,10,43,83) истакнуто је да еволуција кисеоника може имати позитиван ефекат на оксидацију органских супстанци и може иницирати њихову минерализацију. То објашњава висок проценат ефикасности, иако је процес деградације органских загађујућих супстанци у конкуренцији са реакцијом еволуције кисеоника (енгл. *Oxygen Evolution Reaction*, OER).

Платина (Pt), иридијум(IV)-оксид (IrO₂), рутенијум(IV)-оксид (RuO₂), графит и електроде на бази sp² хибридизованог угљеника представљају типичне примере активних анода, чији се потенцијал еволуције кисеоника налази испод 1,8 V у односу на стандардну водоничну электроду. Насупрот томе, калај(IV)-оксид (SnO₂), олово(IV)-оксид (PbO₂) и електроде од дијаманта допираног бором (енгл. *Boron-Doped Diamond Electrode*, BDD) сврставају се у категорију неактивних анода, са ОЕР вредностима у опсегу од 1,7 до 2,6 V у односу на стандардну водоничну электроду. Поред тога, нестехиометријски титанијум(IV)-оксид (TiO₂) је у литератури идентификован као перспективан анодни материјал, посебно у облику субоксидних Магнелијевих фаза. Најзначајнија и најпроводљивија једињења у овом низу су Ti₄O₇ и Ti₅O₉, која показују обећавајуће електрохемијске карактеристике за примену у процесима оксидације. Изузетан пример високоефикасне неактивне аноде представља BDD електрода, која се одликује веома високим потенцијалом еволуције кисеоника. Захваљујући томе, ова електрода омогућава потпуну минерализацију органских загађујућих супстанци у снажно контаминираним отпадним водама, са ефикасношћу која може достићи 100% (85).

Табела 3. Преглед активних и неактивних анода које се користе у анодној оксидацији (64,83).

Електрода	Тип електроде	Вредност напона (V)
RuO ₂ -IrO ₂	Активна	1,4 – 1,7
Pt	Активна	1,6 – 1,8
Угљеничне електроде	Активна	1,7
PbO ₂	Неактивна	1,8 – 2,0
SnO ₂	Неактивна	2,0 – 2,2
BDD	Неактивна	2,2 – 2,8
TiO ₂	Неактивна	2,4 – 2,8

На основу свега наведеног можемо закључити да је АО еколошки прихватљива метода, јер користи електроне као „чист реагенс“ и не захтева додатак других хемикалија, једноставна је по питању опреме и начина примене и ефикасна за уклањање широког спектра загађујућих супстанци и ремедијацију различитих врста отпадних вода (отпадне воде из хемијске индустрије, текстилне индустрије, прехранбене индустрије, индустрије коже, пољопривредне и комуналне отпадне воде, отпадне воде са депонија). Такође, треба истаћи и њене недостатке попут могућности стварања токсичних хлорованих производа (уколико је хлор присутан у систему), онечишћења електроде супстанцама које се таложе на површини

електроде, недовољне проводљивости отпадне воде која се пречишћава, као и потребе за утрошком веће количине електричне енергије. Међутим, као што је случај и са другим методама недостаци АО се могу превазићи, потпуно или деличично, правилним одабиром електродног материјала, оптимизацијом оперативних параметара система, као и комбинацијом са осталим AOPs методама (82).

2.2.2.3 Утицај анодног материјала у EAOPs

Одабир анодног материјала је од кључне важности за постизање високе ефикасности уклањања загађујућих супстанци, јер утиче на механизам процеса електрохемијске оксидације (80,81).

Својства аноде као најважније компоненте електролитичког система су:

- висока физичка и хемијска стабилност при различитим условима (густина струје, рН вредност, температура, итд.),
- добра електрохемијска својства (површина електроде, ОЕР, електрична проводљивост, итд.),
- отпорност на корозију и пасивизацију,
- каталитичка активност,
- дуготрајност,
- економичност по питању производње,
- постизање високе ефикасности процеса деградације загађујућих супстанци (82,88).

Примена EAOPs с циљем уклањања органских загађујућих супстанци из отпадних вода интензивно се проучава у оквиру савремених истраживања, при чему су испитане различите врсте електродних материјала, укључујући графитне и металне аноде, димензионо стабилне електроде (енгл. *Dimensionally Stable Electrodes*, DSA), електроде од дијаманта допираног бором и нестехиометријске титанијум-диоксидне аноде. Недавна истраживања указују на то да увођење наноструктура у анодне материјале значајно унапређује њихове електрокаталитичке особине и стабилност (87-99).

Метали попут алуминијума (Al), гвожђа (Fe), платине (Pt) и титанијума (Ti), често се користе као електроде у процесима електрохемијске оксидације у индустријским и комуналним системима за пречишћавање вода. Ипак, њихова примена је ограничена формирањем колоидних честица у раствору електролита, што захтева додатне корак третмана, попут флокулације и сличних техника (97).

BDD електрода се истиче као један од најперспективнијих анодних материјала у области електрохемијског третмана отпадних вода, захваљујући својим изузетним карактеристикама: високој механичкој чврстоћи, отпорности на корозију, дугом веку трајања, високом потенцијалу еволуције кисеоника, ниској позадинској струји, малој адсорпционој способности и ниској потрошњи енергије. Упркос овим предностима, широка примена BDD електрода је ограничена високом ценом и технолошком сложености процеса производње (91,92,98–101).

С друге стране, Магнелијеве фазе титанијум-диоксида, посебно Ti_4O_7 , представљају обећавајући материјал за електрохемијске еколошке технологије због веома високог ОЕР, одличне проводљивости (до 1500 S cm^{-1}) и изузетне отпорности на корозију. Ове особине су подстакле бројне истраживачке групе широм света да испитују могућности примене Ti_4O_7 електрода у електрохемијски напредним оксидационим процесима (94,95).

Димензионо стабилне аноде на бази металних оксида, као што су PbO_2 , SnO_2 , IrO_2 и RuO_2 , примењују се у третману загађења животне средине више од три деценије. PbO_2 електроде, захваљујући својој високој проводљивости, ОЕР вредностима у опсегу од 1,8 до 2,0 V у односу на SHE, доброј отпорности на корозију и ниским трошковима синтезе, представљају један од кључних материјала за деградацију органских загађујућих супстанци. Међутим, њихова примена је ограничена кратким веком трајања, токсичношћу и недовољним каталитичким перформансама, што је мотивисало развој наноструктурираних PbO_2 анода као алтернативног решења. Чен (*Chen*) и сарадници (102) су развили Pb/PbO_2 аноду са побољшаним оксидационим капацитетом у односу на традиционалну PbO_2 электроду. У њиховом истраживању је демонстрирано ефикасније генерисање хидроксил радикала ($\bullet\text{OH}$), што је резултирало уклањањем 68,62% органске боје *Congo red* у почетној концентрацији од 20 mg L^{-1} при густини струје од 8 mA cm^{-2} током 20 минута.

Савић и сарадници (96) су спровели електрохемијску оксидацију фенолних једињења користећи олово(IV)-оксид – графен наноплочнице, $\text{PbO}_2\text{-GNR}$ (енгл. *Graphene Nanoribbons*) аноду у потенциостатским условима при потенцијалима од 2,3 V и 3,0 V, показавши да ефикасност уклањања фенола расте са дужином трајања електролизе и повећањем потенцијала. Највиша постигнута стопа уклањања била је 78% након 300 минута третмана при потенцијалу од 3,0 V. Ови резултати указују на велики потенцијал PbO_2 и његових модификованих форми у напредним оксидационим процесима, али и на потребу за даљим оптимизацијама како би се обезбедила дужа стабилност и безбеднија примена ових електродних материјала.

Калај(IV)-оксид (SnO_2) је *n*-тип полупроводничког наноматеријала који има предности као што су ниска цена синтезе, хемијска стабилност, нетоксичност и висок ОЕР (1,9 до 2,2 V у односу на SHE). Због слабе електричне проводљивости, примена чистог SnO_2 као аноде није могућа. Основна електрохемијска својства ових анода могу се променити модификацијом морфологије, смањењем величине зрна на нанометарске димензије, допирањем металима или мешањем са наноматеријалима на бази метала и угљеника. Многи истраживачи најчешће користе антимоно (Sb) као допант за SnO_2 . Такође, позната је примена других допаната попут сребра (Ag), бора (B) и бизмута (Bi). На пример, Џоу (*Zhou*) и сарадници (103) су постигли врло добру ефикасност деградације антивирусног лека абакавир (више од 96%, за само 10 минута при густини струје од $0,2 \text{ mA cm}^{-2}$) коришћењем порозне $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ аноде.

Када је реч конкретно о бисфенолу А спроведена су бројна истраживања из којих се јасно може уочити утицај примењеног анодног материјала на постигнути степен деградације. Говиндаџар (*Govindajar*) и сарадници (104) су постигли ефикасност уклањања ВРА у погледу хемијске потрошње кисеоника (COD) од 73,3% користећи графитну аноду, док је ефикасност од 92,2% забележена у случају примене композитне аноде $\text{Co}_3\text{O}_4/\beta\text{-PbO}_2/\text{Ti}$ у случају Џун Жао (*Jun Zhaoa*) и сарадника (105). Највећа ефикасност деградације бисфенола А у воденом медијуму је постигнута применом електроде направљене од дијаманта који је допиран бором (99). Переира (*Pereira*) и сарадници (91) су кроз своја истраживања доказали да се применом Nb/BDD електроде за деградације ВРА постижу значајније бољи резултати него у случају $\text{Ti-Pt}/\beta\text{-PbO}_2$ и $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ анода. Међутим, када је реч о избору електродног материјала, важно је размотрити и економски аспект. Управо је висока цена BDD електроде главни разлог који спречава њену ширу примену.

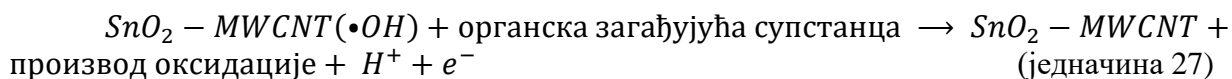
С друге стране, предности SnO_2 аноде су бројне, укључујући економичност, нетоксичност и једноставност припреме. Важно је истражити да ли је примена чистог SnO_2 за електрохемијску оксидацију ограничена његовом слабом електричном проводљивошћу и стабилношћу (106). Наведени недостаци се могу превазићи на више начина, попут смањења

величине SnO₂ честица на нанометарске величине, допирањем SnO₂ наночестица другим металима или угљеничним наноматеријалима. Цуи (Cui) и сарадници (107) су доказали да се SnO₂ допиран антимоном (SnO₂/Sb) одликује добрим електрокаталитичким својствима за електрохемијску оксидацију бисфенола А у поређењу са Pt и Ti/RuO₂ анодама. Да би електроде типа Ti/Sb-SnO₂ имале ширу комерцијалну употребу, потребно је додатно унапредити животни век и издржљивост аноде. Ву (Wu) и сарадници (108) и Шуе (Xue) и сарадници (109) су постигли значајан напредак по питању ефикасности и електрокаталитичке активности електрода које су применили за оксидацију ВРА, користећи политетрафлуороетилен (енгл. *Polytetrafluoroethylene*, PTFE), угљеничне наноцеви (енгл. *Carbon Nanotubes*, CNT) и PbO₂ модификоване SnO₂-Sb електроде.

Допирање електрода угљеничним материјалима, попут графен оксида, угљеничних наноцеви, редукованих графен оксида, повећава се проводљивост и структурна стабилност аноде (110–112). Вишеслојне угљеничне наноцеви (енгл. *Multi-walled carbon nanotube*, MWCNT) су се показале као добар угљенични материјал за допирање метал оксидних електрода, чиме се побољшавају проводљивост и електрокаталитичка својства електроде. SnO₂-MWCNT нанокомполит се показао као ефикасан електрохемијски сензор за бројна органска једињења (113).

SnO₂ је типични представник неактивних електрода, док су угљеничне електроде попут MWCNT карактеристични примери активних електрода (10,43,84). За активне електроде је карактеристична појава хемисорпције ОН радикала на површини аноде као и ниска вредност ОЕР, док се код неактивних електрода са високим ОЕР јавља физисорпција •ОН на површину аноде. Физисорбовани ОН радикали директно реагују са молекулима загађујућих супстанци, што за последицу има потпуну минерализацију до CO₂ и H₂O (10). Шије (Xie) и сарадници (11) су показали да строга подела електродних материјала на активне и неактивне није сасвим оправдана, јер постоје анодни материјали који испољавају двоструко понашање при чему једна карактеристика преовладава над другом. Због свега наведеног поставља се питање да ли би нанокомполит SnO₂-MWCNT могао да се примени као анодни материјал за електрохемијску оксидацију ВРА.

Приликом испитивања примене SnO₂-MWCNT наноструктурисане електроде као аноде за оксидацију, електрохемијском оксидацијом, доказано је да она олакшава процес стварања хетерогених •ОН, (SnO₂-MWCNT (•ОН)), на својој површини (једначина 26), који реагују са органским загађујућим супстанцама и разграђују их према једначини 27.



2.2.2.4 Електро-Фентонов процес

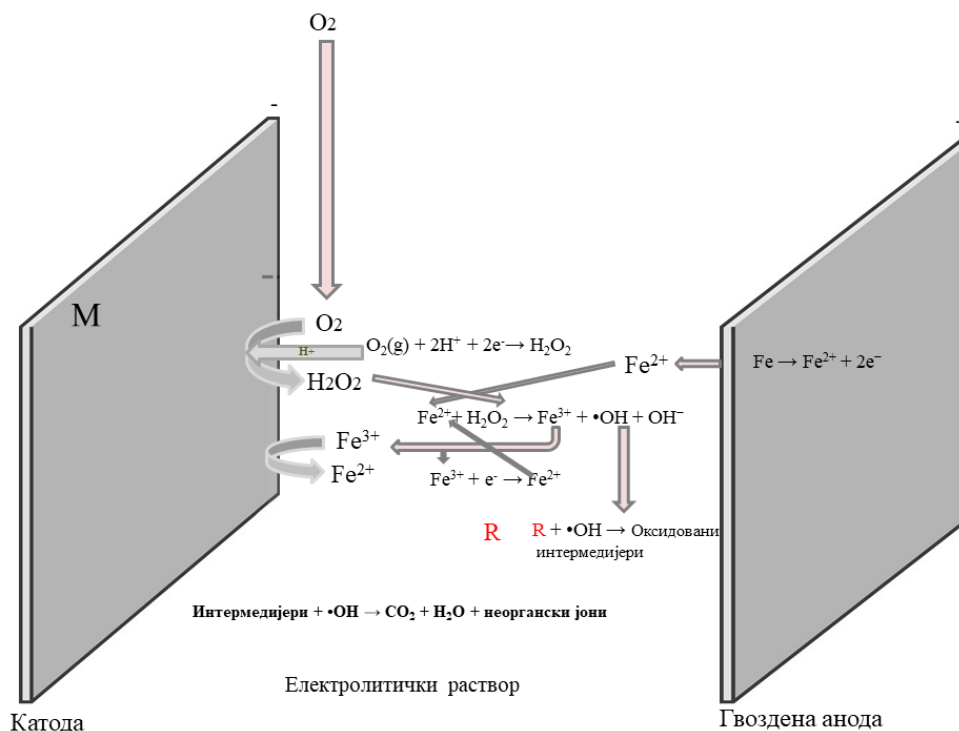
Електро-Фентонов процес је заједно са анодним оксидацијом и фотоелектро-Фентоновим процесом један од најпопуларнијих електрохемијски унапређених оксидационих процеса. ЕАОРс су подврста АОРс метода које се међусобно разликују у начину формирања хидроксил радикала током процеса оксидације загађујућих супстанци (114,115). ЕАОРс као и друге АОРс методе су еколошки прихватљиве и економичне технике, које се одликују високом ефикасношћу (> 99%) и неселективношћу по питању загађујућих супстанци, потпуним или високим степеном минерализације (41,64). Такође, важно је истаћи да су за ЕАОРс карактеристична минимална секундарна загађења и благи радни услови и могућност да се ЕАОРс користе као предтретман другим процесима за оксидацију органских загађујућих супстанци (114,116).

Бриљас (*Brillas*) и Отура (*Oturan*) (117–119) су зачетници ЕАОРс заснованих на Фентоновој реакцији као методи за пречишћавање отпадних вода. У зависности од начина генерисања Фентоновог реагенса (H_2O_2 и Fe^{2+}) у електрохемијском систему, разликујем неколико метода: перокси-коагулација, електрохемијска пероксидација, фотоелектро-Фентонов процес, Феред-Фентон процес и класичан електро-Фентонов процес.

Процес *перокси-коагулације* (слика 7), који су предложила Бриљас (*Brillas*) и сарадници (8), заснива се на истовременом електрогенерацијом H_2O_2 на угљеничној катоди, док се Fe^{2+} добијају анодним растварањем гвожђа (једначина 28):

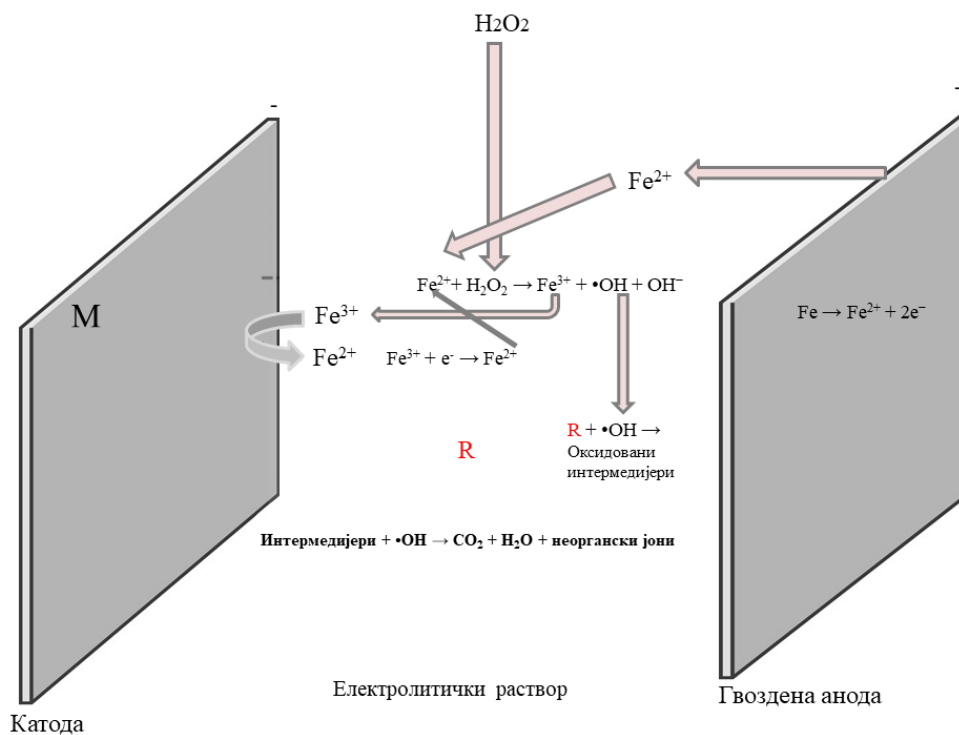


Током овог процеса, загађујуће супстанце се оксидују дејством хидроксил радикала у раствору, док се њихова коагулација врши посредством $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$, уз одговарајућу рН вредности.



Слика 7. Шематски приказ перокси-коагулације.

Електрохемијска пероксидација (слика 8) произилази из примене тзв. жртвених анода од гвожђа за електрогенерисање јона Fe^{2+} (једначина 25), док се водоник-пероксид додаје споља. На инертној катоди долази до редукције воде са стварањем водоника, а јони Fe^{2+} се регенеришу катодно, према једначини 26.



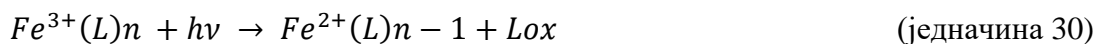
Слика 8. Шематски приказ електрохемијске пероксидације.

Фотоелектро-Фентонов процес (79) је техника за пречишћавање отпадних вода која подразумева истовремену примену електро-Фентоновог процеса и UVA зрачења или зрачења сунчевом светлошћу. Хидроксил радикали се производе Фентоновом реакцијом (једначина 9), док се непожељни јони $Fe(III)$ елиминишу:

1. фоторедукцијом $Fe(III)$ -хидрокси комплекса ($FeOH^{2+}$), на рН вредности основног раствора око 3,0 (једначина 29):

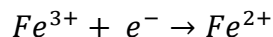


2. директном фотолизом комплекса формираних између Fe^{3+} и органских једињења, попут карбоксилних киселина (једначина 30):

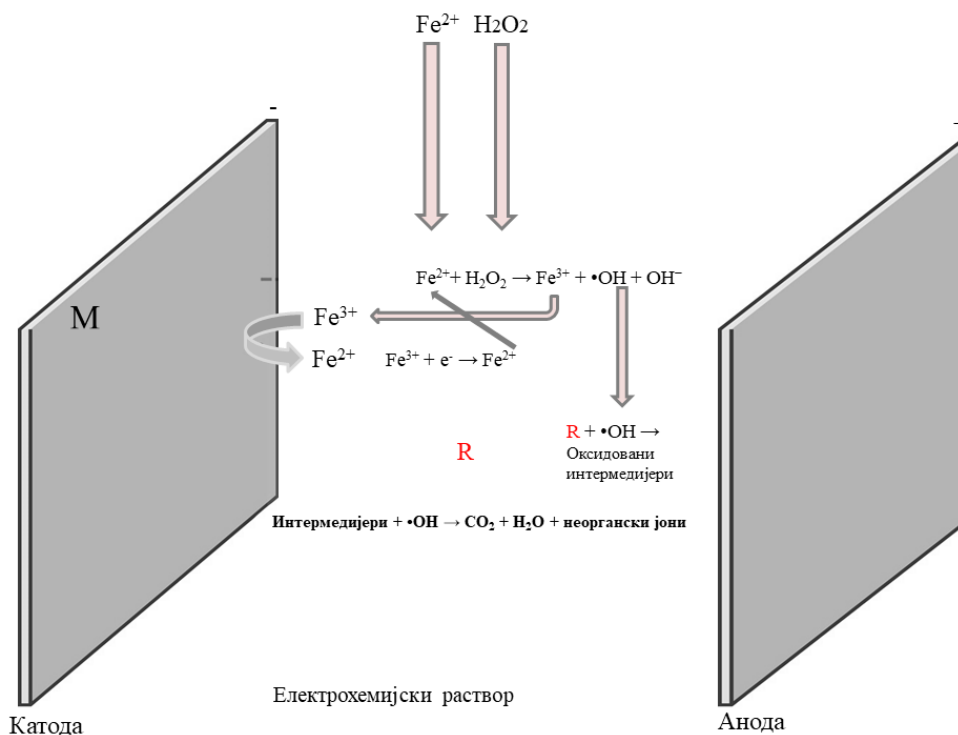


Електро-Фентонов процес са спољним додатком Фентоновог реагенса (слика 9), познат у литератури као Феред-Фентонов процес. Карактерише се додавањем Фентоновог реагенса (Fe^{2+} и H_2O_2) у раствор, чиме се производе хидроксил радикали у недељеној електролитичкој ћелији. Током овог процеса, јони гвожђа(II) се регенеришу редукцијом јона гвожђа(III) на катоди, према једначини 31. Овај процес је коришћен као једна од EAOPs метода у изради ове докторске дисертације, због његове ефикасности у оксидацији органских загађујућих супстанци у раствору и могућности примене у пречишћавању отпадних вода. Оправданост примене електро-Фентоновог процеса са спољним додатком Фентоновог реагенса се огледа и у ефикасној контроли формирања након третмана. Жембович

(Ziembowicz) је у свом раду (120) истакла да ова метода доводи до формирања минималне количине муља, што је последица прецизне контроле количине додатог водоник-пероксида и гвожђа(II), као и константне регенерације гвожђа(II) на површини катоде. Узимајући у обзир да трошкови третмана муља представљају 35-50% укупних оперативних трошкова, јасно се могу уочити предности ове методе по економском и еколошком аспекту, у односу на друге технике које се заснивају на Фентоновој реакцији.



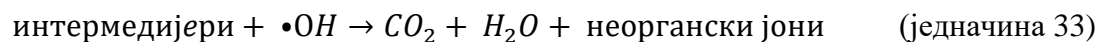
(једначина 31)

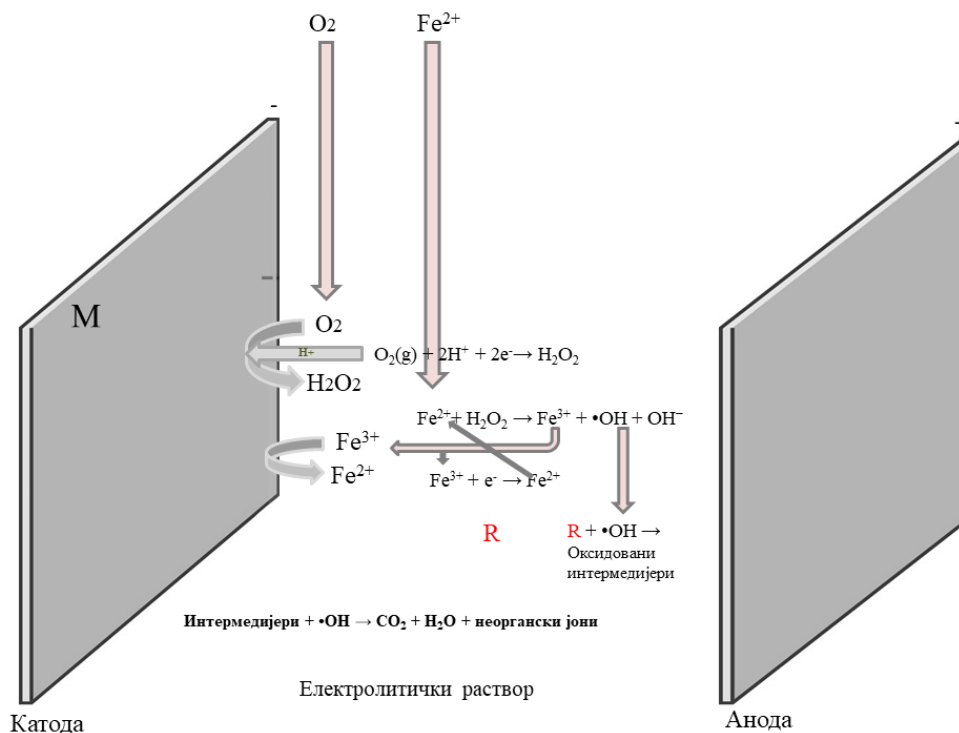


Слика 9. Шематски приказ електро-Фентоновог процеса са спољним додатком Фентоновог реагенса.

Тинг (Ting) и сарадници (121) сматрају да четврта категорија EF, у којој се јони Fe^{3+} редукују на катоде до Fe^{2+} , има одличне предиспозиције, због чега је одлучено да се управо овај приступ примени у даљим експериментима за деградацију ВРА из модел отпадне воде богате сулфатима.

Електро-Фентонов процес (слика 10) настаје из електрохемијски подржане Фентонове реакције (једначина 9), у којој се снажано оксидационо средство, хидроксил радикал, формира хемијском реакцијом између електрохемијски генерисаног H_2O_2 и Fe^{2+} (Фентонов реагенс) у киселој средини, што омогућава континуално генерисање Фентоновог реагенса и $\bullet OH$. Хидроксил радикали произведени у раствору реагују са органским загађујућим супстанцама, што доводи до њихове оксидације/минерализације, према једначинама 32 и 33.





Слика 10. Шематски приказ класичног електро-Фентоновог процеса.

Главни недостатак ЕФ процеса су паразитске реакције, као што су реакције разградње водоник-пероксида до воде (једначине 34 и 35), затим катодна редукција H_2O_2 у подељеној електролитичкој ћелији (једначине 36 и 37) или анодне оксидације водоник-пероксида у недељеној ћелији. Паразитске (споредне) реакције значајно смањују концентрацију H_2O_2 у раствору, што директно доводи до смањења ефикасности ЕФ процеса.



Како би се утицај паразитских реакција елиминисао, а ефикасност процеса повећала, неопходно је применити оптималне радне услове (кисела рН вредност раствора електролита, собна температура, итд.), али и изабрати одговарајући катодни материјал. Жива (Hg) је била први коришћени катодни материјал (122), али се од њене употребе одустало због токсичности. Након тога су примењене катоде на бази угљеника, попут катоде за дифузију гаса С-PTFE- O_2 (123), угљенична сунђераста катода (124), активна угљенична влакна (125) и графит (126,127).

2.2.2.5 Утицај оперативних параметара на ЕАОРс

Пречишћавање отпадних вода помоћу ЕАОРс, поред карактеристика аноде и катоде које су претходно описане, зависи и од конфигурације електрохемијског реактора (недељена електрохемијска ћелијама са две електроде (анода и катода) и дељена ћелијама (са раздвојеним катодним и анодним делом), састава отпадних вода, односно природе помоћног електролита у случају експерименталних модела отпадних вода. Додатно, ефикасност процеса одређена је концентрацијом органских загађујућих супстанци и радних параметара као што су густина струје или примењени потенцијал, температура, рН вредност раствора, итд. Најчешће се ЕАОРс изводе у галваностатском режиму (са сталном струјом), али је могућа и примена потенциостатског режима (са сталним потенцијалом). Одређивање оптималних услова за ЕАОРс је врло важно, не само да би се постигао висок степен ефикасности деградације загађујућих супстанци, већ и да би се сам процес учинио што економичним по питању утршка енергије (82).

Густина струје представља кључни параметар у ЕАОРс, јер директно утиче на продукцију реактивних оксидативних врста. Она одређује количину електрохемијски генерисаних хидроксил радикала ($M(\bullet OH)$) за електрохемијску оксидацију. Код ЕАОРс заснованих на Фентоновој реакцији, густина струје контролише брзину катодне регенерације Fe^{3+} у Fe^{2+} , електрогенерацију H_2O_2 и укупну количину $\bullet OH$ произведених у раствору Фентоновом реакцијом. Генерално, брзина разградње загађујућих супстанци расте са повећањем густине струје, јер се при већој густини струје формира више оксидативних врста у датом времену (128,129). Међутим, неконтролисано повећање густине струје води ка убрзавању паразитских реакције (попут димеризације $M(\bullet OH)$ у H_2O_2 или анодне оксидације $M(\bullet OH)$ у кисеоник), што смањује ефикасност разградње органских материја. Са друге стране, повећање густине струје директно води ка већој потрошњи енергије, што представља економски ограничавајући фактор за примену технологије ЕАОРс.

Познато је да раствори са већом почетном концентрацијом органских загађујућих супстанци захтевају дуже третмане како би се постигао одређени степен разградње (130,131). Наиме, употреба виших почетних концентрација загађујућих супстанци доводи до уклањања веће апсолутне количине загађујуће супстанце у јединици времена, односно до већих стопа уклањања (132). Ова појава се објашњава бржом оксидацијом органских материја помоћу $\bullet OH$, што инхибира паразитне реакције.

Природа основног електролита, као што су натријум-сулфат (Na_2SO_4), натријум-хлорид ($NaCl$), калијум-хлорид (KCl), натријум-перхлорат ($NaClO_4$), натријум-нитрат ($NaNO_3$) и натријум-карбонат (Na_2CO_3), може утицати на процес разградње органских загађујућих супстанци. На пример, присуство одређених јона у раствору доводи до:

1. формирања снажних оксиданата, као што су активне хлорне врсте, које настају директном оксидацијом хлорида на аноди,
2. стварања токсичних нуспроизвода, попут хлорних деривата, који се споро разграђују помоћу $\bullet OH$,
3. потрошње H_2O_2 , што се дешава у присуству SO_4^{2-} , и
4. формирања комплекса са гвожђем, као што су сулфат-гвожђе и хлор-гвожђе комплекси (77).

Када је реч о утицај рН вредности на ЕАОРс, не постоји јединствено мишљење међу ауторима научних радова који се баве овом тематиком. Одређене студије описују независност брзине минерализације од промене рН у опсегу од 2 до 6 или од 4 до 10 (133,134), док су други аутори постигли већу ефикасност деградације на рН 3 у поређењу са већим рН вредностима (135). Насупрот томе, оптимална рН вредност за електро-Фентон

процес је око 3 - 4. Овакав тренд се може објаснити одсуством преципитације гвожђа и нултом стопом ауторазагања H_2O_2 на воду и кисеоник, што је типично за рН изнад 5 (136).

3. Циљеви истраживања

Циљ истраживања докторске дисертације је испитивање могућност употребе аноде калај(IV)-оксид - вишеслојне угљеничне наноцеви на подлози до нерђајућег челика (у даљем тексту SS/SnO₂-MWCNT) у електрохемијским системима за пречишћавање отпадних вода загађених бисфенолом А применом електрохемијских унапређених оксидационих процеса (EAOP_s).

У складу са постављеним циљем, у првој фази истраживања извршена је структурна и морфолошка карактеризација синтетисаног нанокомпозита и испитивање електрохемијског понашања SS/SnO₂-MWCNT аноде.

Други сегмент истраживања је усмерен на процену ефикасности анодне оксидације и процеса заснованих на Фентоновој реакцији у синтетичком модел раствору отпадних вода загађених ВРА и са високим садржајем сулфата. Експериментално је одређена оптимална густина струје као кључни параметар за постизање ефикасне деградације ВРА, а детаљно је испитана и кинетика самог процеса.

Кроз наставак истраживања објашњен је механизам деградације ВРА применом различитих EAOPs уз објашњење доприноса коришћеног анодног материјала. Испитан је утицај реактивних кисеоничних врста (ROS), посебно хидроксил радикала, сулфатних радикала и синглетног кисеоника на процес деградације бисфенола А и идентификовани су интремедијери настали током процеса. Различити EAOPs су поређени применом истог двоелектродног, неподељеног електрохемијског система са SS/SnO₂-MWCNT анодом, при чему су као критеријуми за процену узети степен деградације ВРА, време потребно за деградацију и енергетска ефикасност процеса.

Завршни део истраживања обухватио је софтверску процену токсичности интермедијера насталих током деградације ВРА, у циљу евалуације потенцијалних еколошких ризика повезаних са насталим једињењима.

4. Експериментални део

У складу са постављеним циљем у трећем поглављу, експериментални део је подељен на следеће целине:

- хемикалије;
- инструменти;
- припрема електрода (функционализације вишеслојних угљеничних наноцеви, синтеза наночестица калај(IV)-оксида, припрема нанокомполитног SnO₂-MWCNT материјала, припрема SS/SnO₂-MWCNT електроде),
- структурна карактеризација електродног материјала,
- електрохемијска карактеризација електродног материјала,
- испитивање деградације бисфенола А (анодна оксидација ВРА, оксидација ВРА Фентоновим реагенсом, оксидација ВРА електро-Фентоновим процесом, припрема и анализа узорка на GC/MS, припрема и анализа узорка на ТОС анализатору, прорачун енергетске ефикасности и ефикасности уклањања ВРА, испитивање утицаја реактивних кисеоничних врста, детекција интермедијера и дефинисање механизма деградације ВРА),
- софтверска процена токсичности производа деградације ВРА.

4.1 Хемикалије

За синтезу нанокомполитног материјала SnO₂-MWCNT и припрему SS/SnO₂-MWCNT електроде коришћене су следеће хемикалије:

- вишеслојне угљеничне наноцеви (*Sigma-Aldrich, САД, С.А.С.³ број: 308068-56-6*),
- азотна киселина (*CENTROHEM, Србија, С.А.С. број: 7697-37-2*),
- водоник-пероксид (*ZORKA Pharma, Србија, С.А.С. број: 7722-84-1*),
- калај(II)-хлорид дихидрат (*Sigma-Aldrich, САД, С.А.С. број: 10025-69-1*),
- амонијак (*CENTROHEM, Србија, С.А.С. број: 7664-41-7*),
- сребро-нитрат (*Sigma-Aldrich, Немачка, С.А.С. број: 7761-88-8*),
- сирћетна киселина (*ZORKA Pharma, Србија, С.А.С. број: 64-19-7*),
- етилен-гликол (*CENTROHEM, Србија, С.А.С. број: 107-21-1*),
- диметилформамид (*Fisher Chemical, САД, С.А.С. број: 68-12-2*),
- хлороводонична киселина (*Sigma-Aldrich, САД, С.А.С. број: 7647-01-0*).

Хемикалије коришћене за припрему узорка за структурну и електрохемијску анализу нанокомполитног материјала SnO₂-MWCNT:

- етанол (*ZORKA Pharma, Србија, С.А.С. број: 64-17-5*),
- калијум-бромид (*Merck, Немачка, CAS број: 7758-02-3*),
- калијум-хексацијаноферат(II) (*ZORKA Pharma, Србија, С.А.С. број: 14459-95-1*),
- калијум-хлорид (*CENTROHEM, Србија, С.А.С. број: 7447-40-7*).

³ С.А.С. регистарски број је идентификациони број који је јединствен за сваку хемикалију. Уведен је од стране Chemical Abstract Service с циљем означавања и сортирања хемијских супстанци.

За испитивање процеса деградације и минерализације бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима и идентификацију насталих интермедијера употребљене хемикалије су:

- бисфенол А (*Sigma-Aldrich, САД, С.А.С. број: 80-05-7*),
- метанол (*Merck, Немачка, С.А.С. број: 67-56-1*),
- натријум-сулфат (*J. T. Baker, САД, С.А.С. број: 7757-82-6*),
- гвожђе(II)-сулфат хептахидрат (*Sigma-Aldrich, САД, С.А.С. број: 7720-78-7*),
- водоник-пероксид (*ZORKA Pharma, Србија, С.А.С. број: 7722-84-1*),
- натријум-хидроксид (*CENTROHEM, Србија, С.А.С. број: 1310-73-2*),
- дихлорметан (*Sigma-Aldrich, САД, С.А.С. број: 75-09-2*),
- натријум-хлорид (*CENTROHEM, Србија, С.А.С. број: 7647-14-5*),
- хлороводонична киселина (*CENTROHEM, Србија, С.А.С. број: 7647-01-0*),
- диетил-етар (*Merck, Немачка, С.А.С. број: 60-29-7*),
- ацетон (*Merck, Немачка, С.А.С. број: 67-64-1*),
- N,O-бис(триметилсилил)трифлуороацетамид (BSTFA) (*Sigma-Aldrich, Немачка С.А.С. број: 25561-30-2*),
- терц-бутанол (*CENTROHEM, Србија, С.А.С. број: 75-65-0*),
- фурфурил алкохол (*Sigma-Aldrich, Немачка, С.А.С. број: 98-00-0*).

4.2 Инструменти

За извођење експеримента који су описани у дисертацији коришћени су следећи инструменти:

- магнетна мешалица (*Dlab, Кина*),
- ултразвучно купатило (*Witeg, Немачка*),
- сушница (*Dryscn, Словенија*),
- пећ за жарење (*Protherm, Турска*),
- инфрацрвена лампа (*Philips, Холандија*),
- аутоматска пипета 100-1000 μL (*Eppendorf AG, Немачка*),
- аутоматска пипета 10-100 μL (*Eppendorf AG, Немачка*),
- дифрактометар високе резолуције (*Smart Lab® X-ray, Јапан*),
- трансмитивни електронски микроскоп Talos F200X (*FEI, САД*),
- FTIR спектрометар (*Nicolet iS5, Thermo Fisher Scientific, САД*),
- галваностат/потенциостат Interface 1000 Potentiostat/Galvanostat (*Gamry Instrument, САД*),
- гасно - масени спектрометар (*7890B GC System, 5977 MSD, Agilent Technologies, САД*),
- ТОС-LСРН анализатор (*Shimadzu Co, Јапан*).

4.3 Припрема електродног материјала

4.3.1 Функционализација вишеслојних угљеничних наноцеви

Увођење функционалних група (хидроксилне О-Н и карбонилне групе С=О) у вишеслојне угљеничне наноцеви, изведено је модификацијом поступка који је описан у литератури (137,138).

У чашу запремине 50 mL одмерено је 25 mg MWCNT⁴ и 25 mL 3 М азотне киселине. Смеша је постављена на магнетну мешалицу. Мешање је изведено на константној температури од 70 °С током 90 минута при брзини од 300 обртаја у минути. Након реакције, смеша је филтрирана. Добијени талог је испиран дејонизованом водом до постизања неутралне рН вредности филтрата. Потом је растворен у 40 mL 30% водоник-пероксида и подвргнут сонификацији (100 W, 42 kHz) у ултразвучном купатилу током 15 минута на собној температури. Након сонификације, смеша је поново филтрирана и талог испиран дејонизованом водом до неутралне рН вредности филтрата. Добијени талог црне боје осушен је до константне масе у сушници на 75 °С.

4.3.2 Синтеза наночестица калај(IV)-оксида

За синтезу наночестица калај(IV)-оксида примењена је сол-гел техника, која се сврстава у категорију мокрих хемијских метода за синтезу наноструктурних материјала, укључујући металне оксиде. У питању је једноставна техника која се састоји од више фаза.

У првој фази, прекурсори се мешају са одговарајућим растварачем, најчешће водом или алкохолом. Овај процес прати диспрезија честица прекурсора у растварачу и формирање хомогеног сола. У другој фази, сол се мешањем и загревањем претвара у гел. Како би се уклонио вишак влаге, гел се суши и жари у контролисаним условима, јер процес жарења утиче на величину наночестица. Последњи корак подразумева уситњавање синтетисаног наноматеријала како би се добио фини прах (139,140).

Предности сол-гел синтезе наноматеријала су бројне. Пре свега, ради се о економичној и једноставној техници која се изводи на ниским температурама и не захтева сложену опрему. Описаном методом је могуће синтетисати велики број различитих једињења високе чистоће (139).

Калај(IV)-оксид је синтетисан коришћењем модификоване процедуре описане у литератури (140). 2,26 g калај(II)-хлорида дихидрата је растворено у 20 mL дејонизоване воде. У циљу таложења калај(II)-хидроксида, рН вредност воденог раствора калијум(II)-хлорида подешена је на 9 додавањем 25% раствора амонијака. Добијени талог беле боје је филтриран и испиран разблаженим раствором амонијака до негативне реакције филтрата на хлориде. За доказивање присуства хлорида у филтрату употребљен је раствор сребро-нитрата.

Добијени хидроксид растворен је у глацијалној сирћетној киселини, а затим је додат етилен-гликол да би се спречила агломерација честица. Смеша је мешана на магнетној мешалици при константној температури од 70 °С како би сирћетна киселина у потпуности испарила, остављајући на крају талог у облику наранцастог гела. Добијени гел је сушен

⁴ Димензије MWCNT су (спољашњи пречник × унутрашњи пречник × дужина) 7–15 nm × 3–6 nm × 0,5–200 μm.

преко ноћи у сушници на 120 °C, а затим жарен у пећи на 600 °C у атмосфери ваздуха у трајању од 2 сата и на крају је добијен чврст SnO₂ светложуте боје.

4.3.3 Припрема SnO₂-MWCNT нанокмпозита

Нанокмпозитни материјал калај(IV)-оксид - функционализоване вишеслојне угљеничне наноцеви припремљен је техником мешања 3,5 mg наночестица SnO₂ са 1 mg функционализованих MWCNT (масени однос 3,5 : 1 (w/w)) у 1 mL диметилформаида. Припремљена суспензија сонификована је у ултразвучном купатилу на собној температури током 5 сати ради повећања хомогености добијене смеше.

4.3.4 Припрема SS/SnO₂-MWCNT електроде

Почетни корак припреме SS/SnO₂-MWCNT електроде за експериментална истраживања је механичко и хемијско чишћење подлоге за наношење нанокмпозитног материјала. Као подлога је коришћена плочица⁵ израђена од комерцијалног нерђајућег челика (енгл. *Stainless steel*, SS) типа SS 304. Једна страна подлоге је изолована двокомпонентним лепком, док је на другу страну радне електроде (површина 2 cm²) наношен нанокмпозитни материјал.

Да би се постигло што боље пријањање материјала, подлога је механички очишћена полир папиром гранулације Р600, затим испирана ацетоном да би се уклониле органске нечистоће и оксиди, потом дејонизованом водом, концентрованом хлороводоничном киселином и на крају поново дејонизованом водом (141).

Након краткотрајног сушења у амбијенталним условима на подлогу је техником накапавања нанета нанокмпозитна суспензија SnO₂-MWCNT. Аутоматском пипетом равномерно по целој радној површини нанета су три слоја по 70 µL (укупно 210 µL) суспензије. Ради бржег сушења, електрода је постављена испод инфрацрвене лампе, снаге 250 W, на удаљености од 30 cm у трајању од 20 минута (141).

⁵ Димензије подлоге од нерђајућег челика су 1 cm x 2 cm (ширина x дужина)

4.4 Методе структурне карактеризације SnO₂-MWCNT наноконтропитног материјала

За потврђивање кристалне структуре, морфологије и састава наноконтропита SnO₂-MWCNT примењено је неколико различитих инструменталних техника:

- Дифракција рендгенских зрака на праху (енгл. *X-Ray Powder Diffraction*, XRPD)
- Трансмисиона електронска микроскопија (енгл. *Transmission Electron Microscopy*, TEM)
- Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом (енгл. *Fourier-transform infrared spectroscopy*, FTIR)

4.4.1 Дифракција рендгенских зрака на праху

Дифракција рендгенских зрака на праху припада групи неструктивних инструменталних метода за анализу кристалне структуре супстанци. Техника се заснива на интеракцији X-зрака са испитиваном супстанцом у прашкастом облику (142).

Основни делови дифрактометра су рендгенска цев, гониометар и детектор. Сноп рендгенских зрака усмерава се на узорак који је позициониран у центру гониометра. Део рендгенских зрака пролази кроз кристал, док се други део зрака одбија о површину кристала.

Када таласна дужина упадних зрака, одговара међураванском растојању, долази до дифракције. Појам дифракција се дефинише као рефлексција зрака од равни кристала под углом 2θ који је једнак углу упадног зрачења. Ова појава се дешава када је испуњен Брагов (енгл. *Bragg's law*) услов дефинисан једначином 38:

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (\text{једначина 38})$$

где је:

d - међураванско растојање кристала,

θ - Брагов угао,

n - ред рефлексije,

λ - таласна дужина рендгенског зрачења (nm).

Зраци таласних дужина, које одговарају међураванском растојању, се рефлектују од равни кристала под углом 2θ који је једнак углу упадног зрачења, што резултира појавом дифракције. Детектор региструје дифрактоване зраке који се затим софтверски обрађују и приказују у облику дифрактограма (142).

Дифрактограм је карактеристика једињења и одражава структуру истог. Дифракциони максимум позициониран на углу 2θ одговара рефлексiji са равни које су дефинисане Милеровим индексима (раван h,k,l). Потврђивање кристалне структуре испитиване супстанце и утврђивање присутне фазе, изводи се поређењем дифракционих максимума узорка са референтним картама које су издате од стране Међународне комисије за дифракционе стандарде (енгл. *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, JCPDS) (142).

Кристална структура нанокomпозитног материјала SnO₂-MWCNT анализирана је на Smart Lab® X-гау дифрактометру високе резолуције. Током испитивања коришћено је Cu Kα рендгенско зрачење ($\lambda = 0,1542 \text{ nm}$) при напону рендгенске цеви од 40 kV и јачини струје од 30 mA. Интензитети дифракционих максимума су сакупљени у интервалу 2θ од 10 – 60°, са кораком од 0,02° и брзином скенирања од 1 секунде по кораку. Средња величина кристалита је одређена помоћу Шерерове (енгл. *Cherrer equation*) једначине 39 (143)

$$d = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{једначина 39})$$

где је:

d - средња вредност величине кристалита,

K - Шерерова константа ($K = 0,9$),

λ - таласна дужина рендгенског зрачења које се користи (nm),

β - ширина на половини висине (FWHM) дифракционог максимума (rad),

θ - Брагов угао који одговара позицији дифракционог максимума.

4.4.2 Трансмисиона електронска микроскопија

Трансмисиона електронска микроскопија је метода која се користи за добијање података о морфологији и структурним карактеристикама материјала детектовањем расејаних, дифрактованих и секундарних електрона који настају у интеракцији снопа електрона са узорком кроз који снопа пролази (144).

У докторској дисертацији морфологија SnO₂-MWCNT нанокomпозита је проучена употребом трансмисионог електронског микроскопа типа Talos F200X, који ради на напону од 200 kV. Уређај користи CCD камеру резолуције 4096 x 4096 пиксела и софтверски пакет *User Interface*. Хемијска анализа и мапирање елемената изведено је на систему за енергетску дисперзиону рендгенску спектроскопију (енгл. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDX) који је повезан са TEM и ради у моду скенирања STEM (енгл. *Scanning Transmission Electron Microscopy*). Сlike тамног поља снимљене су у HAADF (енгл. *High Angle Annular Dark Field*) режиму употребом наносонди величине испод 1 nm и дужином камере од приближно 200 mm.

Узорци за TEM испитивање припремљени су стандардним поступком. Прашкасти узорак нанокomпозита је диспергован у етанолу, а затим техником накапавања нанет на бакарну мрежу обложену слојем угљеника. Пре TEM снимања припремљени узорак је сушен на ваздуху.

4.4.3 Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом

Инфрацрвена спектроскопија са Фуријеовом трансформацијом припада групи неструктивних метода, чији се принцип рада заснива на интеракцији узорка са електромагнетним зрачењем из инфрацрвеног дела спектра. Инфрацрвено зрачење, карактерише се великом таласном дужином (700 nm – 1000 μm) (145), и релативно малом енергијом (1,7 eV – 1,24 meV) (146). Ова својства омогућавају инфрацрвеном зрачењу да узрокује вибрације хемијских веза (истезање и савијање) унутар атомских група. Сваки

молекул има свој јединствен IR спектар, са јединственим распоредом и изгледом апсорпционих максимума, због чега се IR спектри називају „отиском прста“ једињења (147).

Присуство функционалних група на MWCNT је потврђено помоћу FTIR спектрометра. Узорци нефункционализованих и функционализованих MWCNT су примењени техником KBr пастила. Апсорпциони максимуми од значаја на спектрима су се налазили у области између $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$.

4.5 Методе електрохемијске карактеризације нанокмпозитног материјала

Технике примењене за електрохемијску карактеризацију аноде укључују цикличну волтаметрију (енгл. *Cyclic Voltammetry*, CV), волтаметрију са линеарном променом потенцијала (енгл. *Linear Sweep Voltammetry*, LSV) и спектроскопију електрохемијске импедансе (енгл. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS).

CV и LSV заснивају се на мерењу зависности јачине струје од примењеног потенцијала. Разлика између ове две технике лежи у начину промене потенцијала. Код LSV потенцијал се мења линеарно, што значи да се линеарно повећава с временом у односу на полазну вредност или се линеарно смањује с временом у односу на полазну вредност (148).

Приликом снимања цикличних волтамограма потенцијал се мења у две фазе које чине један циклус. У првој фази вредност потенцијала се повећава од минималне задате вредности ка максимално задатој вредности, док се у другој фази потенцијал враћа од највише ка најнижој задатој вредности. У првој фази дешава се оксидација, док се у другој фази дешава редукција (148).

EIS је ефикасна техника за детаљну анализу међуфазних појава између раствора и површине модификованих електрода. Стога може дати важне информације о кинетици реакције која се одвија на електроди и одговарајућем механизму (149).

За испитивање процеса оксидације ВРА и електрохемијских карактеристика аноде, коришћен је *Gamry Instrument - Interface 1000* потенциостат/галваностат. Експерименти који обухватају испитивање електрохемијских карактеристика аноде и процеса оксидације ВРА су изведени у троелектродној електрохемијској ћелији. Сребро/сребро-хлоридна електрода (Ag/AgCl) представља референтну электроду, док је као контра електрода употребљена платинска мрежица.

Испитане су електрохемијске карактеристике четири различите радне електроде:

- електрода од чистог нерђајућег челика (SS електрода);
- SS-MWCNT електрода (SS електрода са нанетим слојем MWCNT);
- SS-SnO₂ електрода (SS електрода са нанетим слојем SnO₂);
- SS/SnO₂-MWCNT нанокмпозитна електрода (SS електрода са нанетим слојем SnO₂-MWCNT нанокмпозитног материјала).

Као радна електрода коришћена је SS/SnO₂-MWCNT нанокмпозитна електрода која представља најзначајнију компоненту овог истраживања, док су SS, SS-MWCNT, SS-SnO₂ електроде такође тестиране као радне електроде ради упоредне анализе њихових електрохемијских карактеристика. Овај приступ омогућио је детаљно испитивање карактеристика SS/SnO₂-MWCNT нанокмпозитне електроде у односу на њене структурне конституенте и традиционалне материјале.

Електрохемијска карактеризација и понашање радних електрода је прво испитана у 0,1 М раствору KCl као основном електролиту, а затим је испитано понашање електрода у реалном систему (0,1 М раствор Na₂SO₄, pH 4) помоћу CV, EIS и LSV. CV је ефикасно средство за анализу електродних процеса и хемијских реакција у раствору које се иницирају преносом наелектрисања на електроди. У комбинацији са EIS и LSV, могу се добити важне информације о електрохемијском понашању и каталитичким својствима припремљених електрода (150,151).

4.6 Испитивање деградација бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима

Деградације бисфенола А је изведена применом две различите технике које припадају групи напредних оксидационих техника (AOPs):

- анодна оксидација (АО),
- електро-Фентонов процес (EF).

За сваку од наведених техника спроведена је серија експеримената у којима су испитивани утицаји различитих фактора, као што су густина примењене струје и однос водоник-пероксида и гвожђе(II) јона у Фентоновом реагенсу, на процес деградације. Важно је нагласити да су сви експерименти за наведене технике изведени при идентичним условима, тј. на собној температури и атмосферском притиску, у 0,1 М воденом раствору Na_2SO_4 као основном електролиту чија је рН вредност 4 и при брзини мешања од 400 обртаја у минути.

Применом анодне оксидације, утврђена је најоптималнија густина струје за деградацију ВРА на новосинтетисаној SS/SnO₂-MWCNT аноди, којом се постиже висока ефикасност оксидације уз максималну економичност процеса, у погледу утрошка електричне енергије.

Комбинацијом анодне оксидације и оксидације Фентоновим реагенсом у електро-Фентонов процес, настојало се постићи смањење времена потребног за деградацију ВРА, уз истовремено повећање ефикасности и економичности целокупног процеса. Због тога је било потребно пронаћи и оптималан однос концентрације водоник-пероксида и јона гвожђа(II) у Фентоновом реагенсу кроз низ експеримената оксидације ВРА само Фентоновим реагенсом без примене струје.

4.6.1 Припрема основног раствора бисфенола А

За припрему основног раствора ВРА масене концентрација 5500 mg L⁻¹, одмерено је 110 mg бисфенола А и растворено у 20 mL 99,9% метанола.

4.6.2 Анодна оксидација бисфенола А

Анодна оксидација ВРА изведена је у неподељеном двоелектродном систему. Као радна електрода (анода) коришћена је SS/SnO₂-MWCNT електрода (површина 2 cm²), док је SS електрода (површина 2 cm²) имала функцију контра електроде (катода). Током анодне оксидације ВРА, електроде су уроњене у 60 mL 0,1 М раствора Na_2SO_4 рН вредности 4. Електроде су постављене паралелно једна другој на константном растојању од 1 cm. Почетна концентрација ВРА у раствору је износила 30 mg L⁻¹.

Оксидација ВРА испитана је у галваностатском режиму рада, тј. при различитим густинама струје (2,5 mA cm⁻², 5 mA cm⁻², 10 mA cm⁻², 15 mA cm⁻² и 20 mA cm⁻²). Третман је трајао 5 сати, уз константно мешање на 400 обртаја у минути, на собној температури. С циљем праћења смањења концентрације ВРА у зависности од примењене струје и времена трајања третмана, узимани су аликвоти запремине 0,5 mL на сваких 60 минута. Прикупљени аликвоти су применом течно-течне екстракције припремљени за квалитативну и квантитативну GC/MS анализу.

4.6.3 Испитивање утицаја Фентоновог реагенса на оксидацију бисфенола А

Како би се одредила оптимална вредност количинских концентрација H_2O_2 и Fe^{2+} , као и њихов најповољнији моларни однос у Фентоновом реагенсу, који ће бити примењен у електро-Фентоновом процесу оксидације ВРА, спроведена је систематска серија експеримената. У оквиру истраживања, концентрације водоник-пероксида и гвожђе(II) јона прецизно су вариране ради испитивања њиховог утицаја на ефикасност оксидације, чиме је омогућена идентификација оптималних услова за примену у електрохемијским процесима. Моларни односи концентрација који су испитани су следећи:

- $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:4$,
- $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:8$,
- $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:16$.

Поступак процене утицаја моларног односа H_2O_2 и Fe^{2+} на оксидацију ВРА изведена је у модел раствору који се састојао од 0,1 М раствора Na_2SO_4 , са рН вредношћу 4. Почетна концентрација ВРА у раствору је износила 30 mg L^{-1} . Деградација бисфенола А је започета додатком Фентоновог реагенса који се састоји од 30% водоник-пероксида и раствора гвожђе(II)-сулфата хептахидрата. Експерименти су изведени на собној температури, при константном мешању од 400 обртаја у минути.

Аликвоти раствора запремине 0,5 mL су узимани у временским интервалима од 60 минута, а активност Фентоновог реагенса у овим аликвотима заустављана је додавањем 20 μL 5 М раствора натријум-хидроксида. Након четири сата, Фентонов процес је у потпуности прекинут додатком 2 mL 5 М раствора натријум-хидроксида. У базној средини ($\text{pH} \geq 10$), долази до таложења хидроксида гвожђа, што доводи до деактивације Фентоновог реагенса. Прикупљени алквоти су применом течно-течне екстракције припремљени за квалитативну и квантитативну GC/MS анализу.

4.6.4 Оксидација бисфенола А електро-Фентоновим процесом

Оксидација ВРА електро-Фентоновим процесом одвијала се у двоелектродном систему при галваностатском режиму на собној температури. SS/SnO₂-MWCNT електрода је коришћена као анода, док је електрода од нерђајућег челика служила као катода. Електроде су биле уроњене у 0,1 М раствор натријум-сулфата при рН 4, са међусобним растојањем од 1 cm. Почетна концентрација ВРА у раствору била је 30 mg L^{-1} .

За иницирање Фентонове реакције, у модел раствор је додат Фентонов реагенс који садржи водоник-пероксид и јоне гвожђа(II). Оксидација ВРА испитивана је током 4 сата при различитим густинама струје:

- 10 mA cm^{-2} ,
- 15 mA cm^{-2} ,
- 20 mA cm^{-2} .

Такође, проучавани су различити моларни односи водоник-пероксида и Fe^{2+} у Фентоновом реагенсу:

- $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:4$,
- $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:8$,
- $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Fe}^{2+}] = 1:16$.

Аликвоти раствора узимани су на сваких 60 минута у циљу праћења утицаја експерименталних услова на деградацију ВРА, док је активност Фентоновог реагенса у аликвотима заустављана додавањем 20 μL 5 М раствора натријум-хидроксида. Након четири сата, Фентонов процес је у потпуности заустављен додавањем 2 mL 5 М раствора натријум-хидроксида. Прикупљени алквоти су применом течно-течне екстракције припремљени за квалитативну и квантитативну GC/MS анализу.

4.6.5 Испитивање утицаја реактивних кисеоничних врста на ефикасност деградације бисфенола А

За процену учешћа ROS у процесу оксидације ВРА, примењен је метод „захвата слободних радикала“ (енгл. *Free radical scavenger test*) помоћу терц-бутанола, метанола и фурфурил алкохола (табела 4). Ова анализа имала је за циљ идентификацију специфичних ROS који утичу на оксидацији ВРА, као и испитивање њиховог утицаја на ефикасност деградације.

Табела 4. Хватачи слободних радикала.

Слободни радикал	Хватач слободних радикала
Хидроксил радикал ($\bullet\text{OH}$)	2 М терц-бутанол (ТВА)
Сулфатни радикал ($\text{SO}_4^{\bullet-}$)	2 М метанол (MeOH)
Синглетни кисеоник ($^1\text{O}_2$)	0,12 М фурфурил алкохол (FFA)

Експериментални услови за утврђивање утицаја ROS на ефикасност деградације ВРА путем анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса били су у складу са процедурама описаним у одељцима 4.6.2. и 4.6.4.

Укупна запремина реакционе смеше након додатка хватача је била 60 mL. Испитивање утицаја радикала на анодну оксидацију изведено је при густини струји од 15 mA cm^{-2} , док су за електро-Фентонов процес примењени услови, густина струје од 15 mA cm^{-2} и моларни однос H_2O_2 и Fe^{2+} у Фентоновом реагенсу 1:8. Примењени услови су оптимални, што је закључено из експеримента описаних у поглављима 4.6.2, 4.6.3 и 4.6.4. Током испитивања утицаја хидроксил радикала на ефикасност деградације ВРА применом анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса, у реакциону смешу је континуирано увођен гасовити азот током свих пет сати трајања третмана. Ова мера је била неопходна како би се минимизовао утицај кисеоника на процес.

Аликвоти запремине 0,5 mL су узимани сваких 60 минута, током 5 сати третмана, у циљу праћења утицаја хватача слободних радикала на ефикасност деградацију ВРА.

4.6.6 Припрема аликвота деградације ВРА за инструменталну анализу

Сви аликвоти прикупљени током деградације ВРА примењеним електрохемијским унапређеним оксидационим процесима подвргнути су припреми за даљу анализу како би се пратила промена концентрације ВРА. Добијени резултати коришћени су за прорачуне ефикасности процеса, процену степена минерализације, испитивање утицаја ROS на процес оксидације, идентификацију интермедијера насталих током деградације ВРА, као и за формулисање претпоставке о механизму саме реакције.

4.6.7 Припрема аликвота за квантитативну анализу бисфенола А методом GC/MS

За изоловање ВРА из аликвота током деградације помоћу електрохемијских унапређених оксидационих процеса и припрему узорака за GC/MS анализу примењена је модификована течно-течна екстракције (152). Аликвоти запремине 0,5 mL су пренети у левак за одвајање и разблажени са 0,5 mL 0,1 M раствора натријум-сулфата, чија је рН 4. Као екстракционо средство коришћен је дихлорметан. Сваки аликвот је прошао кроз три циклуса екстракције, који је обухватао интензивно мућкање аликвота са 1 mL дихлорметана. Укупна запремина органске фазе по аликвоту након три поновљене екстракције је 3 mL.

У наредном кораку, органска фаза добијена екстракцијом је осушена помоћу анхидрованог натријум-сулфата и затим упарена у струји азота високе чистоће до запремине од 0,5 mL. Непосредно пре GC/MS анализе, добијени екстракт је профилиран кроз политетрафлуороетиленски (PTFE) мембрански филтер са величином пора од 0,45 μm .

Идентичан поступак течно-течне екстракције је примењен на свим аликвотима сакупљеним током деградације ВРА анодном оксидацијом, Фентоновим реагенсом и електро-Фентоновим процесом, као и на калибрационим растворима.

4.6.8 Припрема узорака за идентификацију интермедијера GC/MS методом

Поступак припреме узорака за идентификацију интермедијера насталих током деградације ВРА био је идентичан за анодну оксидацију и електро-Фентонов процес (153). С обзиром на то да су одређени производи деградације ВРА присутни у реакционој смеси само током одређеног временског периода, било је неопходно зауставити процес оксидације после 30, 60, 120, 180, 240 и 300 минута. Након заустављања оксидације целокупна запремина реакционе смеше пренета је у лабораторијску чашу и постављена на магнетну мешалицу. У чашу је додато 5 g натријум-хлорид (NaCl) уз мешање на 200 обртаја у минути, а затим је додат и разблажен раствор хлороводоничне киселине до постизања рН вредности 2. Додавање NaCl служило је повећању поларности водене фазе, чиме је омогућен ефикаснији прелазак интермедијера у органску фазу током касније екстракције.

Следећи корак је био екстракција са 3 mL диетил-етра која је поновљена 3 пута, чиме је укупна запремина износила 9 mL. Органска фаза је осушена помоћу анхидрованог натријум-сулфата, а затим профилирана кроз PTFE мембрански филтер, са величином пора од 0,20 μm . У наредном кораку органска фаза је упарена у струји азота високе чистоће до запремине од 0,5 mL. У овако припремљен узорак додато је 50 μL ацетона и 20 μL N,O-бис(триметилсилил)трифлуороацетамид (BSTFA), након чега је узорак загрејан у воденом купатилу на 70 °C у трајању од 30 минута. Овако припремљени узорци су снимљени GC/MS техником у складу са методом 2.

4.6.9 Припрема узорака за ТОС анализу

Припрема аликвота запремине 0,5 mL за ТОС анализу током и након деградације ВРА електрохемијским унапређеним оксидационим процесима се састојала из две фазе. Прва фаза подразумевала је цеђење аликвота кроз квалитативни филтер папир (црна трака), док су у другом кораку процеђени аликвоти разблаживани са 9,5 mL 0,1 M раствора Na₂SO₄, чија је рН вредност 4.

4.7 Квалитативна и квантитативна анализа

4.7.1 Анализа узорака применом GC-MS

Гасна хроматографија (енгл. *Gas Chromatography*, GC) је хроматографска метода за раздајање и анализу испраљивих органских једињења у сложеним смешама, чак и када су присутни у ниским концентрацијама. Анализирани узорак се преводи у гасовито агрегатно стање и ношен мобилном (гасном) фазом пролази кроз колону у којој се налази стационарна фаза. Једињења у узорку задржавају се различито време у колони на стационарној фази у зависности од интеракције са њом. Време које протекне од ињектирања узорка до његовог изласка из колоне и детекције познато је као ретенционо време и може се искористити за идентификацију једињења (154,155).

Масена спектрометрија (енгл. *Mass Spectrometry*, MS) је аналитичка техника која се може користи у GC сепарацијама, а комбинација ових техника назива се GC/MS. Заснива се на јонизацији узорка који долази из гасног хроматографа и фрагментацији једињења присутних у узорку. На основу насталих јона који се међусобно разликују по односу масе и наелектрисања m/z , као и по њиховој релативној заступљености, могуће је идентификовати једињења у испитиваном узорку (156).

Квантитативна и квалитативна анализа ВРА и његових деградационих интермедијера извршена је помоћу гасно - масеног спектрометра. Коришћен је уређај 7890В GC System, 5977 MSD, произвођача Agilent Technologies. За анализу је употребљена капиларна колоне од фузионог силцијум-диоксида Agilent J&W (HP-5ms, димензија 30 m x 0,25 mm, дужина x унутрашњи пречник, дебљина филма 0,25 μm).

Исти инструмент је коришћен за квалитативну и квантитативну анализу ВРА и интермедијера насталих његовом деградацијом током анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса.

Метода 1. Радни услови GC-MS за квалитативну и квантитативну анализу бисфенола А:

- температура ињектора: 250 °C;
- ињектована запремина: 1 μL ;
- брзина протока гаса: 1 mL min^{-1} (хелијум, чистоће 5.0);
- температура преносне линије: 300 °C;
- температурни програм:
 - иницијално 0,5 min на 150 °C,
 - од 150 °C до 280 °C, брзина загревања од 20 °C min^{-1} ,
 - од 280 °C до 300 °C, брзина загревања од 40 °C min^{-1} .

Метода 2. Радни услови GC-MS за квалитативну и квантитативну анализу интермедијера деградације ВРА:

- температура ињектора: 250 °C;
- ињектована запремина: 1 μL ;
- брзина протока гаса: 1 mL min^{-1} (хелијум, чистоће 5.0)
- температура преносне линије: 300 °C;
- температурни програм:

- од 50 °C до 320°C, брзина загревања од 9 °C min⁻¹,
- 320°C, брзина загревања од 9 °C min⁻¹.

Серија стандардних раствора ВРА, концентрација (5, 10, 20, 30, 40 и 50 mg L⁻¹), припремљена је и анализирана GC/MS у складу са методом 1. На основу добијених података конструисана је калибрациона права, која је омогућила прецизну квантификацију концентрације бисфенола А у испитиваним узорцима. Применом методе линеарне регресије добијена је једначина која описује однос између интензитета сигнала у хроматограму и концентрације стандарда ВРА, и она је коришћена за израчунавање концентрације ВРА у аликвотима који су прикупљени током деградације бисфенола А ЕАОПс техникама.

Масени спектри и хроматограми (укупни и јонски) су добијени аутоматским скенирањем у распону маса m/z 33 - 800 amu (јединица атомске масе). За анализу и обраду GC/MS података коришћени су софтвер Agilent GC/MS MassHunter и библиотека масених спектра NIST 14.

4.7.2 Анализа укупног органског угљеника у узорку

Ефикасност деградације органских загађујућих супстанци електрохемијским унапређеним оксидационим процесима може се проценити мерењем садржаја укупног органског угљеника (ТОС) у узорку у реакционој смеси након третмана. При оксидацији, органска једињења се трансформишу, често на једињења са мањом молекулском масом у поређењу са полазним једињењем. Крајњи производи оксидације су вода, неорганска једињења, гасовити угљен-диоксид, који напушта систем, што резултира смањењем садржаја органског угљеника у узорку (157).

Степен минерализације бисфенола А и ефикасност примењених напредних оксидационих процеса одређени су помоћу ТОС-LCРН анализатора произвођача Shimadzu Co. Узорци запремине 10 mL су помоћу капиларе унети у систем инструмента, где се на високој температури врши потпуна оксидација узорка. Инструмент мери садржај укупног угљеника (ТС) у узорку, као и садржај неорганског угљеника (IC) који потиче од карбоната и бикарбоната присутних у воденом узорку. Укупни органски угљеник се рачуна према једначини 40 као разлика укупног и неорганског угљеника.

$$ТОС = ТС - IC \quad \text{(једначина 40)}$$

4.8 Прорачун ефикасности уклањања бисфенола А

Ефикасност деградације ВРА путем електрохемијских унапређених оксидационих процеса одређена је применом одговарајуће математичке формуле (једначина 41), која омогућава процену степена уклањања загађујућих супстанци из електролита. Овај приступ омогућава квантитативну анализу ефикасности процеса и његову оптимизацију у зависности од експерименталних параметара.

$$E = \frac{\gamma_0 - \gamma_t}{\gamma_0} \cdot 100 \quad (\text{једначина 41})$$

где је:

E - ефикасност деградације ВРА (%)

γ_0 - почетна масена концентрација ВРА у електролиту (mg L^{-1}),

γ_t - масена концентрација ВРА у времену (mg L^{-1}).

4.9 Прорачун енергетске ефикасности процеса

За боље разумевање и оптимизацију процеса електрохемијске оксидације ВРА, као и за процену његове ефикасности и одрживости, неопходно је израчунати количину потрошене енергије током овог процеса. У овом контексту, кључно је одредити електричну енергију (EE_0) која је потребна за уклањање 90% укупне количине загађујуће супстанце из 1 L електролита. Овај параметар се израчунава коришћењем једначине 42, која омогућава процену количине утрошене енергије током процеса деградације загађујуће супстанце, чиме се добија значајан показатељ енергетске ефикасности третмана (158,159).

$$EE_0 = 1000 \cdot \frac{P \cdot t}{V \log \left(\frac{c_0}{c_t} \right)} \quad (\text{једначина 42})$$

где је:

EE_0 - електрична енергија у киловат-час (kWh) потребна за деградацију загађујуће супстанце за један ред величине у јединици запремине (kWh m^{-3}),

P - номинална снага електрохемијског система (W),

t - време трајања третмана (h),

V - запремина раствора електролита у времену t (m^3),

c_0 - почетна моларна концентрација ВРА (mol L^{-1}),

c_t - моларна концентрација ВРА на крају третмана (mol L^{-1}).

4.10 Процена електрокаталитичке активности електродног материјала

Електрокаталитичка својстава електродног материјала се могу проценити Тафеловом анализом. Први корак је одређивање наднапон за реакцију издвајања кисеоника (η) за електродни материјал чија се електрокаталитичка својства испитују. Наднапон (η) се рачуна према једначини 43 и представља разлику експериментално измереног потенцијала и стандардног електродног потенцијала мереног у односу на реверзибилну водоничну електроду (*Reversible Hydrogen Electrode*, RHE) :

$$\eta = E_{\text{експериментални}} - E_{\text{стандардни}} \quad (\text{једначина 43})$$

где је:

$E_{\text{експериментални}}$ - експериментално измерен потенцијал (V),

$E_{\text{стандардни}}$ - стандардни потенцијал за OER мерен у киселој средини при стандардним условима (температура 25 °C; парцијални притисак кисеоника од 1 atm) износи 1,23 V у односу на RHE.

Овако израчуната вредност наднапона за реакцију издвајања кисеоника се даље користи у Тафеловој једначини 44 која описује зависност наднапона од густине струје j у електрохемијским системима.

$$\eta = a + b \log j \quad (\text{једначина 44})$$

где је:

η - наднапон за реакцију издвајања кисеоника (mV),

j - фарадејска струја добијена линеарним фитовањем у Тафеловој области криве анодне поларизације (mA cm^{-2}),

a - одечак Тафелове криве

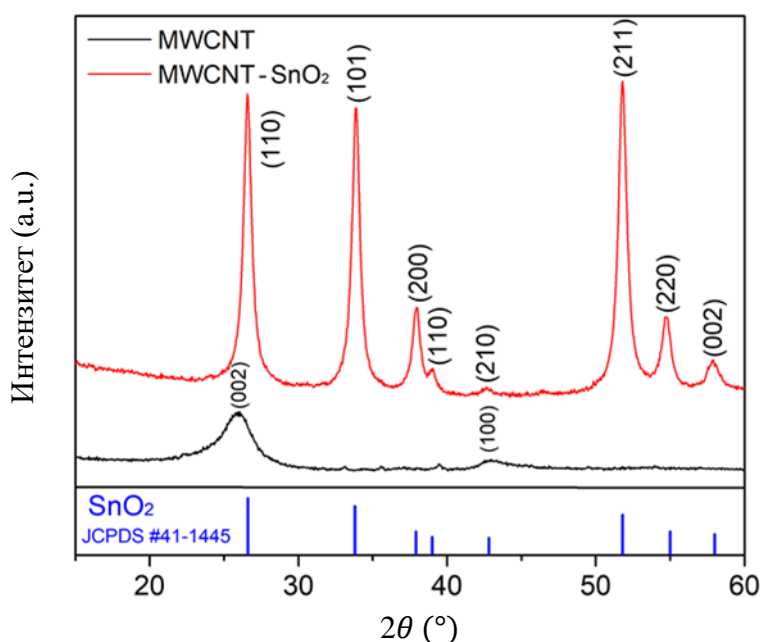
b - нагиб Тафелове криве.

Размењена густина струје електроде се може израчунати применом једначине 44 када је η једнако 0.

5. Резултати и дискусија

5.1 Структурна и морфолошка karakterizacija elektrodnog materijala

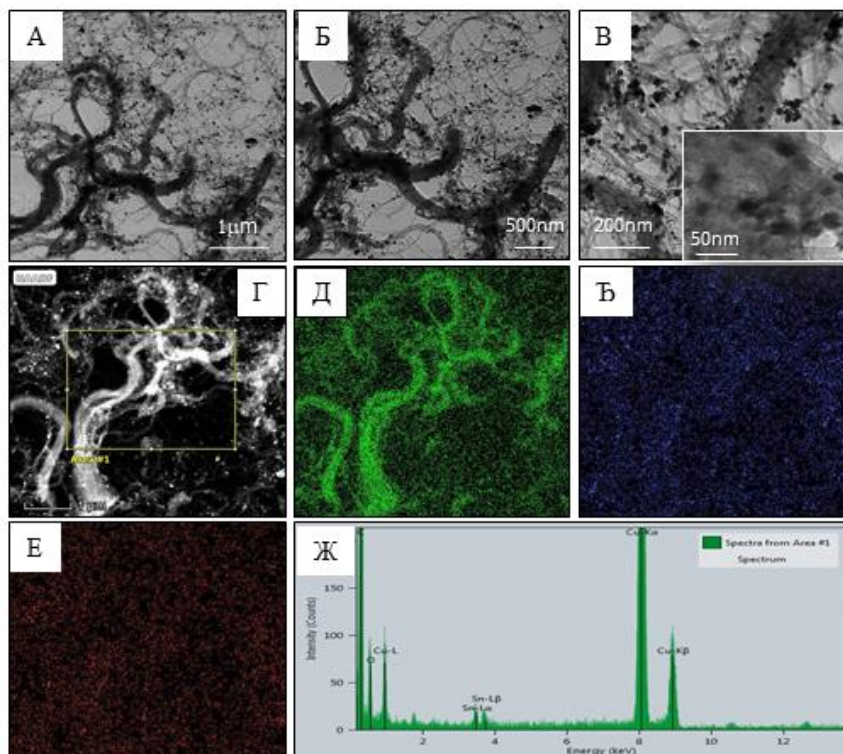
XRPD difraktoگرامи праха функционализованих MWCNT, SnO₂ и SnO₂-MWCNT нанокomпозита су приказани на слици 11. У заградама, на истој слици, представљене су и индексирани равни рефлексиија које одговарају дифракционим максимумима SnO₂-MWCNT и MWCNT. Индексирање равни је изведено у складу са JCPDS картицама. Вертикалне линије плаве боје представљају позицију дифракционих максимума JCPDS картице број 41-1445 за SnO₂.



Слика 11. XRPD дифрактоGRAM функционализованих MWCNT (црна линија) и SnO₂-MWCNT нанокomпозита (црвена линија) (128).

Дифракциони максимуми на позицијама 25,9° и 43,1° вредности 2θ, уочени на слици 11 (црна линија на слици 11) се могу приписати рефлексии са графитних равни означених индексима (002) и (100) (JCPDS картица бр. 96-101-1061) (160). Широки максимум на 25,9° вишег интензитета у односу на 43,1° карактеристика је угљеничне фазе што неоспорно потврђује да третман MWCNT слабиим киселинама не утиче на промену структуре MWCNT. С друге стране, на XRPD дифрактоGRAMу SnO₂-MWCNT (црвена линија на слици 11), су доминантни, оштри, јасно дефинисани дифракциони максимуми на позицијама 26,5°(110), 33,8°(101), 37,9°(200), 38,9°(110), 43,0°(210), 51,8°(211), 54,8°(220) и 57,8°(002), који су у складу са JCPDS картицом бр. 41-1445 карактеристични за кристалну SnO₂ фазу. То упућује да су припремљене наночестице SnO₂ кристалисале у тетрагоналну структуру рутилног типа, број просторне групе P4₂/m n t (161). Оштри пикови, високог интензитета, указују на већи степен кристалитета SnO₂ у композиту. Међутим, на XRPD дифрактоGRAMима SnO₂-MWCNT, дифракциони максимум који потиче од MWCNT није уочен. То може бити последица преклапања (110) равни SnO₂-MWCNT и (002) равни MWCNT која има мали кристалитет у поређењу са SnO₂ (162,163). Средња вредност величине кристалита одређена помоћу Шерерове једначине (једначина 39) (143) износи 13,1 nm, што потврђује формирање нанокристалног SnO₂.

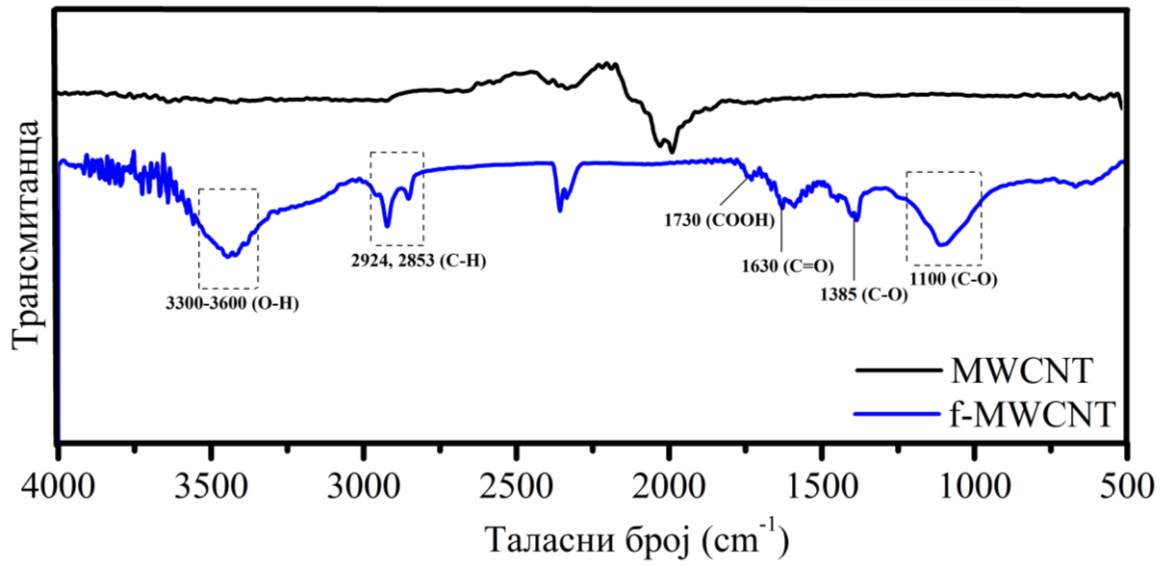
Наночестична природа SnO₂ као и њихова повезаност са MWCNT је потврђена TEM анализом. На TEM микрографијама које су приказане на слици 12А-Г, може се уочити велики број SnO₂ честица претежно сферног облика распоређених на површини MWCNT. То указује на успостављање везе SnO₂ са MWCNT вероватно преко карбонилних и хидроксилних функционалних група уведених у MWCNT поступком функционализације. На слици 12В приметни су и полигонални морфолошки облици SnO₂ као и агломерати честица SnO₂. Агломерација је вероватно последица дуготрајног ултразвучног третмана током припреме нанокompозита. Просечна величина честица SnO₂ у нанокompозиту је око 15 nm.



Слика 12. TEM-EDX карактеризација SnO₂-MWCNT нанокompозита: А-В) TEM снимци при различитим увећањима; Г) HAADF снимци обележене регије; Д-Е) одговарајуће EDX елементарне мапе C, Sn, O, према редоследу набрајања; Ж) EDX спектар (128).

EDX микроанализом (слика 12Ж) потврђена је присутност угљеника (C), калаја (Sn) и кисеоника (O) у синтетисаном нанокompозиту. Сигнали уочени на 1 keV, 8 keV и 9 keV потичу од бакра (Cu) који се користи као носач узорка током TEM мерења. Сlike елементарног мапирања показују дистрибуцију угљеника (слика 12Д), калаја (слика 12Ђ) и кисеоника (слика 12Е) у изабраном подручју, које је означено на микрографији HAADF (слика 12Г).

У IR спектру функционализованих MWCNT (плава линија на слици 13), траке које се налазе на 2853 cm⁻¹ и 2924 cm⁻¹ могу се приписати истезајућим вибрацијама C-H групе (164). Након функционализације MWCNT појавиле су се нове интензивне траке које одговарају истезајућим вибрацијама C-O (1385 cm⁻¹) и C=O групе (1630 cm⁻¹). Такође, два нова пика на 1715 cm⁻¹ и 1100 cm⁻¹ појавила су се у IR спектру функционализованог MWCNT, што указује на постојање C=O и C-O вибрација карбоксилних група (-COOH) (165). Вибрације истезања од O-H у опсегу од 3300 – 3600 cm⁻¹ могу се приписати слободној O-H групи (166).

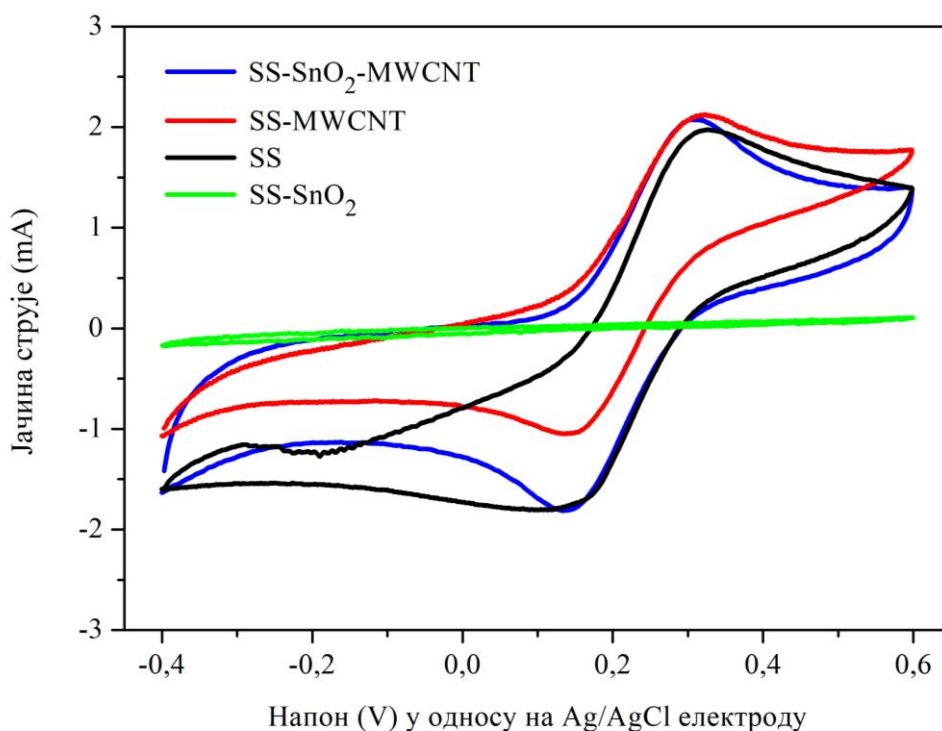


Слика 13. IR спектри MWCNT (црна линија) и функционализованих MWCNT (плава линија) (128).

5.2 Електрохемијска карактеризација електроде

5.2.1 Електроактивна површина и електрохемијско понашање SnO₂-MWCNT електроде

Како би се проценио допринос појединачних конституената на активност SS/SnO₂-MWCNT аноде, урађена су CV мерења на основу којих је изведено поређење електрохемијског одговора SS, SS-MWCNT, SS-SnO₂ електрода са одговором који је добијен на електроди која је модификована са SnO₂-MWCNT наноконкомпозитом. У ту сврху, снимљени су циклични волтамограми 5 mM раствора калијум-хексацијаноферата(II) (K₄[Fe(CN)₆]) у 0,1 M раствору KCl при брзини поларизације од 100 mV s⁻¹ за SS, SS-MWCNT, SS-SnO₂ и SS/SnO₂-MWCNT електроде, и представљени на слици 14. Облик цикловолтамограма и појава анодног и катодног максимума јасно указује да испитиване електроде осим SS-SnO₂ дају електрохемијски одговор на испитивани редокс пар [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻. Разлог због чега се оксидоредукциони пик [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ на CV криви за SS-SnO₂ није појавио потиче од ниске електричне проводљивости наведеног оксида, што је и објашњено у уводном делу дисертације (106).

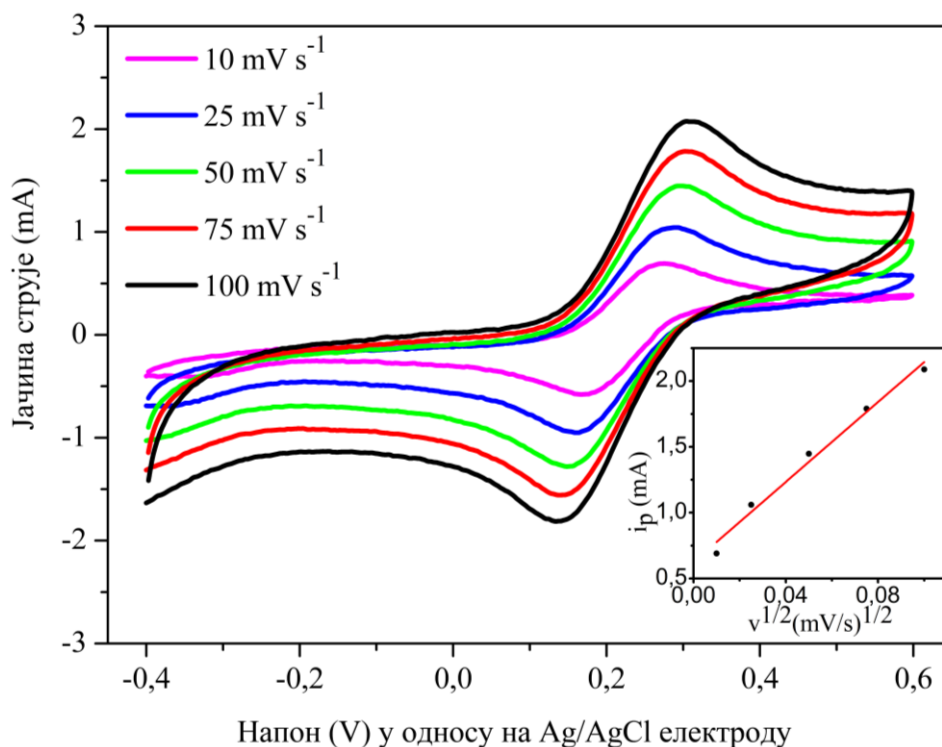


Слика 14. Циклични волтамограми 5 mM раствора K₄[Fe(CN)₆] у 0,1 M раствору KCl при брзини поларизације од 100 mV s⁻¹ за SS/SnO₂-MWCNT, SS-MWCNT, SS и SS-SnO₂ радне електроде (128).

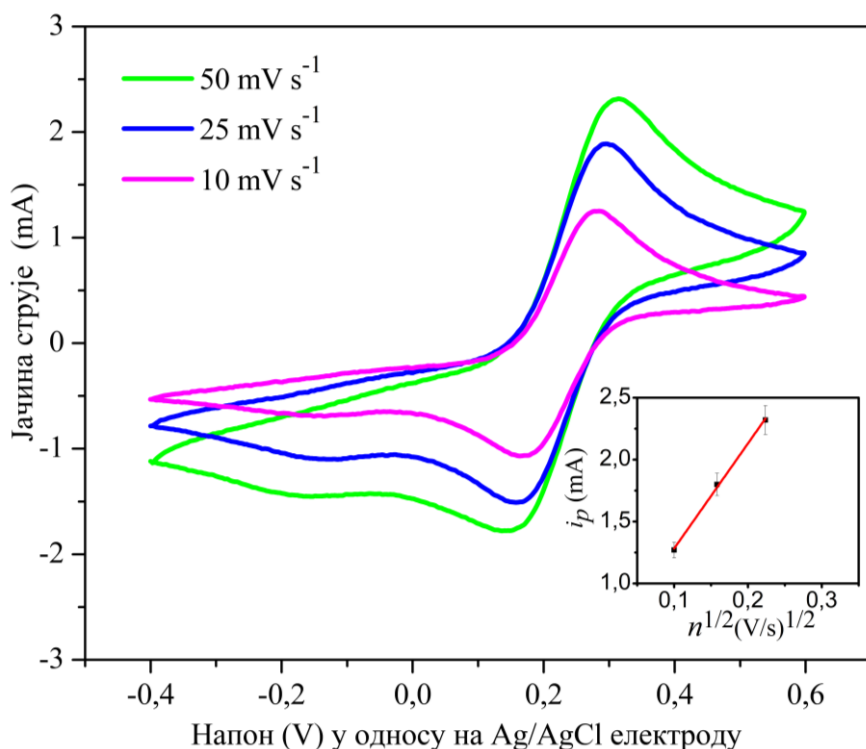
У поређењу са чистом SS и електродом модификованом са MWCNT, SS/SnO₂-MWCNT електрода показује повећање струје и смањење разлике потенцијала између анодног и катодног пика (ΔE), са 186 mV (за SS-MWCNT) на 166 mV (SS/SnO₂-MWCNT). Мања вредност ΔE за SS/SnO₂-MWCNT електроду указује на пораст брзине дифузије фероцијанидних јона ка њеној површини, бржи процес преноса електрона и већу активну површину SS/SnO₂-MWCNT електроде у односу на друге испитиване електроде, што доводи до ефикаснијих електродних процеса. Са друге стране, према литератури (167) вредност ΔE од 59/n mV, где је n број размењених електрона одговара реверзибилним процесима.

Добијене веће вредности ΔE у поређењу са теоријским истиче квазиреверзибилно електродно понашање.

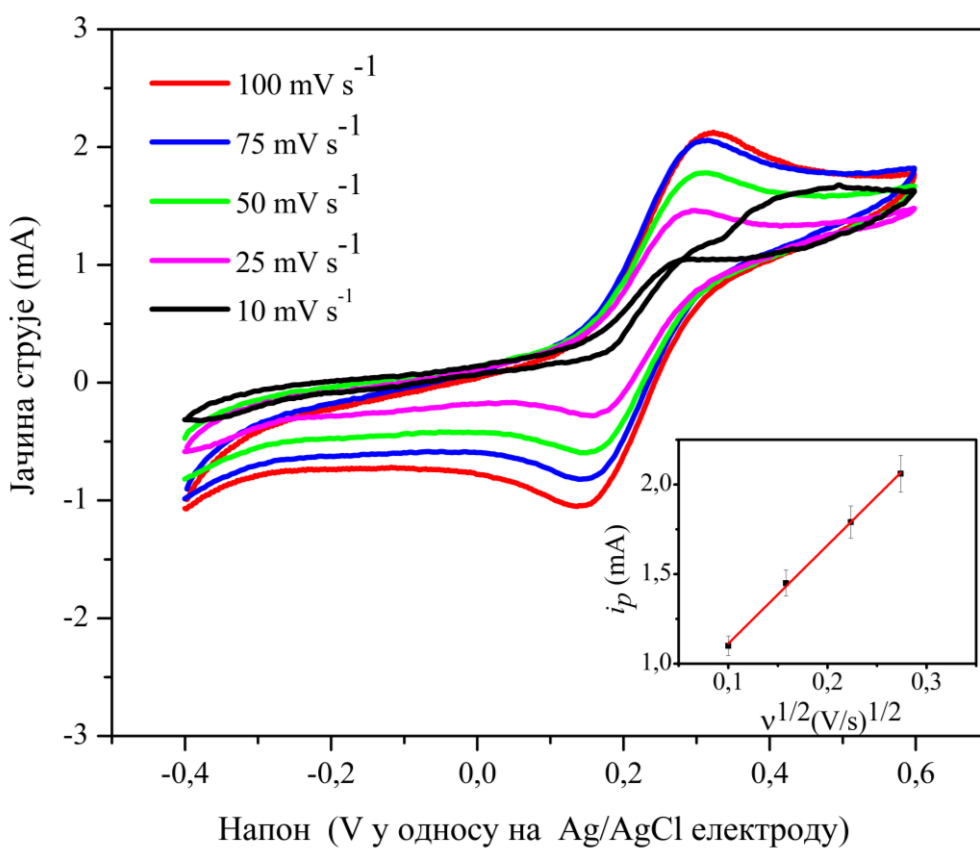
Додатно, мерења CV при различитим брзинама поларизације (слике 15) показују да са повећањем брзине поларизације, долази до пораста струје и померања потенцијала ка позитивнијим вредностима што указује да се и процеси адсорпције дешавају на површини SS/SnO₂-MWCNT електроде. Неминовно је да на наведене разлике у понашању утиче хетерогена структура SS/SnO₂-MWCNT модификоване електроде.



Слика 15. Цикловолтамограми 5 mM раствора K₄[Fe(CN)₆] у 0,1 M раствору KCl за SS/SnO₂-MWCNT модификовану електроду при различитим брзинама поларизације (128).



Слика 16. Цикловолтамограми 5 mM раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ у 0,1 М раствору KCl за А SS електроду при различитим брзинама поларизације (128).



Слика 17. Цикловолтамограми 5 mM раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ у 0,1 М раствору KCl за SS-MWCNT електроду при различитим брзинама поларизације (128).

Циклични волтамограми снимљени при различитим брзинама поларизације (слике 15, 16 и 17) су искоришћени за израчунавање електроактивне површине радних електрода применом Рандлес-Севчикове једначине (енгл. *Randles-Sevick equation*) (једначина 45) (96,168):

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D_0^{1/2} c \nu^{1/2} \quad (\text{једначина 45})$$

где је: i_p - струја анодног пика (А), n - број електрона који учествују у редокс реакцији ($n = 1$, у овом случају), A - електроактивна површина (cm^2), D - коефицијент дифузије за $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ је $7,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, c - концентрација реакционих врста у електролиту ($5 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$) за $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, ν - брзина поларизације (V s^{-1}).

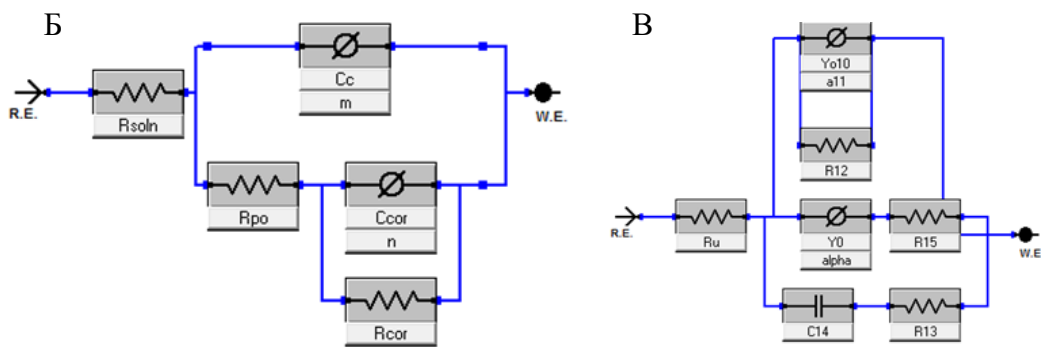
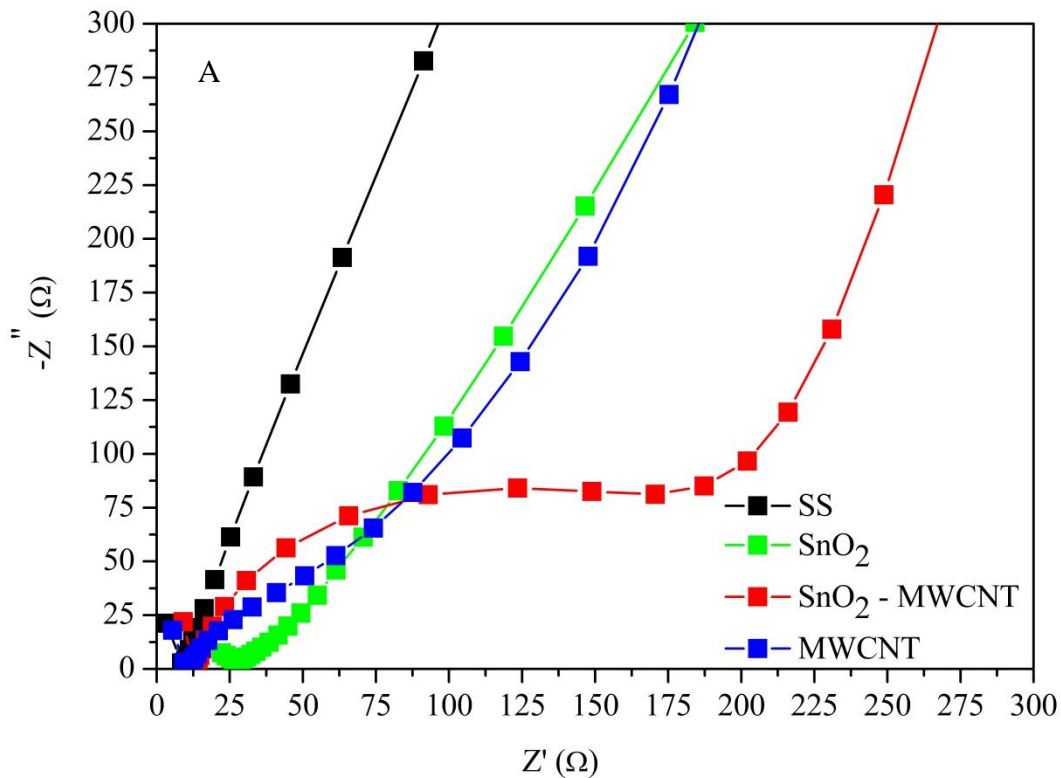
Електроактивна површина електроде је израчуната из нагиба линеаризоване функционалне зависности $i_p = f(\nu^{1/2})$ и приказана у доњем десном углу на сликама 15, 16 и 17. Добијене вредности електроактивне површине су дате у табели 5.

Табела 4. Електроактивна површина радних електрода.

Врста електроде	Електроактивна површина (cm^2)
SS-MWCNT	1,620
SS	2,290
SS/SnO ₂ -MWCNT	4,051

На основу приказаних резултата у табели 5 може се закључити да је електроактивна површина SS/SnO₂-MWCNT електроде скоро два пута већа од SS електроде, и око два и по пута већа од SS-MWCNT електроде. С обзиром да величина електроактивне површине одражава расположивост активних места за електрохемијске реакције, већа вредност за SS/SnO₂-MWCNT электроду, у поређењу са другим испитиваним електродама, указује на њену бољу електрокаталитичку активност у оксидо-редукционим процесима укључујући и деградацију органских загађујућих супстанци.

EIS истраживања су дала увид у електрохемијско понашање SS, SS-SnO₂, SS-MWCNT и SS/SnO₂-MWCNT електрода у 0,1 М раствору Na₂SO₄ (pH 4) као основном електролиту који је коришћен у докторској дисертацији за испитивање деградације ВРА. Мерење је вршено у опсегу фреквенција од 0,1 Hz до 1 mHz. Најквистови дијаграми (енгл. *Nyquist plot*) и модели еквивалентних електричних кола су приказани на слици 18.



Слика 18. А) Најквистови дијаграми за SS, SS-MWCNT, SS-SnO₂ и SS/SnO₂-MWCNT електроде у 0,1 М раствору Na₂SO₄ (pH 4) на 25 °C; Б) еквивалентно коло за SS/SnO₂-MWCNT и SS електроде и В) еквивалентно коло за SS-MWCNT и SS-SnO₂ електроде (128).

На Најквистовом дијаграму (слика 18А) SS/SnO₂-MWCNT електроде уочава се полукружни део у области средњих и виших фреквенција који потиче од процеса преноса електрона, и праволијског дела на нижим фреквенцијама која представља процесе контролисане адсорпцијом. EIS спектри су фитовани по моделу еквивалентних кола представљених на слици 18Б и 18В са следећим компонентама: R_s је некомпензовани отпор електролита између радне и референтне електроде, R_{ct} је отпор преноса наелектрисања кроз границу електрода-раствор који има утицај на електрокаталитичку активност електроде, CPE је елемент са константним фазним углом и представља капацитет двојног електричног слоја. Паралелно везани R_{ads} и Q_{ads} ($R_{ads}||Q_{ads}$) се односи на капацитивни отпор хидратисаног слоја који настаје због адсорпције/десорпције хидроксил радикала (169). Резултати показују два аспекта. Прво, вредност R_{ct} (212 Ω) је много мања од R_{ads} ($1,7 \times 10^6 \Omega$) што указује да је процес пражњења кроз границу SS/SnO₂-MWCNT електрода-електролит контролисан отпором адсорпције/десорпције врста које стварају хидратисани слој (170). Друго, мања вредност R_{ct} (212 Ω) код SS/SnO₂-MWCNT електроде у поређењу са R_{ct} SS-MWCNT

електроде (496Ω) и SS електроде ($8,0 \times 10^3 \Omega$) указује на побољшана гранична својства SS/SnO₂-MWCNT електроде и убрзан транспорт наелектрисања кроз границу раствора електрода што је доказ боље електрокаталитичке активности SS/SnO₂-MWCNT електроде. Слични резултати потврђени су и са CV мерењима.

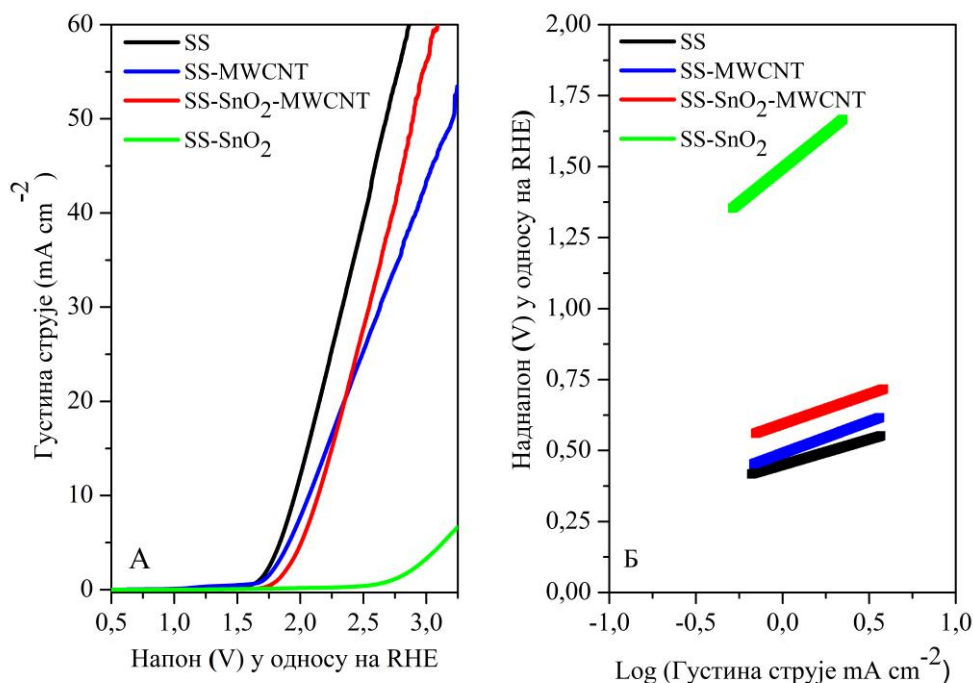
5.2.2 Реакција издвајања кисеоника

Испитивања електрокаталитичке активности механизма реакције издвајања кисеоника изведена су у систему са SS/SnO₂-MWCNT електродом као и на електродама које чине њен саставни део (SS, SS-MWCNT, SS-SnO₂) применом LSV технике и Тафелове анализе. На основу вредности потенцијала за реакцију издвајања кисеоника, која представља карактеристику електроде (зависи од материјала аноде), процењено је понашање SS/SnO₂-MWCNT аноде (активна и неактивна), а самим тим и механизам деградације органских молекула.

На слици 19А приказане су LSV криве SS електроде и модификованих SS електрода са SnO₂, MWCNT и наноконтролом SnO₂-MWCNT у 0,1 М раствору Na₂SO₄ (pH 4) на 25 °C. Потенцијали мерени у односу на Ag/AgCl електроду су преведени на скалу реверзибилне водоничне електроде користећи Нернстову једначину (енгл. *Nernst equation*) (једначина 46):

$$E_{RHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,059 pH + E_{Ag/AgCl}^0 \quad (\text{једначина 46})$$

где је E_{RHE} потенцијал у односу на RHE, $E_{Ag/AgCl}$ је експериментални потенцијал мерен у односу на Ag/AgCl референтну электроду, а $E_{Ag/AgCl}^0$ је стандардни потенцијал Ag/AgCl електроде на 25 °C (0,1976 V у односу на RHE).



Слика 19. LSV волтамограми А) SS, SS-MWCNT, SS-SnO₂ и SS/SnO₂-MWCNT електроде; Б) линеарни фит логаритамског облика Тафелове криве у 0,1 М раствору Na₂SO₄ при pH 4 на 25 °C (128).

Као што се може уочити са слике 19А, електроде SS и SS модификоване са MWCNT при истој густини струје, у поређењу са другим модификованим електродама, показују ниже вредност потенцијала за реакцију издвајања кисеоника (за SS 1,74 V, за SS-MWCNT 1,77 V у односу на RHE, при густини струје 5 mA cm^{-2} , табела 6, слика 19Б), следствено томе, и већу електрокаталитичку активност за реакцију издвајања кисеоника. Добијене вредности за потенцијал издвајања кисеоника у доброј су сагласности са публикованим вредностима (171,172). Такође, SS електрода и угљеничне електроде су типични представници активних електрода (83,167). С обзиром да је MWCNT угљенични материјал показао потенцијал за реакцију издвајања кисеоника на вредности која је блиска вредности за SS, може се сврстати у активне електроде. С друге стране, SnO₂ електрода показује неактивно понашање и највећи потенцијал за реакцију издвајања кисеоника (2,57 V у односу на RHE, слика 19А). Дуан (*Duan*) и сарадници су добили сличне вредности потенцијала (106), што се објашњава високим отпором SnO₂. Међутим, додавањем MWCNT угљеничног материјала, који поседује одлична електрокаталитичка својства, значајно се повећала електрична проводљивост материјала. SS/SnO₂-MWCNT електрода показује потенцијал за реакцију издвајања кисеоника између ове две електроде на 1,89 V у односу на RHE и могло би се рећи испољава дуално понашање (тј. активно реверзибилне водоничне електроде и неактивно-физисорпција и хемисорпција).

На основу литературних извора (10,173) је познато да електроде са нижим потенцијалом за реакцију издвајања кисеоника показују већу електрокаталитичку активност за реакцију издвајања кисеоника, али су мање ефикасне за оксидацију органских загађујућих супстанци (10). Сходно томе, се констатује да SS и SS-MWCNT електроде имају слабију активност према деградацији органских молекула, док су доста боље SS/SnO₂-MWCNT и SS-SnO₂ електрода. SS-SnO₂ је искључена из даљих разматрања због слабе електричне проводљивости, што потврђује и вредност струје на LSV криви (слика 19А). Предности SnO₂, као што су економичност, нетоксичан и једноставност поступка припреме, подржавају избор овог материјала као аноде за електрохемијску примену само у комбинацији са високопроводним угљеничним материјалима као што је MWCNT. Све ово показује да SS/SnO₂-MWCNT електрода у односу на конститутивне делове, има изразито добре електрохемијске карактеристике погодне за примену у процесу деградације органских загађујућих супстанци поступком анодне оксидације.

Више детаља о каталитичкој активности припремљених електрода добијени су Тафеловом анализом. У табели 6 приказани су основни кинетички параметри за реакцију издвајања кисеоника као што су Тафелов нагиб (*b*), пресек (*a*), и густина струје измене (*j*₀) који су добијени линеарном регресионом анализом равног дела Тафелове криве.

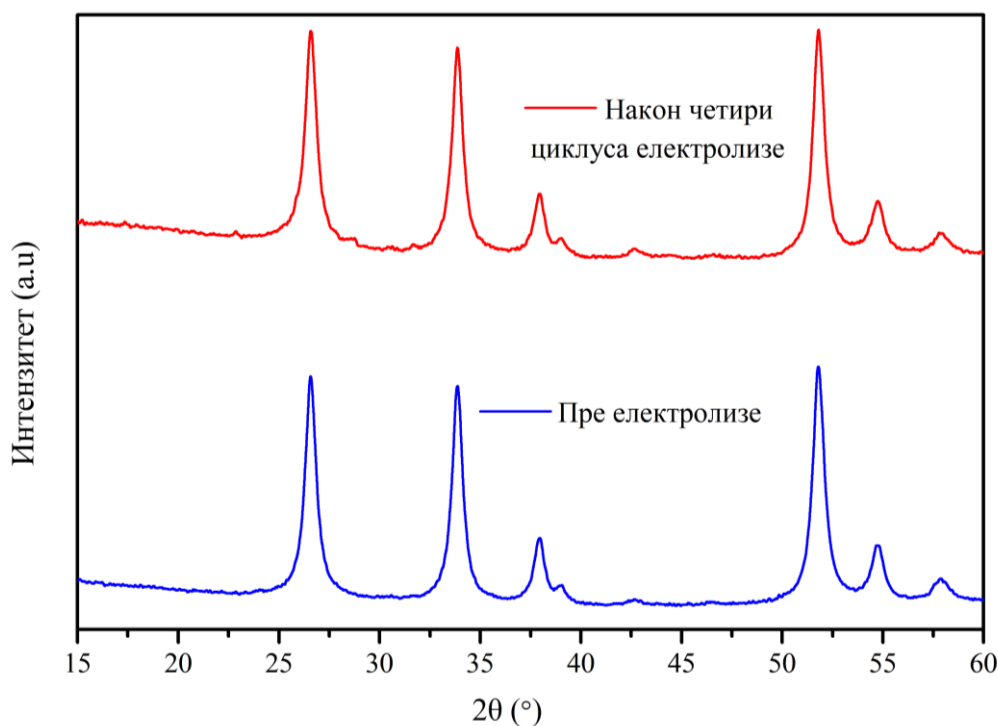
Уочене веће вредности густине струје измене и мање вредности за Тафелов нагиб код SS, SS-MWCNT и SS/SnO₂-MWCNT електроде у поређењу са SS-SnO₂, последица су утицаја структуре електродног материјала на реакцију издвајања кисеоника. То значи да учешће угљеничних облика у структури материјала електроде убрзава процес преноса електрона, повећава електропроводљивост и тиме побољшава електрокаталитичку активност за реакцију издвајања кисеоника. Нижи Тафелов нагиб нанокмозитне SS/SnO₂-MWCNT електроде у поређењу са SS-MWCNT може се објаснити променом механизма за процес издвајања кисеоника.

Табела 5. Кинетички параметри за реакцију издавајања кисеоника за електроде.

Електроде	a (V)	b (V dec ⁻¹)	$\log j$	j_0 (mA cm ⁻¹)	E (V)/RHE
SS	0,449	0,180	-2,494	0,00320	1,74
SS-MWCNT	0,490	0,224	-2,187	0,00650	1,77
SS/SnO ₂ -MWCNT	0,593	0,211	-2,810	0,00154	1,89
SS-SnO ₂	1,494	0,492	-3,036	0,00092	2,57

5.2.3 Стабилност и могућност рециклаже SS/SnO₂-MWCNT електроде

С циљем провере стабилности и могућности рециклаже SS/SnO₂-MWCNT електроде, извршена су мерења ефикасности деградације BPA и XRPD анализа материјала електроде, пре и после четири циклуса електролизе при густини струје од 15 mA cm⁻². Промене у структури, након четири циклуса електролизе у трајању од по 5 сати, нису примећене на XRPD дифрактограмима узорка (слика 20).



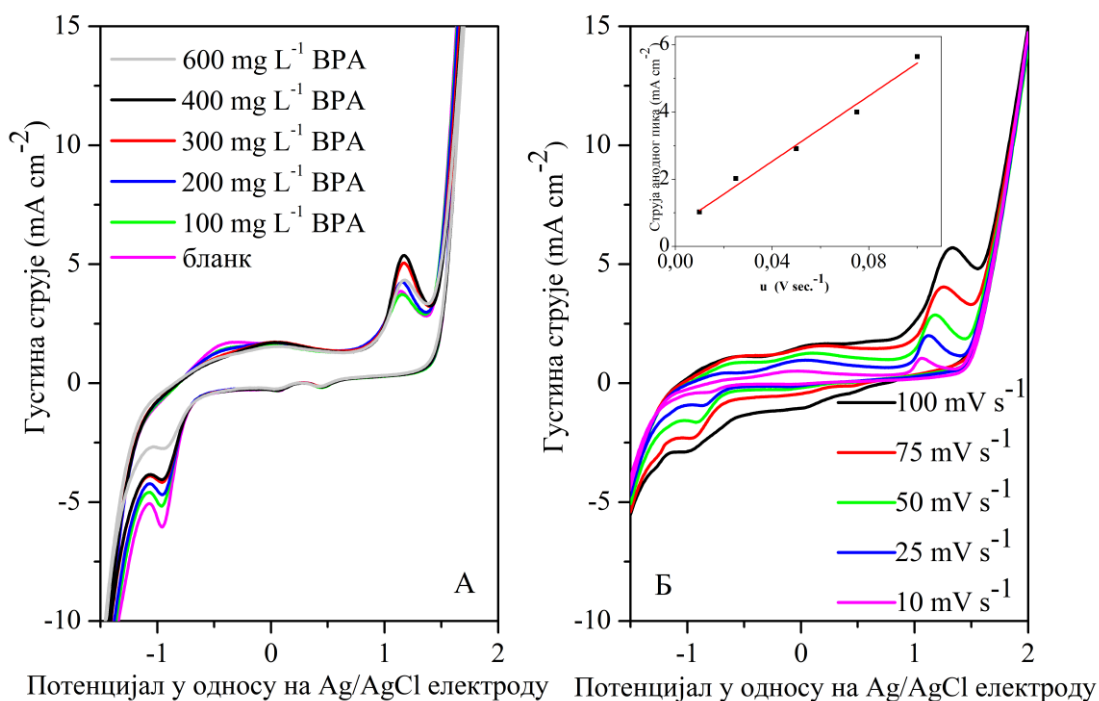
Слика 20. XRPD дифрактограми SnO₂-MWCNT наноконтрола пре електролизе и након четири циклуса електролизе (128).

Такође, ефикасност деградације BPA се не мења значајно (смањење за око 6%). Ови резултати јасно указују да је припремљена електрода довољно стабилна и да има могућност рециклаже, што је корисно за практичну примену.

5.2.4 Испитивање оксидација бисфенола А на SS/SnO₂-MWCNT електроди

Електрохемијско понашање BPA на SS/SnO₂-MWCNT електроди је испитивано помоћу цикличне волтаметрије, тачније праћењем промене облика и карактеристика CV кривих добијених при различитим концентрацијама BPA у 0,1 M Na₂SO₄, рН 4. Електролитички раствор који садржи сулфате је одабран ради проводљивости у раствору и

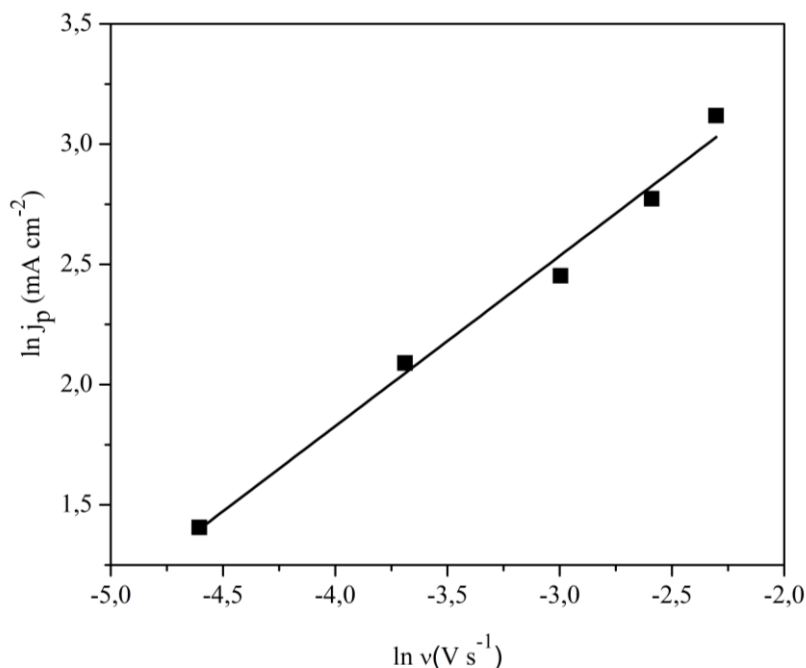
као модел отпадних вода богатих сулфатима из прехранбене (174), текстилне (175) и индустрије боја и лакова (176). Литературни подаци (177,178) су показали да у киселој средини долази до ефикасније разградње бисфенола А него у базном медијуму, у којем приликом оксидације ВРА настали CO_2 прелази у облик бикарбонатних (HCO_3^-) и карбонатних (CO_3^{2-}) јона, који су познати као добри хватачи $\bullet\text{OH}$ и стога инхибирају разградњу ВРА. Као што се може видети са слике 21А, CV криве имају исти облик без појаве нових пикова у присуству и одсуству ВРА. Ово наводи на закључак да се оксидација ВРА не дешава директно преносом електрона између површине аноде и ВРА. Са порастом концентрације ВРА у основном електролиту до 400 mg L^{-1} , примећује се повећање струје анодног пика на цикловолтамограмима и благо померање пика потенцијала ка позитивнијим вредности ($1,14 \text{ V}$ до $1,18 \text{ V}$), што потврђује да је дошло до оксидације ВРА. Са даљим повећањем концентрације ВРА, услед заузимања активних места на површини електроде од стране продуката оксидације ВРА, долази до електрополимеризације, односно блокирања површине електроде и смањења анодног пика струје (179).



Слика 21. Цикловолтамограми $\text{SS/SnO}_2\text{-MWCNT}$ електроде у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 , $\text{pH } 4$; А) при различитим концентрацијама ВРА и брзини поларизације од 100 mV s^{-1} ; Б) при концентрацији ВРА од 400 mg L^{-1} при различитим брзинама поларизације (уметак: зависност струје анодног пика (i_p) од брзине поларизације (ν)) (128).

Пошто молекул ВРА садржи два фенолна прстена, очекује се да и његово електрохемијско понашање буде слично фенолу. На основу литературних података (43,84), може се претпоставити да се ВРА вероватно оксидује индиректно преко $\bullet\text{OH}$. Природа електроде, зависно да ли је активна или неактивна, одређује процесе на електроди. SS-SnO_2 електрода припада неактивним електродама са високим наднапоном за издвајање кисеоника, тако да се деградација органских молекула одвија индиректним механизмом преко физиосорбованог $\bullet\text{OH}$. Добијени резултати, који се односе на Тафелову анализу, су показали да се наднапон за издвајање кисеоника смањује додавањем MWCNT у SnO_2 у односу на RHE електроду.

Даљом анализом цикловолтамограма (слика 21Б) долазимо до закључка да брзина поларизације (ν) утиче на струју анодног и катодног пика (i_{pa} , i_{pc}) током оксидације ВРА на SS/SnO₂-MWCNT електроди. Утврђена линеарна зависност i_{pa} од ν (слика 21Б) по једначини $i_{pa} (\mu A) = 1,2 + 0,0975 \nu (mV s^{-1})$ ($R^2 = 0,984$), указује на редокс реакцију површински адсорбованих врста. Са друге стране је установљена и линеарна веза између $\ln i_{pa}$ и $\ln \nu$ (слика 22), изражена једначином $\ln i_{pa} (mA) = 0,7078 \ln \nu (V s^{-1}) + 4,6587$ ($R^2 = 0,985$), где је нагиб 0,7078.



Слика 22. Веза између $\ln i_{pa}$ и $\ln \nu$ (128).

Ако је вредност нагиба близу 0,5 у складу са литературним наводима (180), на електроди се дешавају процеси контролисани дифузијом, а за вредности нагиба близу 1,0 процеси на електроди су контролисани адсорпцијом. Израчуната вредност нагиба показује да оба процеса доприносе оксидацији ВРА, доминантно адсорпција, а мањим делом и дифузија (180). Данг (*Dang*) (178) и Љу (*Liu*) (181) су у својим истраживањима везаним за MWCNT-метал оксидне електроде, приметили исто понашање на основу примењених кинетичких прорачуна.

5.2.5 Електро-Фентонов процес

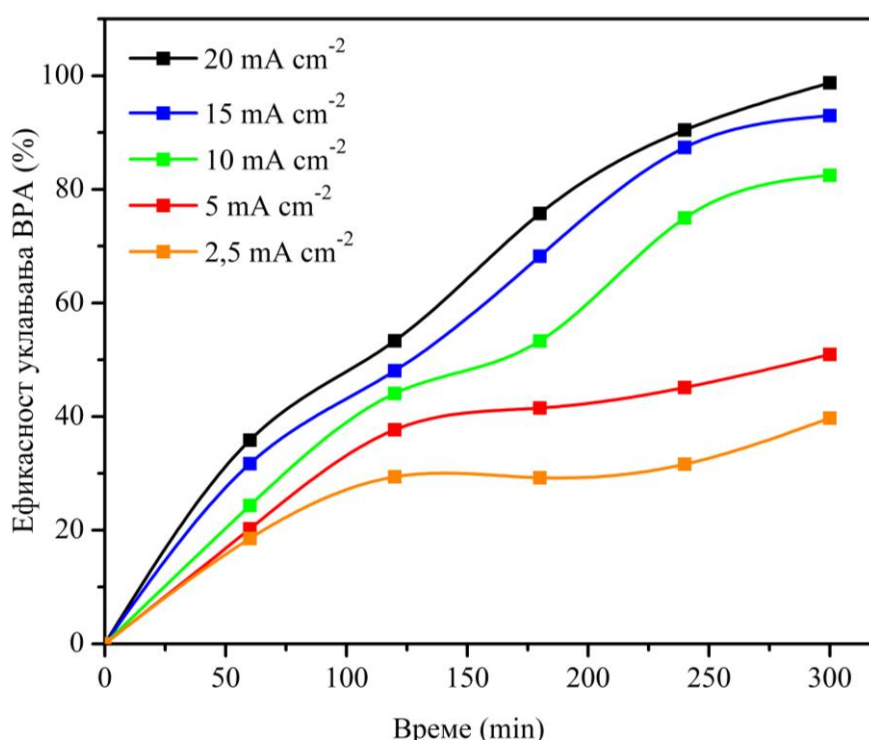
Оксидација ВРА електро-Фентоновим процесом такође је изведена у 0,1 М раствору Na₂SO₄ као репрезентативном моделу отпадне воде богате сулфатима, при чему је SS/SnO₂-MWCNT електрода имала улогу аноде, а електрода од нерђајућег челика је коришћена као катода. Ради упоредивости резултата деградације ВРА електро-Фентоновим процесом са резултатима анодне оксидација задржана је иста рН вредност основног раствора од 4. Иако се Фентонова реакција може одвијати на различитим рН вредностима, литературни подаци (135,182) указују на то да рН вредност основног електролита у опсегу од 2 до 4 представља оптималне услове за одвијање Фентоновог процеса. Овај рН је карактеристичан за многе отпадне воде, а то нам омогућава директну примену третман без потребе за употребом додатних хемикалија за подешавање рН. Ово има повољан утицај на економичност процеса као и на животну средину.

Генерисања ОН радикала анодном оксидацијом је унапређено додатком Фентоновог реагенса. На тај начин је створен систем тзв. електро-Фентонов процес у којем постоје два начина за производњу •ОН, што је довело до повећања ефикасности деградације ВРА и скраћења времена третмана.

5.3 Деградиција бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима

5.3.1 Анодна оксидација бисфенола А

Испитивање оксидације ВРА на SS/SnO₂-MWCNT аноди је изведено на различитим густинама струје (2,5 mA cm⁻², 5 mA cm⁻², 10 mA cm⁻², 15 mA cm⁻² и 20 mA cm⁻²) у 0,1 М раствору Na₂SO₄ при рН 4. Помоћу GC/MS анализе је одређена почетна концентрација ВРА, као и промена његове концентрације у току 5 сати електролизе. Ефикасност оксидације прорачуната је на основу поступка из одељка 4.8. и представљена је на слици 23 као зависност ефикасности од функције времена. Експериментални резултати у овој студији потврђују закључке Цуи (Cui) и сарадника (107) који су такође истраживали деградицију ВРА и закључили да до смањења његове концентрације долази услед оксидације на различитим анодама.



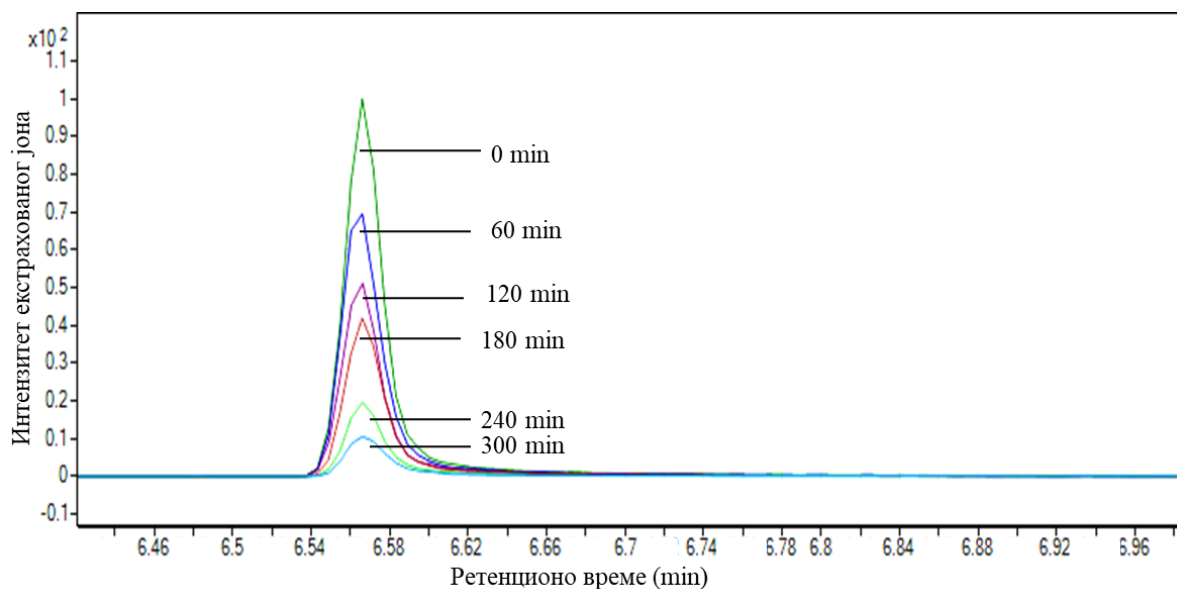
Слика 23. Ефикасност уклањања 30 mg L⁻¹ ВРА у 0,1 М раствору Na₂SO₄ (рН 4) током 300 минута анодне оксидације у зависности од густинама струје (128).

На основу резултата представљених на слици 23 може се приметити да постоји значајна разлика између деградиције при струји густине 2,5 mA cm⁻² и 20 mA cm⁻², где су ефикасности уклањања 39,34% и 99%, према редоследу навођења. С друге стране, разлика између ефикасности деградиције при густинама струје од 20 mA cm⁻² и 15 mA cm⁻² је незнатна и износи мање од 6%, што указује да даље повећање густине струје не утиче посебно на ефикасност деградиције.

Највећи пад концентрације ВРА у електролиту је уочен у првом часу анодне оксидације и следи тренд раста са густином струје и износи до 20 - 30% у односу на почетну концентрацију ВРА. Ово се може објаснити чињеницом да се енергија користи не само за разградњу ВРА, већ и за његове производе оксидације и њихову даљу деградицију. Такође, могуће је да због повећаног броја молекула насталих деградицијом, молекули ВРА теже

мигрирају на аноду и самим тим долази до смањења ефикасности у даљем току електролизе. Међутим, постоје импликације у литератури (183,184) да се на аноди дешава полимеризација ВРА, што такође успорава његову деградацију.

На слици 24 приказани су GC/MS хроматограми на којима се примећује пад концентрације бисфенола А у току петочасовне електролизе, при густини струје од 20 mA cm^{-2} у $0,1 \text{ M}$ натријум-сулфату рН 4.



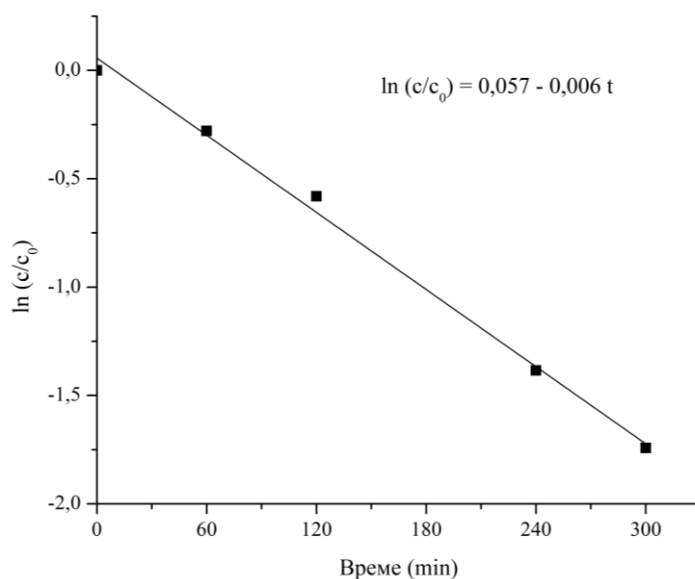
Слика 24. Хроматографски профили 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 (рН 4) током 300 минута анодне оксидације, при густини струје од 20 mA cm^{-2} (128).

На основу анализе добијених резултата, може се закључити да је деградација ВРА сложен процес који зависи од интеракције аноде и продуката оксидације, као и од радних услова, као што су густина струје и дужина трајања електролизе. Да би се боље разумели ови механизми, у табели 7 дат је преглед ефикасности деградације ВРА на другим нанокompatитним електродама које су описане у литератури. Приказани резултати за уклањање ВРА показују да је ефикасност била између 78,8% (за $\text{Ti/SnO}_2\text{-Sb}$ електроду) и 100% (за BDD електроду). За све изложене електроде време електролизе траје 6 h осим за $\text{SnO}_2\text{-MWCNT}$ и BDD електроде. Ако се узме у обзир време електролизе и ефикасност деградације ВРА, добијени резултати за $\text{SS/SnO}_2\text{-MWCNT}$ електроду се издвајају у поређењу са другим електродама (осим BDD електроде).

Осим процене ефикасности процеса деградације ВРА примењеном анодном оксидацијом са $\text{SS/SnO}_2\text{-MWCNT}$ анодом и поређења ефикасности различитих анода са $\text{SS/SnO}_2\text{-MWCNT}$ анодом, извршена је и анализа кинетике деградације ВРА у циљу детаљнијег разумевања механизма анодне оксидације. Резултати кинетичке анализе приказани на слици 25 потврђују да деградација ВРА анодном оксидацијом на $\text{SS/SnO}_2\text{-MWCNT}$ аноди прати кинетику псеудо-првог реда, што је у складу са литературним подацима о електрохемијској разградњи ВРА (177,185).

Табела 6. Поређење ефикасности деградације ВРА анодном оксидацијом на различитим електродама при сличним условима.

Модификована електрода	Електрохемијски услови	Време електролизе (h)	Ефикасност уклањања ВРА (%)	Референца
Ti/SnO ₂ -Sb	j = 20 mA cm ⁻² у 0,1 M Na ₂ SO ₄ pH = 3	6	78,80	(186)
Ti/SnO ₂ -Sb/SnO ₂ -Sb	j = 20 mA cm ⁻² у 0,1 M Na ₂ SO ₄ pH = 3	6	87,40	(186)
Ti/SnO ₂ -Sb/SnO ₂ -Sb-CNT	j = 20 mA cm ⁻² у 0,1 M Na ₂ SO ₄ pH = 3	6	95,40	(186)
TiO ₂ -NTs/SnO ₂ -Sb-PTFE	j = 20 mA cm ⁻² у 0,05 M Na ₂ SO ₄ pH = 3	6	98,90	(108)
BDD	j = 20 mA cm ⁻² у 0,05 M Na ₂ SO ₄ pH = 3	5	100,00	(108)
Ti/Sb-SnO ₂	j = 50 mA cm ⁻² у 0,05 M Na ₂ SO ₄ pH = 3	5,5	> 95,00	(107)
SS/SnO ₂ -MWCNT	j = 20 mA cm ⁻² у 0,1 M Na ₂ SO ₄ pH = 4	5	99,00	(128)



Слика 25. Кинетика реакције оксидације бисфенола А током 300 минута анодне оксидације (128).

Ред реакције за процес оксидације ВРА је прорачунат применом једначине 49.

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad (\text{једначина 49})$$

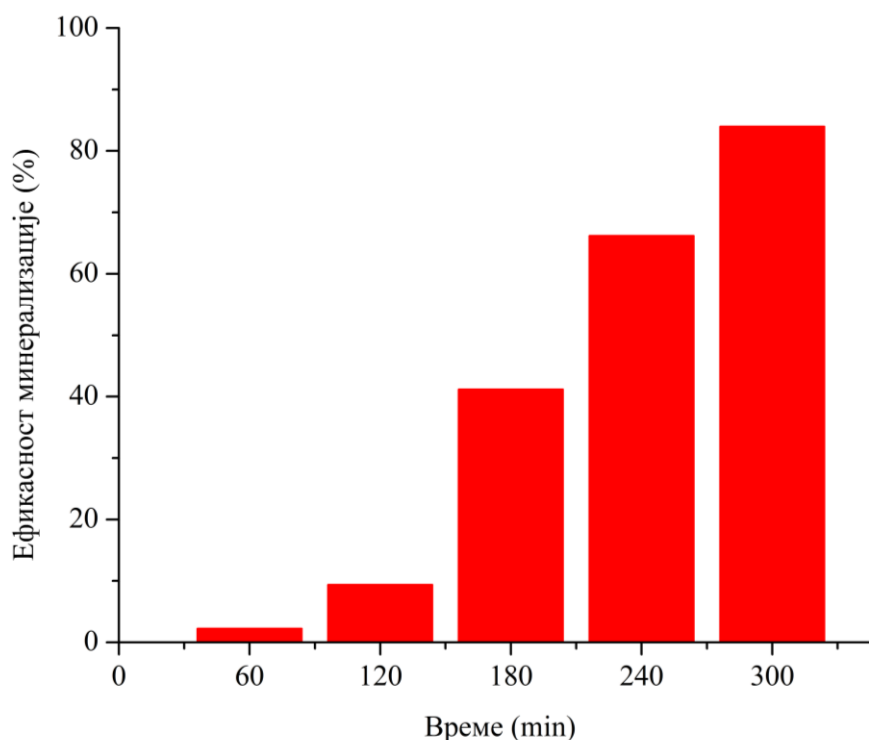
где је c концентрација ВРА у току времена t , c_0 је почетна концентрација ВРА, а k представља константу брзине хемјске реакције.

Вредности константе брзине k за реакцију оксидације ВРА у зависности од примењене густине струје су приказане у табели 8. Главни разлог за повишену вредност k је интензивнија производња хидроксил радикала услед веће густине струје.

Табела 8. Вредности константе брзине (k) у зависности од густине струје (j) при анодној оксидацији ВРА.

j (mA cm ⁻²)	k (min ⁻¹)
2,5	0,001
5,0	0,002
10,0	0,006
15,0	0,009
20,0	0,013

С обзиром да резултати ефикасности деградације дају на увид само колико се процената молекула ВРА оксидовало, али не и у потпуности деградирало до угљеник(IV)-оксида и воде, ТОС анализа након сваког сата анодне оксидације је урађена. На основу хистограма приказаног на слици 26 примећују се у прва 2 сата електролизе ниске вредности ТОС које износе 9,38%. Након тога, проценат минерализације нагло расте и такав тренд је уочљив током преосталог трајања анодне оксидације. Висока вредност ефикасности оксидације и смањене вредности минерализације у првим часовима електролизе ВРА, указује да се ВРА поступно оксидује у друга органска једињења мање молекулске масе, пре него што се у потпуности оксидује до CO₂ и H₂O. Након електролизе ВРА на SS/SnO₂-MWCNT електроди око 84% ВРА је потпуно минерализовано након 5 h третмана при густини струје од 15 mA cm⁻².



Слика 26. Ефикасност минерализације 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 ($\text{pH } 4$) при густини струје од 15 mA cm^{-2} , током 300 минута анодне оксидације (128).

У оквиру свеобухватне анализе анодне оксидације на $\text{SS/SnO}_2\text{-MWCNT}$ електроди, извршен је прорачун енергетске ефикасности процеса, као кључног параметра за оцену његове економичности и исплативости. Израчуната EE_0 за анодну оксидацију показује да пораст густине струје доводи до благог пада потрошње енергије са $9,40 \text{ kWh m}^{-3}$ на $9,38 \text{ kWh m}^{-3}$ при густини струје од $2,5 \text{ mA cm}^{-2}$ и 5 mA cm^{-2} . Међутим, ако посматрамо анодну оксидацију при већим густинама струје од 10 mA cm^{-2} , 15 mA cm^{-2} и 20 mA cm^{-2} може се запазити пад вредности EE_0 у односу на примењене ниже густине струје које износе $7,20 \text{ kWh m}^{-3}$, $7,00 \text{ kWh m}^{-3}$ и $6,90 \text{ kWh m}^{-3}$, према редоследу навођења. Ово показује да је анодна оксидације енергетски и економски исплативија при густинама струје већим од 10 mA cm^{-2} . Такође, може се закључити при већим густинама струјама од 10 mA cm^{-2} вредности се веома мало разликују и да деградација ВРА није даље контролисана густином струје. Ако упоредимо представљени електрохемијски систем са другим напредним технологијама за уклањање ВРА, као нпр. студије Говиндарајна (*Govindaraj*) и сарадника (104) који су користили графитне електроде и трошили приближно од $18,24 \text{ kWh m}^{-3}$ до $39,36 \text{ kWh m}^{-3}$ и Дианатија (*Dianati*) и сарадника (187) који су за разградњу $10\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$ ВРА применом фотокаталитичке технологије трошили између $23,06$ и $99,96 \text{ kWh m}^{-3}$, може се закључити да је анодна оксидација са $\text{SS/SnO}_2\text{-MWCNT}$ електродом ефикаснија у погледу оперативних трошкова деградације ВРА на основу потрошње енергије.

5.3.2 Оксидација бисфенола А помоћу електро-Фентоновог процеса

Оксидација ВРА спроведена је коришћењем четвртог типа електро-Фентоновог процеса, који подразумева спољашње додавање водоник-пероксида и јона гвожђа(II). Овај приступ је оправдан будући да на катоди од нерђајућег челика не долази до значајног стварања водоник-пероксида, због чега је коришћење овог типа процеса погодно за обезбеђивање неопходне концентрације реагенса у систему.

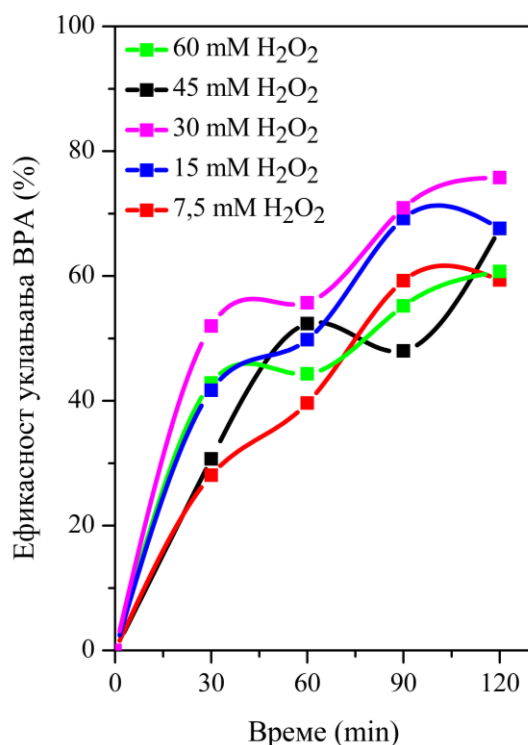
Како би се пронашли оптимални услови за деградације ВРА електро-Фентоновим процесом и постигла максимална ефикасност третмана, испитивани су следећи параметри:

1. утицај почетне концентрације водоник-пероксида,
2. утицај почетне концентрације јона гвожђа(II),
3. утицај дужине трајања третмана,
4. утицај густине примењене струје.

5.3.2.1 Утицај почетне концентрације H_2O_2 на ефикасност деградације бисфенола А електро-Фентоновим процесом

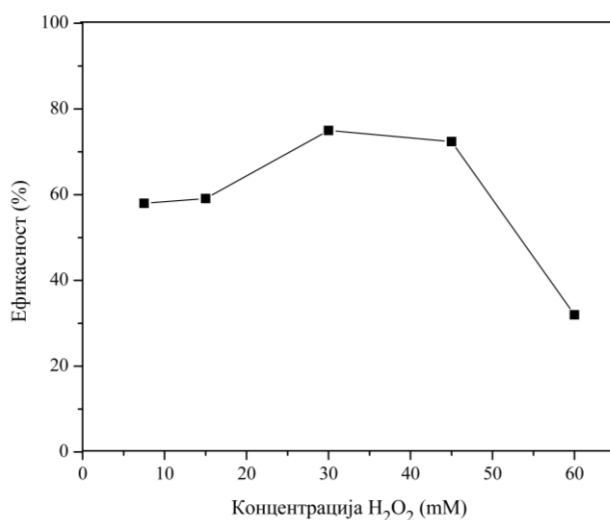
Концентрација H_2O_2 представља један од кључних параметара који утичу на ефикасност електро-Фентонове реакције, с обзиром на то да директно одређује максималну теоријску количину генерисаних $\bullet OH$. У циљу испитивања утицаја почетне концентрације водоник-пероксида на ефикасност деградације бисфенола А, спроведена је серија експеримената у којима је током 120 минута електро-Фентоновог процеса праћено уклањање 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 (pH 4) при густини струје од 15 mA cm^{-2} .

На слици 27, приказан је утицај различитих концентрација водоник-пероксида (7,5 mM, 15 mM, 30 mM, 45 mM, 60 mM) на ефикасност деградације. Уочен је тренд повећања ефикасности са 58% на 75%, при повећању концентрације H_2O_2 са 7,5 mM на 30 mM. Према литературним подацима (188), очекивано је да са повећањем концентрације H_2O_2 долази до пораста укупне ефикасности процеса, што се може приписати интензивнијем стварању $\bullet OH$ у Фентоновој реакцији (једначина 9).



Слика 27. Ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 ($\text{pH } 4$) у зависности од почетне концентрације H_2O_2 при густини струје од 15 mA cm^{-2} , током 120 минута електро-Фентоновог процеса (189).

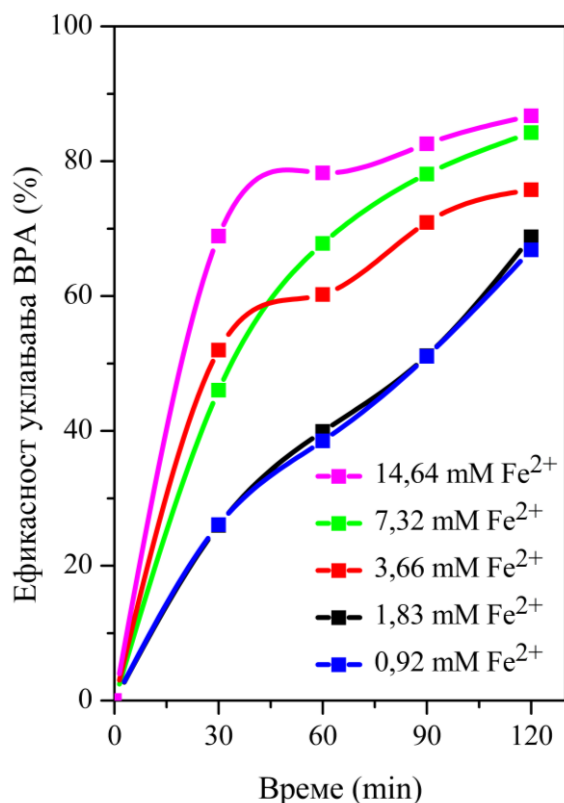
Међутим, када је концентрација H_2O_2 достигла 60 mM , ефикасност уклањања је пала на 32% (слика 28). Овај пад се може објаснити прекомерним присуством H_2O_2 , који смањује ефикасност уклањања због реакције H_2O_2 са насталим $\bullet\text{OH}$ (једначина 47) или због њихове рекомбинације (једначина 48).



Слика 28. Ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 ($\text{pH } 4$) у зависности од концентрације H_2O_2 , при густини струје од 15 mA cm^{-2} током електро-Фентоновог процеса (189).

5.3.2.2 Утицај почетне концентрације јона гвожђа(II) на ефикасност деградације бисфенола А електро-Фентоновим процесом

Поред почетне концентрације H_2O_2 , други значајан фактор који утиче на ефикасност електро-Фентоновог процеса је почетна концентрација Fe^{2+} у електролиту. Да би се испитао њихов утицај на деградацију ВРА, изведена је серија експеримената у којима је током 120 минута електро-Фентоновог процеса праћено уклањање 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 (pH 4) при густини струје од 15 mA cm^{-2} , уз различите почетне концентрације Fe^{2+} у опсегу од $0,92 \text{ mM}$ до $14,64 \text{ mM}$. Као што се може видети на слици 29, током двочасовног третмана, повећање концентрације Fe^{2+} доводи до повећања ефикасности уклањања бисфенола А.



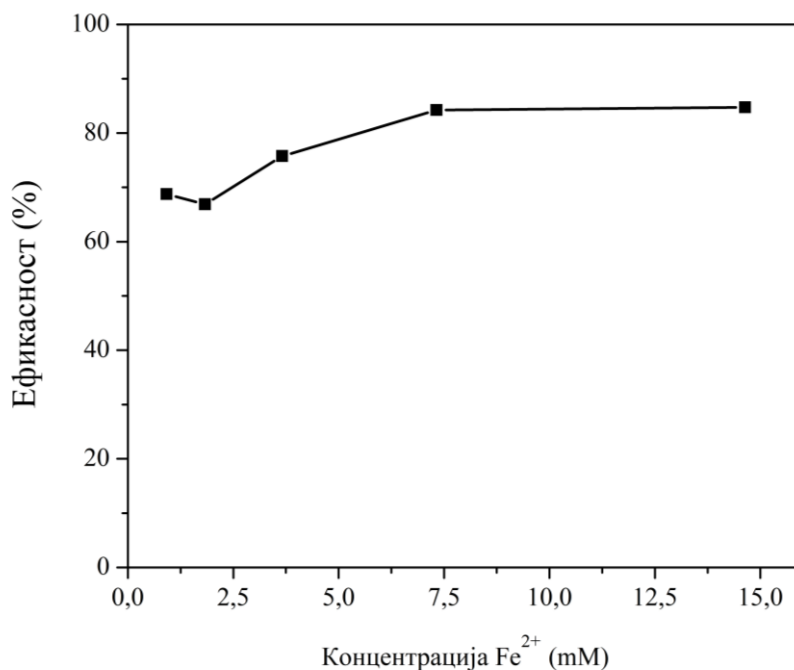
Слика 29. Ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 (pH 4) у зависности од почетне концентрације Fe^{2+} при густини струје од 15 mA cm^{-2} , током 120 минута електро-Фентоновог процеса (189).

Овакав утицај остаје релативно устаљен при ниским концентрацијама. Међутим, у првих 30 минута третмана, у којем је концентрација јона Fe^{2+} $3,66 \text{ mM}$ дошло је ефикаснијег смањења концентрације ВРА у поређењу са третманом у којем је концентрација јона Fe^{2+} износила $7,32 \text{ mM}$ (овакав тренд није примећен за концентрацију Fe^{2+} од $14,66 \text{ mM}$). Ова појава се може објаснити чињеницом да се део Fe^{2+} троши у реакцији приказаној једначином 49, што последично смањује доступност ОН радикала.



С друге стране, при већој концентрацији, ово ограничење је превазиђено јер постоји довољно Fe^{2+} који учествују и у Фентоновом процесу и у реакцији приказаној једначином 49.

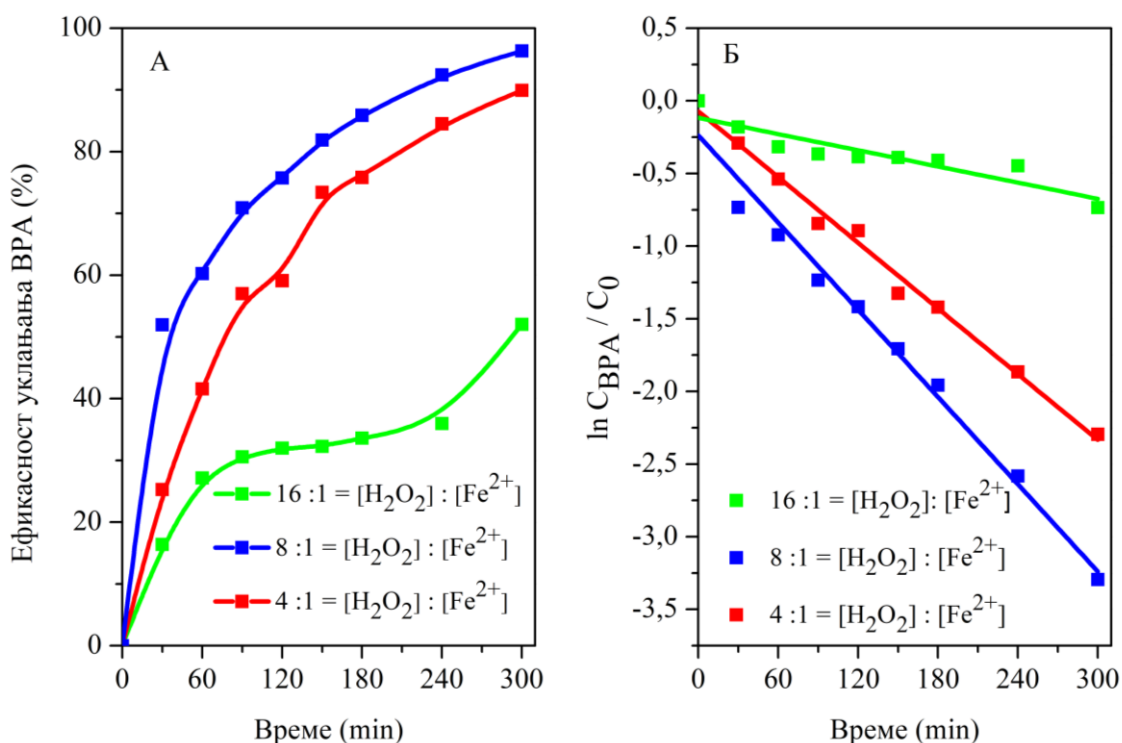
Иако су ефикасности деградације веће при концентрацијама Fe^{2+} 7,32 mM и 14,64 mM (слика 30), као оптимална концентрација Fe^{2+} на крају је ипак изабрана 3,66 mM јер при вишим концентрацијама Fe^{2+} долази до издвајања муља, који захтева додатни третман и самим тим чини процес електро-Фентона неекономичним и ризичним за животну средину (120).



Слика 30. Ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 (pH 4,0) у зависности од концентрације Fe^{2+} , при густини струје од 15 mA cm^{-2} током електро-Фентоновог процеса (189).

5.3.2.3 Утицај моларног односа H_2O_2 и Fe^{2+} на ефикасност деградације бисфенола А електро-Фентоновим процесом

Након испитивања утицаја различитих почетних концентрација водоник-пероксида и јона гвожђа(II) на ефикасност деградације ВРА у електро-Фентоновом процесу, спроведена је анализа оптималног моларног односа $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$. У ту сврху, тестирани су различити моларни односи (4:1, 8:1, 16:1) и испитан је њихов утицај на ефикасност разлагања овог једињења (слика 29). Као резултат, утврђено је да највећу ефикасност постиже моларни однос 8:1, при чему су оптималне концентрације водоник-пероксида и јона гвожђа(II) износиле 30 mM и 3,66 mM, према редоследу навођења. Експерименти су изведени у раствору који је садржао 30 mg L^{-1} ВРА, уз густину струје од 15 mA cm^{-2} , у присуству $0,1 \text{ M}$ Na_2SO_4 (pH 4) као основног електролита.



Слика 31. А) Утицај моларног односа H_2O_2 и Fe^{2+} на ефикасност уклањања ВРА током 300 минута; Б) Криве изведене из кинетичке анализе (189).

Као што се може видети на слици 31А највећа ефикасност деградације ВРА у току 5 часова електро-Фентоновог процеса је постигнута при моларном односу H_2O_2 и Fe^{2+} од 8:1, и износи 96,29%. При осталим испитиваним моларним односима, као што су 4:1 и 16:1, ефикасност деградације ВРА износи 89,92% и 52,05%, према редоследу навођења.

На слици 31Б и у табели 9 приказана је кинетичка анализа деградације ВРА електро-Фентоновим процесом. Она представља додатну потврду да је моларни однос $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Fe}^{2+}] = 8:1$ најоптимални за деградацију ВРА са константом брзине која износи $0,010 \text{ min}^{-1}$ у поређењу са другим испитиваним односима 4:1 и 16:1 ($0,007 \text{ min}^{-1}$ и $0,0018 \text{ min}^{-1}$)

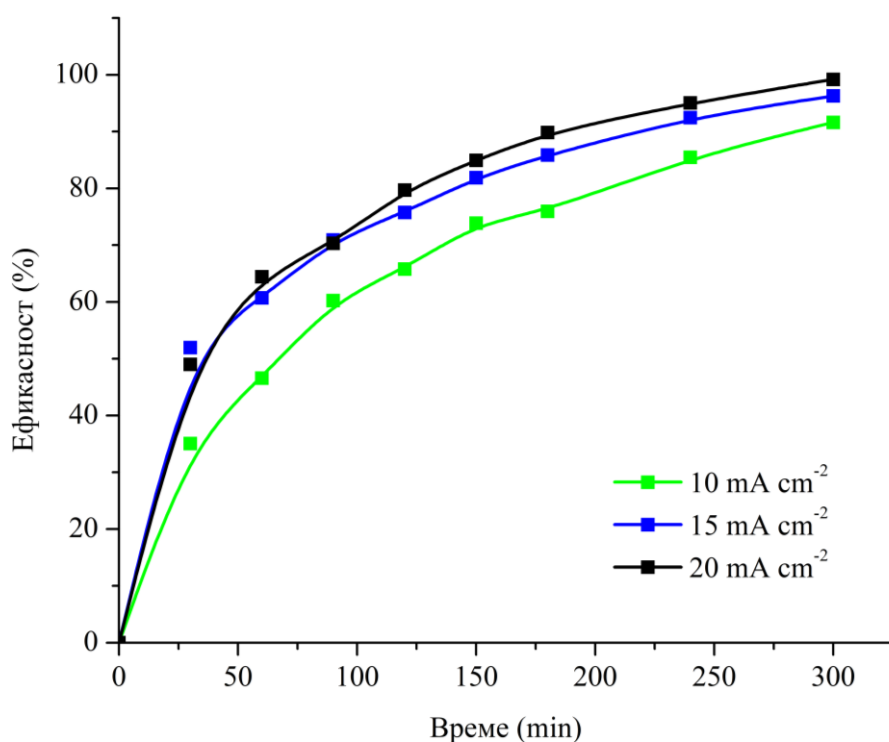
Табела 9. Вредности константе брзине (k) у зависности од моларног односа H_2O_2 и Fe^{2+} .

$[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Fe}^{2+}]$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$
4:1	0,007
8:1	0,010
16:1	0,0018

5.3.2.4 Утицај дужине трајања третмана и утицај примењене густине струје на ефикасност деградације бисфенола А електро-Фентоновим процесом

Утицај трајања електро-Фентоновог процеса на степен ефикасности деградације и проценат минерализације ВРА испитиван је током 5 часова. Испитивања су спроведена при почетној концентрацији ВРА од 30 mg L^{-1} , у $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ као основном електролиту, при рН 4, уз оптимални моларни однос $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ од 8:1. Поред тога, применом различитих густина струје (10 mA cm^{-2} , 15 mA cm^{-2} и 20 mA cm^{-2}) и прорачуном енергетске ефикасности процеса, одређена је оптимална густина струје за спровођење оксидације ВРА на SS/SnO₂-MWCNT аноди.

График зависности концентрације ВРА и времена третмана приказан на слици 32 открива тренд пораста ефикасности уклањања ВРА у зависности од примењене густине струје током електро-Фентоновог процеса. Значајан пораст ефикасности се примећује у првих 60 минута процеса оксидације, да би се у периоду од 60 минута до 300 минута уочио сличан тернд раста ефикасности деградације ВРА. Ове промене се могу објаснити доприносом Фентоновог процеса и електрохемијске оксидације.

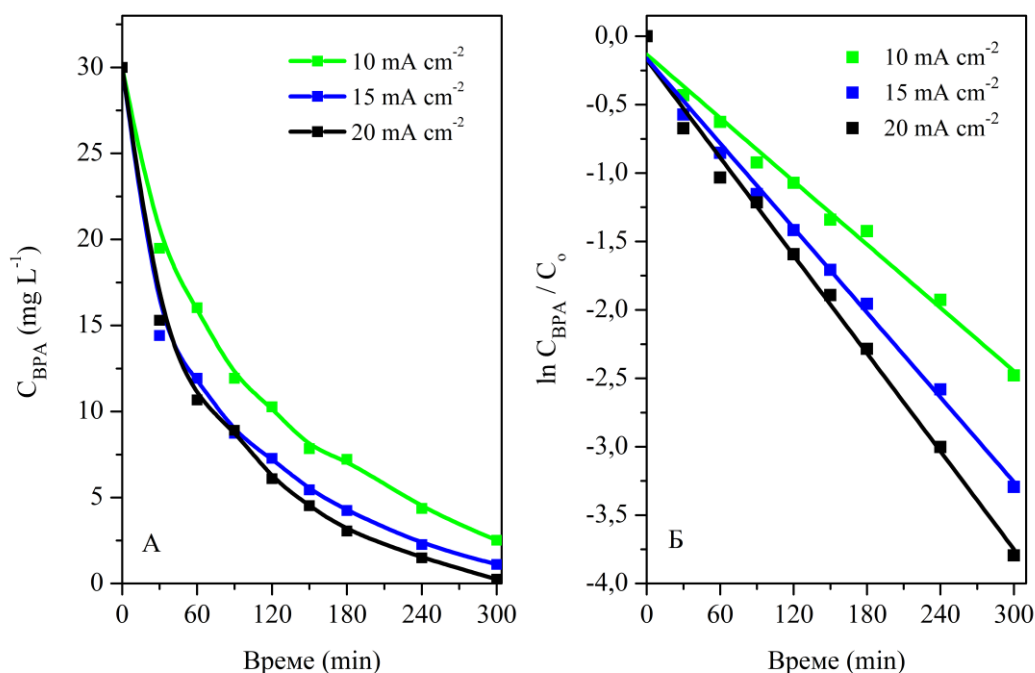


Слика 32. Ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 (рН 4,0) током 300 минута електро-Фентоновог процеса при различитим густинама струје, однос $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Fe}^{2+}] = 8 : 1$ (189).

Поређење ефикасности деградације ВРА при различитим струјама (слика 32), показује да са повећањем густине струје са 15 mA cm^{-2} на 20 mA cm^{-2} , разлика између ефикасности деградације је занемарљива и износи 96,29% и 99,17%, према редоследу навођења. Ипак, густина струје игра кључну улогу у повећању производње $\bullet\text{OH}$ тако што утиче на брзину анодних и катодних реакција у електро-Фентоновом процесу. Да би се истражио овај утицај, праћено је смањење концентрације ВРА у електролиту при различитим вредностима густине струје. Анализа резултата приказаних на слици 32 указује да са повећањем густине струје опада концентрација ВРА у електролиту током електро-Фентоновог процеса. Ово запажање се може објаснити доприносом два процеса на површини електроде. Прво, повећање густине

струје појачава електрогенерисање $\bullet\text{OH}$ на површини аноде, чиме се интензивира деградација ВРА. Друго, повећање густине електричне струје са 10 mA cm^{-2} на 20 mA cm^{-2} олакшава регенерацију Fe^{2+} на катоди према једначини 31 подстичући производњу $\bullet\text{OH}$ унутар раствора путем Фентонове ланчане реакције. Поред $\bullet\text{OH}$ генерисаног на аноди, овај процес такође доприноси смањењу концентрације ВРА.

Кинетички модел процеса уклањања ВРА је процењен према експериментално добијеним профилима деградације (слика 33А). Линеарни односи $\ln c_t/c_0$ и времена трајања процеса (слика 33Б) сугеришу да деградација ВРА електро-Фентоновим процесом прати кинетику псеудо-првог реда са коефицијентом корелације од 0,99, за све примењене густине струје. Израчунате вредности нагиба које одговарају привидној константи кинетичке брзине (k) су приказани у табели 9.

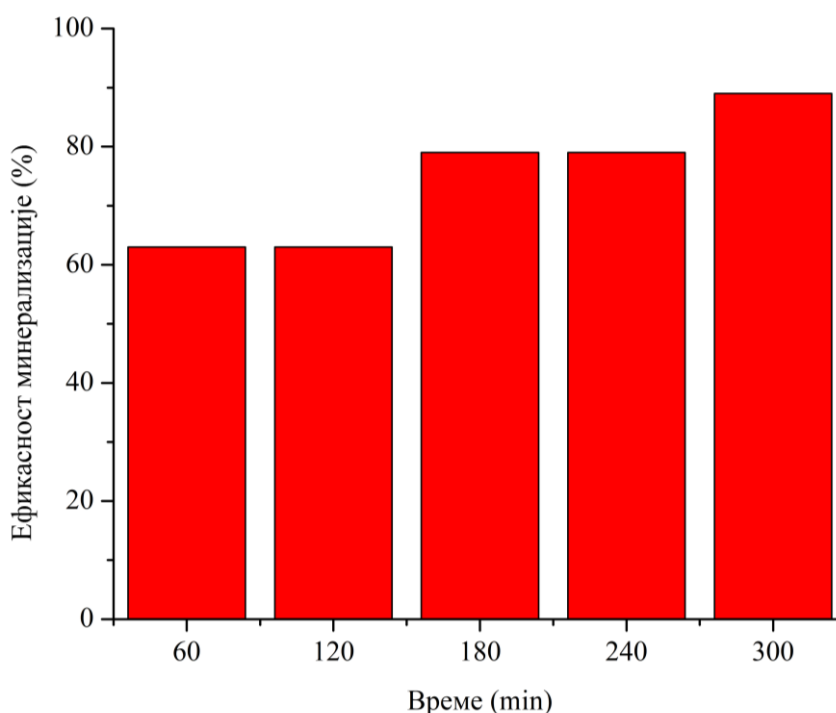


Слика 33. Криве изведене из кинетичке анализе података за уклањање 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (pH 4) током 300 минута електро-Фентоновог процеса при различитим густинама струје, однос $[\text{H}_2\text{O}_2] : [\text{Fe}^{2+}] = 8 : 1$ (189).

Константа брзине је добро усклађена са вредностима у литератури (190,191), док се мале варијације могу приписати разлици у експерименталним условима као што је разликама у концентрацији ВРА и типу електроде, што утиче на ефикасност електро-Фентон процеса. Сличне вредности константе брзине добијене су и за анодну оксидацију ВРА (табела 9) где је доказано да повећање густине струје првенствено утиче на стварање OH радикала на површини аноде, а не унутар раствора. С друге стране, повећање k је само маргинално мало, вероватно због стварања H_2O_2 током електро-Фентоновог процеса. Повећање густине струје убрзава производњу H_2O_2 , као што је илустровано једначином 48. Кроз овај механизам, формирање H_2O_2 доводи до стварања минималне количине хидроксил радикала на површини аноде, захваљујући чињеници да се H_2O_2 понаша као хватач $\bullet\text{OH}$. Ово је у складу са ранијим истраживањима других аутора (192).

При густини струје од 15 mA cm^{-2} , ефикасност минерализације ВРА (слика 34), мерена у смислу уклањања ТОС достиже приближно 63% у првих 120 минута електролизе.

Затим се постепено повећава на 79% и 89% у 240 и 300 минути, према редоследу набрајања. Нагло повећање ефикасности минерализације у прва два сата сугерише да се ВРА претежно претвара у CO_2 и H_2O , са мањим уделом оксидованих производа деградације ВРА, за разлику од анодне оксидације. Ово наглашава значајан утицај Фентоновог процеса током почетних сати третмана.



Слика 34. Ефикасност минерализације 30 mg L^{-1} ВРА током електро-Фентоновог процеса, при густини струје од 15 mA cm^{-2} и концентрацији Фентоновог реагенса ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 30 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 3,66 \text{ mM}$) (189)

EE_0 за електро-Фентонов процес износи $6,12 \text{ kWh m}^{-3}$ при густини струје 15 mA cm^{-2} и $7,44 \text{ kWh m}^{-3}$ на 20 mA cm^{-2} . Према наведеним резултатима и литературним запажањима (193) може се претпоставити да повећање густине струје убрзава споредне реакције, као што је стварање O_2 , што резултира већим вредностима потрошње енергије. Из тог разлога је за истраживања одабран електро-Фентон са густином струје од 15 mA cm^{-2} .

Поређењем постигнуте ефикасност деградације ВРА применом електро-Фентоновог процеса, у којем је $\text{SS/SnO}_2\text{-MWCNT}$ анода, са резултатима добијеним у сличним електро-Фентон системима у којима су коришћене различите врсте анода (табела 10), могу се извући следећи закључци. Постигнута ефикасност од 99,17% упоредива је са резултатима добијеним у истраживањима у којима је као анода коришћена BDD електрода. Иако је слична ефикасност деградација ВРА на BDD аноди остварена у краћем временском интервалу, ова електрода захтева знатно већу густину струје и већу површину како би постигла високу ефикасност, што доводи до већих оперативних трошкова и компликованије примене у реалним условима. Насупрот томе, $\text{SS/SnO}_2\text{-MWCNT}$ електрода постиже исту ефикасност уз ниже енергетске захтеве, што је чини економичнијом и практичнијом алтернативом (194). С друге стране, анализирани подаци за остале анодне материјале указују на то да је постигнута нижа ефикасност у односу на $\text{SS/SnO}_2\text{-MWCNT}$ електроду. Наиме, ефикасност деградације ВРА код графитних плочица износила је 85,7%, док је код $\text{Ti/IrO}_2\text{-RuO}_2$ електроде износила 93%. Ови резултати додатно потврђују конкурентност и потенцијал $\text{SS/SnO}_2\text{-MWCNT}$ електроде као економичне и ефикасне опције за третман ВРА (189,194–197).

Табела 7. Поређење ефикасности деградације ВРА електро-Фентоновим процесом на различитим електродама при сличним условима.

Електрода		Површина електрода анода-катода (cm ²)	Електрохемијски услови	Време електро-Фентоновог процеса (min)	Ефикасност уклањања ВРА (%)	Референца
Анода	Катода					
Ti/IrO ₂ -RuO ₂	GDE	4-12	C ₀ (BPA) = 20 mg L ⁻¹ , j = 6 mA cm ⁻² , y 0,05 M Na ₂ SO ₄ , pH = 3	90	93,00	(196)
BDD	GDE	3-3	C ₀ (BPA) = 50 mg L ⁻¹ , j = 33,3 mA cm ⁻² , y 0,05 M Na ₂ SO ₄ , pH = 7	50	99,00	(194)
Графитне плочице	mGIC@Ni-F	12-12	C ₀ (BPA) = 10 mg L ⁻¹ , j = 10 mA cm ⁻² , y 0,05 M Na ₂ SO ₄ , pH = 7	60	85,70	(195)
Ti	Fe@Fe ₂ O ₃ /ECF	16-16	C ₀ (BPA) = 20 mg L ⁻¹ , j = 10 mA cm ⁻² , y 0,1 M Na ₂ SO ₄ , pH = 3	60	85,80	(197)
SS/SnO ₂ -MWCNT	SS	2-2	C ₀ (BPA) = 30 mg L ⁻¹ , j = 20 mA cm ⁻² , y 0,1 M Na ₂ SO ₄ , pH = 4	300	99,17	(189)

5.3.3 Упоредна анализа анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса током деградације бисфенола А

Упоредна анализа ефикасности деградације ВРА Фентоновим процесом ([H₂O₂] = 30 mM, [Fe²⁺] = 3,66 mM), електро-Фентоновим процесом спроведеним под истим условима екстерно додатог Фентоновог реагенса ([H₂O₂] = 30 mM, [Fe²⁺] = 3,66 mM, 15 mA cm⁻²) и анодном оксидацијом (15 mA cm⁻²), показала је следеће резултате. Након 60 минута третмана (табела 11), ефикасност уклањања ВРА електро-Фентоновим процесом износи 60,7%, док је за Фентонов процес 39,7%, а за анодну оксидацију 31,7%. Ови резултати указују на значајнији допринос Фентоновог процеса у односу на анодну оксидацију у почетним фазама електро-Фентоновог третмана. Међутим, са продужењем времена реакције, улога Фентоновог процеса се смањује, док анодна оксидација постаје доминантна у разградњи током трајања електро-Фентоновог процеса. Након 240 минута електро-Фентоновог процеса постигнута је ефикасност уклањања ВРА од 92,44%, што је приближно ефикасности анодне оксидације од 92,95%, али остварено тек након 300 минута третмана. Ови резултати указују

на већу брзину разградње ВРА у електро-Фентоновом процесу у односу на анодну оксидацију, посебно у почетним фазама третмана.

Табела 8. Резултати ефикасности деградације ВРА напредним оксидационим техникама.

Ефикасност уклањања ВРА (%)			
Време деградације (min)	Анодна оксидација	Фентонов процес	Електро-Фентонов процес
60	31,69	39,71	60,70
120	48,07	36,69	75,75
180	68,24	46,28	85,87
240	87,37	47,72	92,44
300	92,96	48,10	96,29

У циљу детаљније анализе анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса, као електрохемијски унапређених оксидационих процеса примењених у овој докторској дисертацији за деградацију бисфенола А, поред њихове ефикасности, неопходно је извршити поређење и са аспекта енергетске ефикасности, као и степена минерализације који се постиже применом ових третмана. Анализа наведених параметара омогућава боље разумевање предности и ограничења сваке методе, чиме се доприноси оптимизацији услова процеса и избору ефикаснијег модела за уклањање ВРА из водених средина.

Тумачење резултата приказаних у табели 11 указује на значајну предност електро-Фентоновог процеса у односу на анодну оксидацију приликом третмана ВРА. У свим временским интервалима, електро-Фентонов процес постиже већу ефикасност разлагања ВРА у поређењу са анодном оксидацијом. Већ након 120 минута, степен деградације ВРА износи 75,75%, док је код анодне оксидације та вредност значајно нижа, свега 48,07%. Након 240 минута, ефикасност електро-Фентоновог процеса достиже 92,44%, што је готово једнако ефикасности анодне оксидације након 300 минута (92,96%). Ови резултати показују да примена електро-Фентоновог процеса омогућава бржу деградацију ВРА, што потенцијално скраћује време третмана и побољшава укупну ефикасност процеса.

Табела 9. Поређење ефикасности деградације, степена минерализације и енергетске ефикасности електро-Фентоновог процеса и анодне оксидације у разградњи бисфенола А.

	Ефикасност* (%)				Енергетска ефикасност (kVh m ⁻³)		Минерализација* (%)			
	120 min	180 min	240 min	300 min	15 mA cm ⁻²	20 mA cm ⁻²	120 min	180 min	240 min	300 min
Електро-Фентонов процес	75,75	85,87	92,44	96,29	6,12	7,44	63,00	79,00	79,00	89,00
Анодна оксидација	48,07	68,24	87,37	92,96	7,00	6,90	9,38	41,20	66,20	84,00

*При густини струје 15 mA cm⁻²

Поред високе ефикасности уклањања ВРА, електро-Фентонов процес показује предност и у погледу степена минерализације (табела 12). Након 120 минута реакције, степен минерализације за електро-Фентонов процес износи 63%, док је код анодне оксидације значајно нижи и износи свега 9,38%. Са продужетком времена третмана, ова разлика остаје значајна након 240 минута, електро-Фентонов процес постиже 79% минерализације, док анодна оксидација достиже 66,2%. Добијени подаци указују да електро-Фентонов процес не само да омогућава разградњу ВРА, већ доводи до потпуније минерализације у неорганске производе, смањујући ризик од формирања потенцијално токсичних интермедијера.

Осим тога, енергетска ефикасност електро-Фентоновог процеса варира у зависности од густине струје (табела 12). При 15 mA cm^{-2} , потрошња енергије износи $6,12 \text{ kWh m}^{-3}$, што је мање у односу на анодну оксидацију ($7,00 \text{ kWh m}^{-3}$). Анализом представљених упорених резултата при истим условима закључује се да електро-Фентонов процес има бољу енергетску искоришћеност у односу на анодну оксидацију. Са повећањем густине струје на 20 mA cm^{-2} потрошња енергије у електро-Фентоновом процесу расте на $7,44 \text{ kWh m}^{-3}$, што је нешто више у односу на анодну оксидацију ($6,90 \text{ kWh m}^{-3}$), али је та разлика оправдана значајно већом ефикасношћу и минерализацијом које овај процес постиже.

С обзиром на све наведене податке, може се закључити да би електро-Фентонов процес могао да се скрати на три сата, јер би се у том временском периоду постигли задовољавајући резултати (табела 12) у погледу ефикасности (85,87%) и степена минерализације (79%). Осим тога, смањење трајања процеса допринело би додатном унапређењу енергетске ефикасности, смањујући укупну потрошњу енергије, а да се при томе не изгуби значајан део ефективности третмана. Ово би електро-Фентонов процес учинило још применљивијим у третману отпадних вода, посебно у условима где је важно оптимизовати трошкове и потрошњу енергије. Примена електро-Фентоновог процеса у комбинацији са новосинтетисаном SS/SnO₂-MWCNT електродом, уз даља истраживања усмерена ка додатној оптимизацији радних услова, има висок потенцијал за развој третмана који би имао широку примену у процесу ремедијације отпадних вода загађених бисфенолом А.

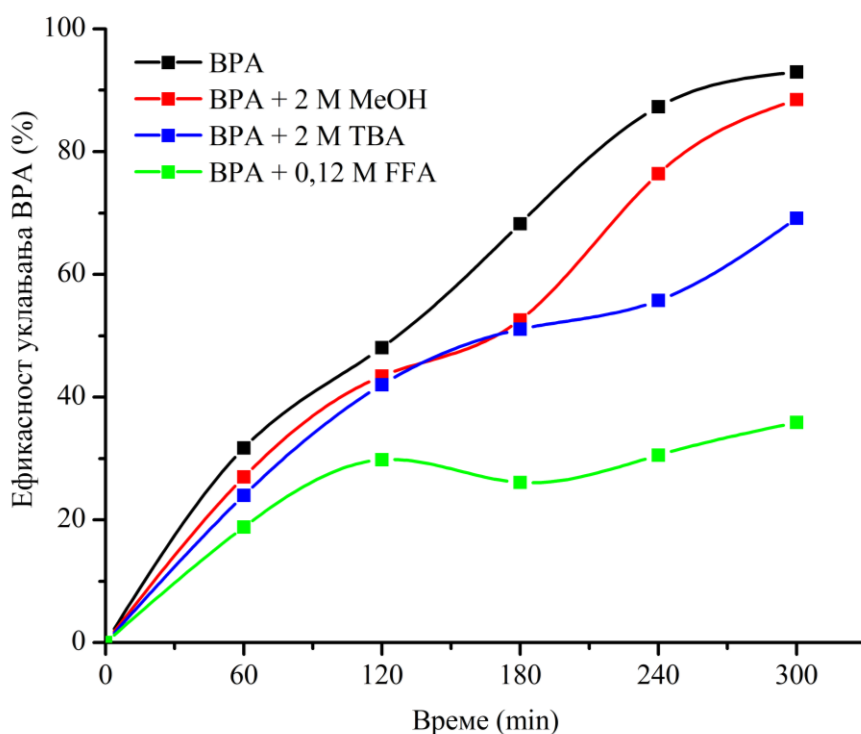
5.4 Идентификација реактивних кисеоничних врста насталих током деградације бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима

С обзиром на то да су AOPs методе засноване на дејству реактивних кисеоничних врста, као што су врста $\bullet\text{OH}$, $\text{SO}_4^{\bullet-}$, $\text{Cl}\bullet$, O_3 , $\text{O}_2^{\bullet-}$, HO_2^{\bullet} , $^1\text{O}_2$ (198,199), било је неопходно идентификовати специфичне ROS који током анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса утичу на деградацију ВРА. У ту сврху, разне методе детекције ROS су у широкој употреби, при чему се метод "захвата слободних радикала" показао као један од најчешће примењиваних. Ова метода се заснива на употреби хемијских једињења познатих као "хватачи", која селективно реагују са ROS, чиме инхибирају њихову реакцију са загађујућим супстанцама. Користећи ову методу, могу се идентификовати различите реактивне врсте током анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса, што је кључно за разумевање механизма деградације и оптимизацију ефикасности испитиваних процеса (200).

За идентификација ROS насталих током деградације коришћени су следеће супстанце:

- терц-бутанол (ТВА) ($k_{\bullet\text{OH}} = 7,6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) који је ефикасан и селективни „хватач“ $\bullet\text{OH}$,
- фурфрил алкохол (FFA) делује као „хватач“ $^1\text{O}_2$ и
- метанол (MeOH) са константама брзине реакције $k_{\text{SO}_4^{\bullet-}} = 7,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ и $k_{\bullet\text{OH}} = 1,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, функционише као „хватач“ и $\text{SO}_4^{\bullet-}$ и $\bullet\text{OH}$. Међутим, с обзиром на значајно вишу вредност k за реакцију са хидроксил радикалима, у поређењу са реакцијом са сулфатним радикалим, очигледно је да ће метанол првенствено инхибирати активност хидроксил радикала (158,200–204).

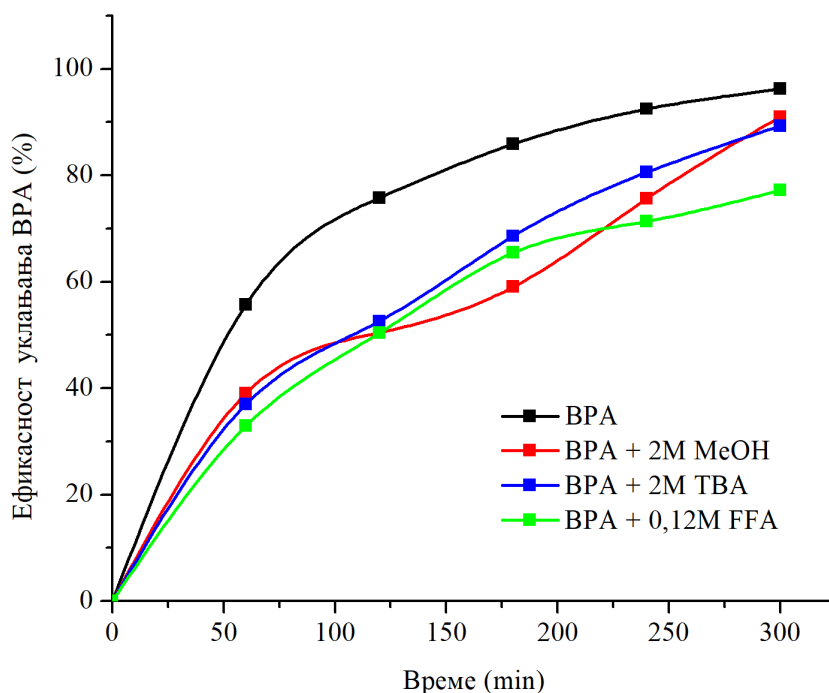
Након експеримената у којима су се користили наведени „хватачи“ слободних радикала (MeOH, ТВА и FFA) запажен је пад ефикасности анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса. На слици 35 може се јасно уочити да ефикасност деградације ВРА опада увођењем 2 М MeOH са 92,96% на 88,5%, а додатком 2 М ТВА са 92,96% на 69,15%, након 5 сати анодне оксидације. Инхибиторни ефекти ТВА су јачи од MeOH што се може објаснити различитим вредностима диелектричне константе коришћених једињења. Због веће диелектричне константе (ϵ_r), метанол ($\epsilon_r = 33,70$) има израженији хидрофилни карактер и реагује са $\bullet\text{OH}$ у раствору. Док се терц-бутанол ($\epsilon_r = 12,47$) као слабо хидрофилно једињење може се лако адсорбовати на површини електроде и хватати $\bullet\text{OH}$ који су површински везани, али и оне који су слободни у раствору. Сличан ефекат „хватача“ уочили су и други аутори проучавајући разградњу фенолних једињења, при чему су запазили да природа и својства коришћених „хватача“ значајно утичу на ток и ефикасност процеса анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса (205,206).



Слика 35. Утицај хватача радикала на ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 (pH 4) током 300 минута анодне оксидације, при густини струје од 15 mA cm^{-2} (189).

У поређењу са другим „хватачима“ коришћеним у овим истраживањима, најјачи инхибиторни ефекат показује фурфурил алкохол. Само 35,86% ВРА се могло уклонити након додатка FFA у систем, што је доказ учешћа синглетног кисеоника у анодној оксидацији ВРА. Током анодне оксидације, кисеоник се константно ствара на аноди, а затим се делимично раствара у електролиту. Редукцијом раствореног кисеоника на катоди (207) настаје синглетни кисеоник који учествује у оксидацији ВРА. Међутим, већи број студија (158,208–210), показао је да FFA може ступити у интеракцију и са другим ROS који се формирају у реакционом систему. Због реактивности FFA са $\bullet\text{OH}$ и претходно потврђеног формирања OH радикала у значајној количини током анодне оксидације, може се закључити да инхибиција хидроксил радикала доприноси FFA тесту заједно са синглетним кисеоником.

Када је реч о дејству ROS на ефикасност деградације бисфенола А током електро-Фентоновог процеса, доказано је да највећи утицај имају $\bullet\text{OH}$ и $^1\text{O}_2$ (слика 36).



Слика 36. Утицај хватача радикала на ефикасност уклањања 30 mg L^{-1} ВРА у $0,1 \text{ M}$ раствору Na_2SO_4 (pH 4) током 300 минута електро-Фентоновог процеса, при густини струје од 15 mA cm^{-2} (189).

Ефикасност уклањања бисфенола А (слика 36) је значајно смањена на 77%, када је дејство $^1\text{O}_2$ инхибирано додатком фурфурил-алкохола, што указује да синглетни кисеоник игра доминантну улогу у електро-Фентоновом процесу. Међутим, као што је случај и код анодне оксидације, треба напоменути да FFA испољава високу реактивност према $\bullet\text{OH}$, што доводи до закључка да је утицај синглетног кисеоника на ефикасност уклањања прецењен (201). Због ниског оксидационог потенцијала ($E_0(^1\text{O}_2/\bullet\text{O}_2^-) = 0,81 \text{ V}$) не може доћи до значајног смањења укупног органског угљеника (211,212). Штавише, слична ефикасност уклањања ВРА примећена је у присуству MeOH (89%) и TBA (90%) током електро-Фентон процеса. Ово сугерише да се улога $\text{SO}_4^{\bullet-}$ као реактивне врсте може занемарити. Идентификација интермедијера насталих током оксидације ВРА пружа додатне доказе који подржавају ову тврдњу, што је такође доказано и у одељку 5.5. који говор о механизму оксидације ВРА.

5.5 Идентификација интермедијера и предвиђање механизма оксидације бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима

Идентификација ВРА интермедијера у различитим фазама петосатног електро-Фентоновог процеса и анодне оксидације изведена је како би се потврдило присуство специфичних ROS и предвидео механизам деградације ВРА. GC/MS анализом је детектовано укупно девет интермедијера који су настали разградњом бисфенола А током различитих фаза електрохемијских унапређених оксидационих процеса (табела 13). Дериватизовани ВРА интермедијери су идентификовани и њихове структуре су предвиђање на основу добијених односа масе и наелектрисања (m/z), карактеристичних јонских спектра добијених GC/MS анализом и молекулских формула које је предложио софтвер - NIST библиотека. На основу ових налаза предложена су два главна реакциона пута деградације ВРА (слике 37 и 38).

Табела 10. ВРА интермедијери идентификовани током електро-Фентоновог процеса и анодне оксидације.

Назив	Молекулска формула	Ретенционо време (min)	m/z ⁶
Бензоева киселина	C ₇ H ₆ O ₂	11,10	122,12 (194,31)
4-изопропенилфенола	C ₉ H ₁₆ O	12,90	134,18 (206,36)
1,4-бензендиол (хидрохинон)	C ₆ H ₆ O ₂	13,45	110,04 (254,12)
4-хидроксиацетофенон	C ₈ H ₈ O ₂	14,42	136,15 (208,09)
4-хидроксибензоева киселина	C ₇ H ₆ O ₃	16,50	138,12 (282,11)
Бисфенол А	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	23,15	228,29 (372,66)
Производ 1: 4,4'-(пропан-2,2-диил)бис(бензен-1,2-диол)	C ₁₅ H ₁₆ O ₄	25,21	260,10 (549,02)
Производ 2: 2-(3,4-дихидроксифенил)-2-(4-фидроксифенил)пропанал	C ₁₅ H ₁₄ O ₄	25,16	258,27 (474,21)
Производ 3: 2-(3,4-дихидроксифенил)-2-(4-фидроксифенил)ацеталдехид	C ₁₄ H ₁₂ O ₄	24,33	244,07 (460,19)
Производ 4: 2-(4-хидрокси-3-оксоциклохексан-1,5-диен-1-ил)-2-(4-хидроксифенил)ацеталдехид	C ₁₄ H ₁₂ O ₄	24,05	244,07 (388,15)

Ако посматрамо реакциони пут приказан на слици 37 можемо закључити да су производи деградације ВРА једињења са једним прстеном која се даљом оксидацијом разграђују до алифатичних киселина и као финални производ дају угљен-диоксид и воду. Производи деградације ВРА са једним прстеном настали су преко феноксидног радикала. β -фрагментацијом феноксидног радикала настају фенокси и изопропенилфенол радикали, који даље дају хидрохинон, 4-изопропенилфенол, 4-хидроксиацетофенон, 4-хидроксибензоеву

⁶ m/z недериватизованих анализа и њихових триметилсилил етара/естара у Да.

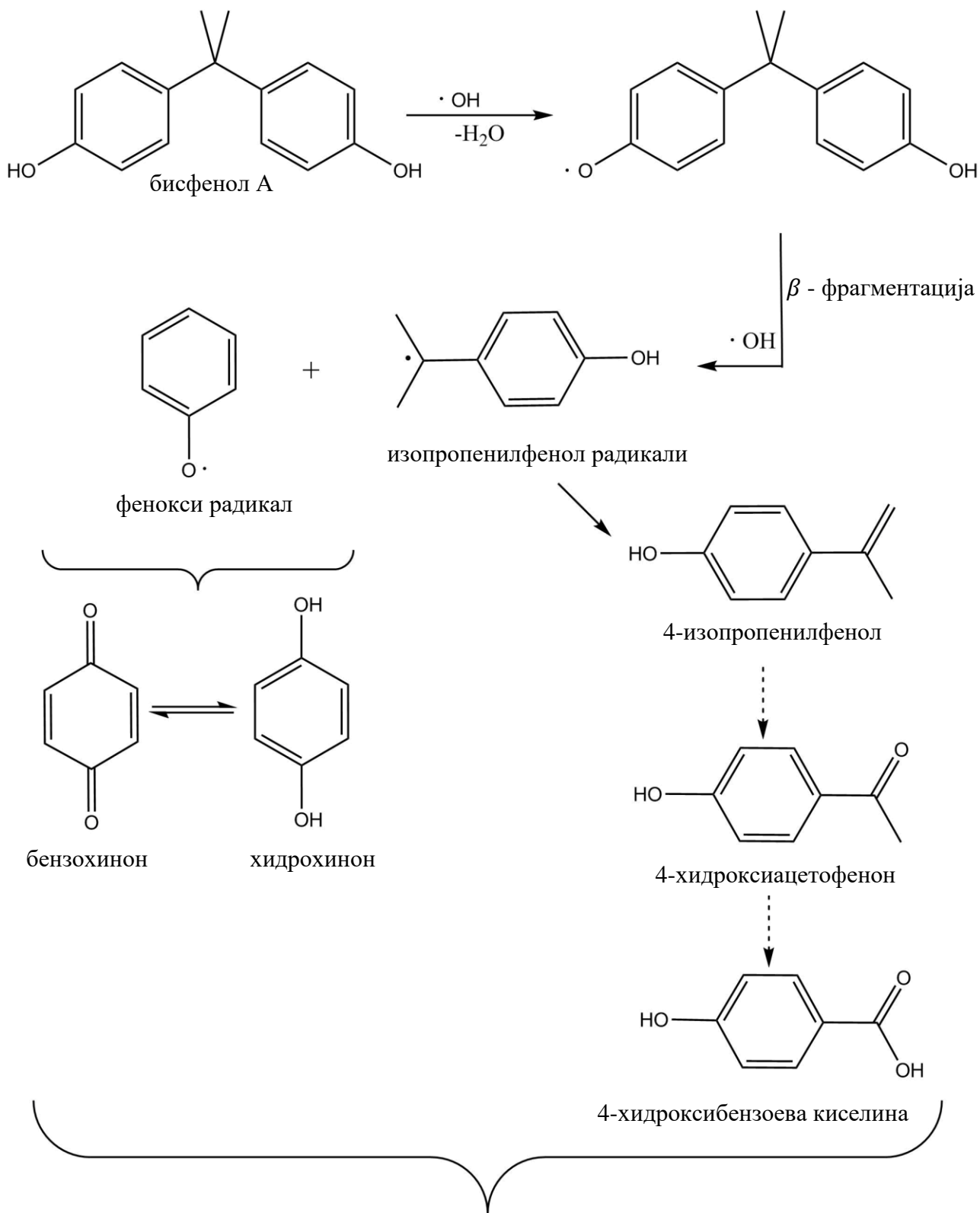
киселину и бензоєву киселину. У складу са представљеним резултатима, претходна истраживања разградње ВРА применом различитих напредних оксидационих процеса указују да напад •ОН радикала формира сличне производе разградње (172,179).

Током другог реакционог пута деградације ВРА представљеног на слици 38 у почетним часовима ЕАОРс може се приметити настанак ВРА интермедијера веће молекулске масе у односу на ВРА молекул. Дихидроксиловани дериват ВРА (производ 1), тежине 549 Да (идентификован као триметилсилил дериват - TMS етар) настао је током електрофилног напада •ОН радикала на ароматични прстеном ВРА молекула. Иако се •ОН радикали сматрају неселективним током реакције са другим молекулима, и у овом случају могу да реагују и са ароматичним прстеном и са алифатичним ланцем ВРА молекула, ипак постоји правилност током ових реакција. Хан (*Han*) и сарадници (213) су применом DFT (теорија функционала густине) прорачуна разјаснили путеве деградације ВРА молекула и предвидели интермедијере на основу региоселективних радикалских напада. Промена енталпије и слободне Гибсове енергије у реакцији ВРА молекула са •ОН радикалом, указује да до деградације бисфенола А долази преко напада •ОН радикала на ароматични прстен и при чему су орто и пара положаји ВРА фаворизовани. Раније студије разградње ВРА применом различитих напредних оксидационих процеса утврдиле су да •ОН радикали првенствено нападају ароматични прстен (214,215).

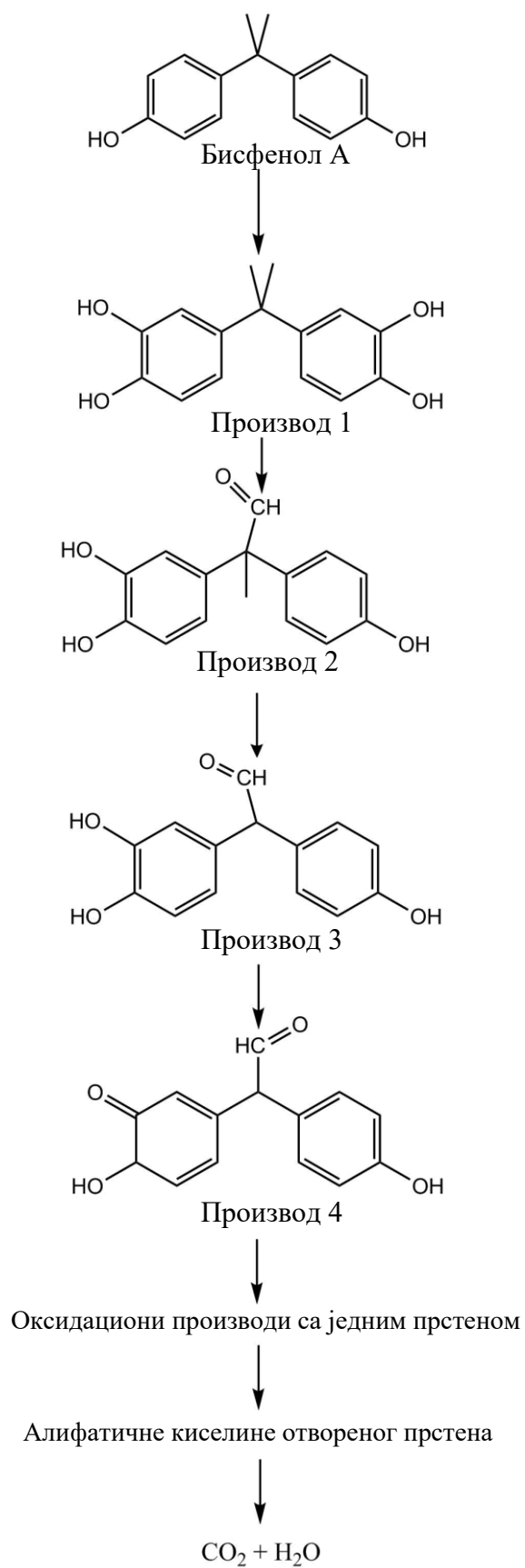
Даље реакције у овом реакционом путу укључују трансформацију дихидроксилованог ВРА у деривате катехола и хинона са молекулском тежином од 474, 460 и 387 Да (производи 2, 3 и 4) након чега следи паралелна реакција трансформације која укључује деметиловање у изопропил групи. У последњем часу ЕАОРс, ови главни молекули се не могу детектовати, што потврђује њихову потпуну деградацију у мање молекуле са једним прстеном попут 4-изопропенилфенола, бензоєве киселине, 4-хидроксибензоєве киселине, 4-хидроксиацетофенона и хидроксихинона, који се могу касније трансформисати у хинон (табела 14). Предложени пут за разградњу бисфенола А напредује ка производима са отвореним прстеном који се завршава потпуном минерализацијом ВРА молекула, што је у складу са резултатима презентованим у литератури (213–216).

Површински профили детектованих ВРА интермедијера у току електрохемијских унапређених оксидационих процеса приказани су на сликама 39 и 40 и потврђују други реакциони пут. Слика 39 илуструје да сви хидроксиловани ВРА производи достижу максималну концентрацију у првом сату ЕАОРс. Након тога, долази до значајаног пада њихове концентрације у другом сату ЕАОРс, а до петог сата већина производа не може да се детектује.

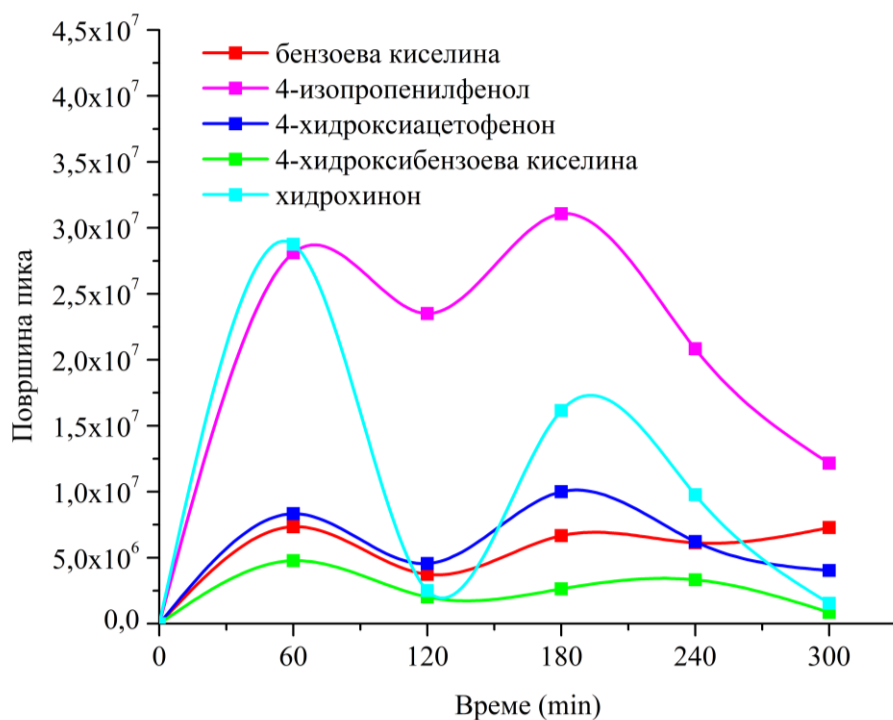
Паралелно, на слици 40 примећује се да се у току другог сата ЕАОРс повећавају површине пикова интермедијера ВРА са једним прстеном, што указује на то да ови интермедијери потичу од деградираних хидроксилованих ВРА производа. До краја третмана, приметно је смањење површина њихових пикова. Површински профили за хидрохинон и 4-хидроксипропенилфенол у првим часовима ЕАОРс (слика 39) сугеришу постојање још једног паралелног пута за разградњу ВРА. Овај реакциони пут је представљен на слици 38. Предвиђени реакциони путеви деградације су такође забележени као једни од главних путева за оксидацију ВРА различитим напредним оксидационим техникама које подразумевају дејство хидрокил радикала (153,213,216).



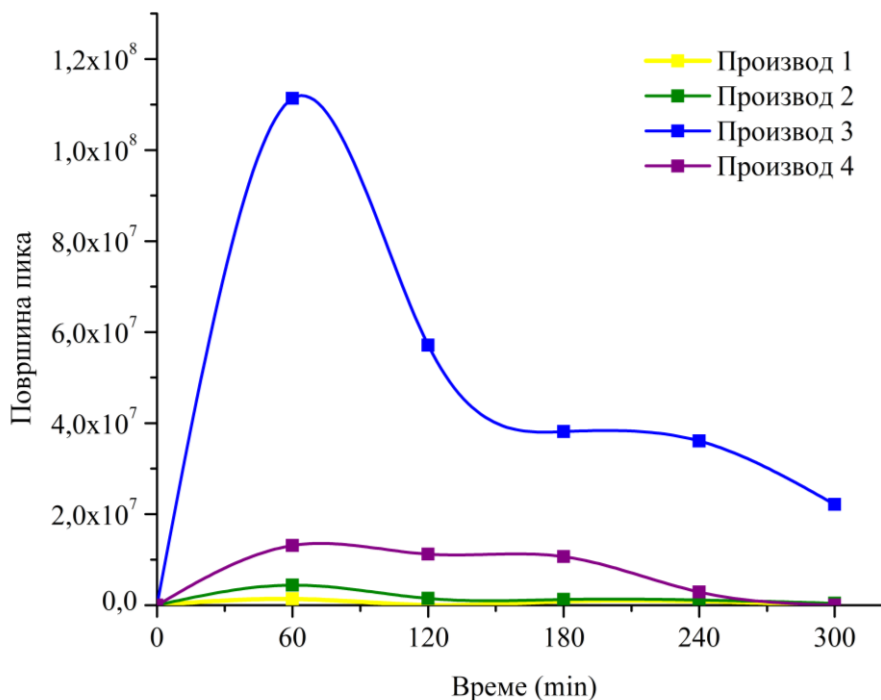
Слика 37. Реакциони пут 1 - Интермедијери настали током оксидације ВРА електрохемијским унапређеним оксидационим процесима.



Слика 38. Реакциони пут 2 - Интермеђијери формирану током оксидације ВРА електрохемијским унапређеним оксидационим процесима.



Слика 39. Промена површине пикова интермедијера насталих оксидацијом ВРА применом ЕАОРс.



Слика 40. Промена површине пикова интермедијера насталих оксидацијом ВРА применом ЕАОРс.

5.6 Процена токсичности производа насталих деградацијом бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима

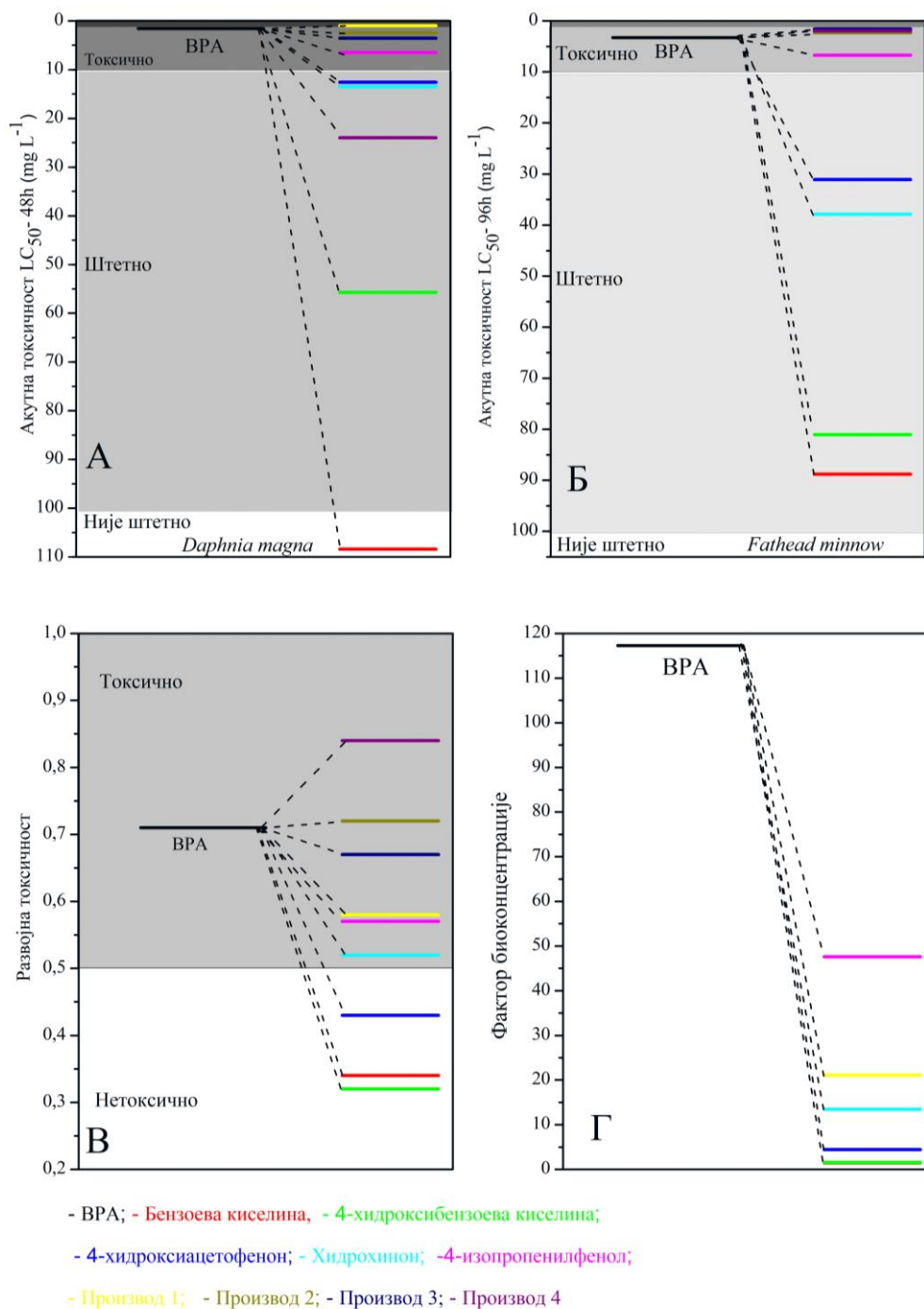
За праћење промена токсичности отпадних вода на бази сулфата пре и током електро-Фентон процеса и анодне оксидације, спроведене су анализе акутне токсичности, фактора биоконцентрације и развојне токсичности.

Акутна токсичност се мери коришћењем вредности LC50 (217), које представљају концентрацију испитиване хемикалије у води (mg L^{-1}) која доводи до 50% стопе смртности кленова (енгл. *Fathead minnow*, лат. *Pimephales promelas*) након 96 часова. Акутна токсичност ВРА и производа његове деградације тестирана је на дебелоглавим кленовима и на великим воденим бувама (лат. *Daphnia Magna*).

Фактор биоконцентрације представља однос концентрације загађујуће супстанце у рибама која је резултат апсорпције преко респираторне површине према оној у води у стабилном стању (218). Развојна токсичност одређује да ли загађујућа супстанца изазива штетне развојне ефекте код људи или животиња.

Процена токсичности интермедијера насталих деградацијом бисфенола А у поређењу са бисфенолом А је извршена коришћењем софтвера за процену токсичности (Т.Е.С.Т.), који је развила Америчка агенција за заштиту животне средине (219), који користи моделовање квантитативног односа структуре и активности (QSAR). За ово предвиђање коришћен је модел консензуса.

Акутна токсичност ВРА, мерена вредностима LC50 за *Fathead minnow* и *Daphnia Magna*, износила је $3,24 \text{ mg L}^{-1}$ и $1,58 \text{ mg L}^{-1}$, према редоследу набрајања, категоришући ВРА као „Токсичан“ (слике 41А и 41Б). Што се тиче *Daphnia Magna*, само је производ 1 показао LC50 вредности ниже од ВРА, који је класификован као „веома токсичан“, док су сви остали интермедијери показали нижу токсичност у поређењу са ВРА. За *Fathead minnow*, производи 1, 2, 3 и 4 су показали нешто ниже вредности LC50 у поређењу са ВРА ($1,83 \text{ mg L}^{-1}$, $2,67 \text{ mg L}^{-1}$, $1,83 \text{ mg L}^{-1}$ и $2,26 \text{ mg L}^{-1}$), што сугерише да су токсичнији. Вредности LC50 других нуспроизвода су веће, што значи да су мање токсични од ВРА. Међу њима, само бензоева киселина, 4-хидроксибензоева киселина и 4-хидроксиацетофенон не развијају токсичност и налазе се у „развојној нетоксичној“ зони.



Слика 41. Процена акутне токсичности А) *Daphnia magna* LC50 (48h); Б) *Fathead minnow* LC50 (96h); В) развојне токсичности; Г) фактора биоконцентрације, ВРА и његових деградационих производа.

Такође, као што се може видети на слици 41В, фактори биоконцентрације идентификованих интермеђарних производа су значајно смањени у поређењу са ВРА, који има највећу вредност (117,2) (слика 41Г). Претходно представљени резултати показују да коришћење SS/SnO₂-MWCNT као аноде у ЕАОПс може у потпуности уклонити ВРА и ефикасно смањити његову токсичност. Док у неким случајевима производи разградње ВРА могу показати већу токсичност од самог ВРА, профил површине на слици 40 показује да се њихов нестанак и накнадно смањење токсичности дешавају до петог часа електро-Фентона.

6. Закључак

У оквиру докторске дисертације испитана је могућност примене нанокомпозитне аноде SS/SnO₂-MWCNT у електрохемијским унапређеним оксидационим процесима за уклањање бисфенола А из отпадних вода богатих сулфатима (pH 4).

На основу спроведених истраживања и добијених резултата могу се извести следећи закључци:

1. Могуће је успешно синтетисати SnO₂-MWCNT нанокомпозит, при чему SnO₂ кристалише у рутилну фазу са високим степеном кристалитета. SnO₂ наночестице, димензија 10 – 15 nm, интегрисане су у структуру MWCNT, формирајући SnO₂-MWCNT анодни материјал, чиме се значајно повећава активна површина аноде и унапређује њена електрохемијска активност. Расподела SnO₂ честица на површини MWCNT је јасно потврђена, а веза између компоненти успостављена је преко карбоксилних и хидроксилних функционалних група присутних на површини MWCNT. Анализа XRPD је показала да третман MWCNT није довео до значајних промена у његовој основној структури, што указује на стабилност и конзистентност овог материјала након функционализације. Ови резултати подржавају успешну синтезу и функционализацију нанокомпозита, што отвара пут за његове даље примене у областима као што су електрохемија и катализаторске технологије.
2. На основу примењених електрохемијских техника (CV, LSV и EIS) закључено је да SS/SnO₂-MWCNT електрода има боље електрохемијске карактеристике у односу на испитиване електродне материјале од којих је састављена (SS, SnO₂ и MWCNT). Анализа електроактивне површине указала је на знатно већу вредност за SS/SnO₂-MWCNT електроду (4,051 cm²) у поређењу са SS (2,290 cm²) и SS-MWCNT (1,620 cm²) електродама, што упућује на повећану електрокаталитичку активност и већу расположивост активних места за електрохемијске реакције.
3. SS/SnO₂-MWCNT електрода се истиче као оптималан избор за електрохемијске примене, комбинујући високу електрокаталитичку активност за реакцију издвајања кисеоника са изузетном ефикасношћу у анодној оксидацији органских загађивача. Док SS и SS-MWCNT електроде показују ниже потенцијале за реакцију издвајања кисеоника (1,74 V и 1,77 V у односу на RHE), што потврђује њихову високу електрокаталитичку активност, SnO₂ електрода се одликује највишим потенцијалом (2,57 V у односу на RHE). Додатаком MWCNT у систем са SnO₂ значајно се побољшавају електропроводљивост и кинетика реакције, што доводи до побољшаних карактеристика SS/SnO₂-MWCNT електроде. Истовремено, док су SS и SS-MWCNT електроде мање ефикасне у оксидацији органских загађивача, SS/SnO₂-MWCNT показује оптималан баланс између електрокаталитичке активности и деградације органских молекула, чиме се издваја као најперспективнији материјал за примену у третману отпадних вода. Синергија између SnO₂ и MWCNT омогућава унапређене перформансе, чиме се ова електрода препоручује за даљи развој у области електрохемијских унапређених оксидационих процеса.
4. Стабилност SS/SnO₂-MWCNT електроде је потврђена XRPD анализом након двадесеточасовне употребе електроде. Додатно, ефикасност деградације ВРА је

остала на високом нивоу, са минималним смањењем од само 6%, што указује на дуготрајну функционалност електроде. Ови резултати потврђују да је SS/SnO₂-MWCNT електрода погодна за поновну употребу у електрохемијским процесима третмана отпадних вода, што значајно доприноси њеној економичности.

5. Оксидативна разградња ВРА на SS/SnO₂-MWCNT електроди одвија се индиректним механизмом преко физиосорбованих •ОН радикала, што је у складу са класичним особинама неактивних анода. Цикловолтаметријска испитивања потврдила су да процес није заснован на директном електронском преносу, већ на посредованој оксидацији, при чему се са повећањем концентрације ВРА до 400 mg L⁻¹ региструје пораст анодног пика струје и благо померање потенцијала ка позитивнијим вредностима. Закључно, SS/SnO₂-MWCNT електрода показује високу стабилност и ефикасност у оксидацији ВРА, што потврђује њен потенцијал за примену у процесима електрохемијског третмана отпадних вода.
6. На основу изведених експеримената и добијених резултата, закључено је да повећање густине струје са 2,5 mA cm⁻² на 20 mA cm⁻² при анодној оксидацији ВРА на SS/SnO₂-MWCNT електроди резултира значајним порастом ефикасности уклањања ВРА, али и да даље повећање густине струје не доводи до значајних побољшања. Густина струје од 15 mA cm⁻² је изабрана као оптимална, јер је током петочасовног третмана постигнута минерализација око 84% ВРА. Такође, потврђено је да кинетика деградације бисфенола А на SS/SnO₂-MWCNT електроди прати модел псеудо-првог реда.
7. Добијени резултати оксидације ВРА електро-Фентоновим процесом у присуству SS/SnO₂-MWCNT електроде као аноде, су указали на високу ефикасност и перспективу ове технике за уклањање овог једињења. Примећено је да примењена густина струје, однос моларних концентрација водоник пероксида и гвожђа(II) у Фентонов реагенсу, као и дужина трајања третмана имају значајан утицај на ефикасност деградације ВРА. Истраживања спроведена за потребе писања докторске дисертације су показала да су оптимални услови за деградацију 30 mg L⁻¹ бисфенола А у модел раствору отпадних вода богатих сулфатима у киселој средини (pH 4) следећи: густина струје од 15 mA cm⁻², однос моларних концентрација H₂O₂ и Fe²⁺ 8:1 при чему су концентрације H₂O₂ и Fe²⁺ 30 mM и 3,66 mM, према редоследу навођења и оптимална дужина третмана од 240 минута. Пажљиво прилагођавање параметара као што су концентрације реагенса, моларни однос, густина струје и трајање третмана може значајно побољшати ефикасност и економичност овог процеса. Будућа истраживања ће бити усмерена на даље усавршавање ове методе, са циљем да се постигну већа енергетска и економска одрживост, као и већу применљивост у контексту третмана загађених водених система.
8. Резултати упоредне анализе анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса у деградацији ВРА указују на значајне предности електро-Фентоновог процеса као електрохемијски унапређеног оксидационог процеса. У посматраним временским интервалима, електро-Фентонов процес постиже виши степен ефикасности уклањања ВРА, као и значајно бољу минерализацију, у поређењу са анодном оксидацијом. Енергетска ефикасност, при густини струје од 15 mA cm⁻², такође је повољнија за електро-Фентонов процес, што доводи до нижих трошкова енергије у односу на анодну оксидацију. Укупно гледано, електро-Фентонов процес представља обећавајућу и ефикасну алтернативу конвенционалним методама

третмана воде са потенцијалом за широку примену у области ремедијације водених система загађених органским контаминантима као што је ВРА.

9. Анализа утицаја различитих хватача на ефикасност деградације бисфенола А током анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса, закључено је да реактивне кисеоничне врсте (синглетни кисеоник, хидроксил радикал и сулфатни радикал) играју кључну улогу у овим процесима. Коришћени хватачи (терц-бутанол, метанол и фурфурил-алкохол) омогућили су тачно идентификовање појединих ROS. Резултати методе "захвата слободних радикала" су показали да највећи утицај на деградацију бисфенола А има синглетни кисеоника, затим хидроксил радикал, док је допринос сулфатних радикала најмањи.
10. Идентификација интермедијера применом GC/MS анализе омогућила је праћење реакционих путева и формирање различити интермедијерних производа у одређеним фазама деградације ВРА применом анодне оксидације и електро-Фентоновог процеса. Истраживање је показало два главна реакциона пута: један који води до алифатичних киселина са потпуном минерализацијом, и други који укључује формирање катехолских и хинонских деривата, који се касније разграђују до мањих молекула. Такође, утврђено је да ОН радикали играју кључну улогу у нападу на ароматични прстен ВРА молекула. Промене у концентрацији интермедијера указују на успешну трансформацију ВРА и минерализацију до угљен-диоксид и воду у високом проценту. Ови налази потврђују ефикасност EAOPs као методе за третман ВРА, и указују на њихову потенцијалну примењивост у индустрији за обраду загађених вода. Укупно, истраживање показује да су електрохемијски унапређени оксидациони процеси обећавајућа и ефикасна техника за минерализацију ВРА.
11. Процена токсичности производа насталих деградацијом ВРА путем електрохемијских унапређених оксидационих процеса показала је значајне промене у токсичности, што указује на ефикасност ових процеса у смањењу ризика за животну средину. Акутна токсичност ВРА и његових деградационих интермедијера софтверски је процењена на кленовима (енгл. *Fathead minnow*, лат. *Pimephales promelas*) и великим воденим бувама (*Daphnia Magna*), где је ВРА класификован као токсичан, али су одређени продукти деградације показали варијације у токсичности. Поједини интермедијери, као производ 1, показали су већу токсичност од ВРА, док су други били мање токсични, укључујући бензоеву киселину и 4-хидроксиацетофенон који су класификовани као „развојно нетоксични“. Такође, фактори биоконцентрације интермедијера били су значајно смањени у поређењу са ВРА, што упућује на смањену могућност акумулације ових супстанци у воденим организмима. Резултати ове студије показују да примена електрохемијских унапређених оксидационих процеса, као што су анодна оксидација и електро-Фентоновог процес, може ефективно смањити токсичност ВРА и његових деградационих производа, са значајним побољшањем у односу на почетну токсичност. Свеобухватно гледано, ова технологија представља обећавајући алат за пречишћавање загађених вода и смањење токсичних ефеката на екосистем.

7. Литература

1. Nakagawa Y, Tayama S. Metabolism and cytotoxicity of bisphenol A and other bisphenols in isolated rat hepatocytes. Vol. 74, Archives of Toxicology. 2000. p. 99–105.
2. Takahashi O, Oishi S. Disposition of orally administered 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A) in pregnant rats and the placental transfer to fetuses. Environ Health Perspect. 2000;108(10):931–5.
3. Kuiper GGJM, Carlsson B, Grandien K, Enmark E, Häggblad J, Nilsson S, et al. Comparison of the ligand binding specificity and transcript tissue distribution of estrogen receptors and α and β . Endocrinology. 1997;138(3):863–70.
4. Klečka GM, Gonsior SJ, West RJ, Goodwin PA, Markham DA. Biodegradation of bisphenol a in aquatic environments: River die-away. Environ Toxicol Chem. 2001;20(12):2725–35.
5. Zhu C, Hu C, Lu J, Wang X, Huang L, Chen T. Electrocatalytic degradation of bisphenol a in aqueous solution using β -PbO₂/Ti as anode. Vol. 51, Russian Journal of Electrochemistry. 2015. p. 353–61.
6. Yuan Z, Huang H, Li N, Chen D, Xu Q, Li H, et al. All-solid-state WO₃/TQDs/In₂S₃ Z-scheme heterojunctions bridged by Ti₃C₂ quantum dots for efficient removal of hexavalent chromium and bisphenol A. J Hazard Mater [Internet]. 2021;409(October 2020):125027. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.125027>
7. Choi KJ, Kim SG, Kim CW, Kim SH. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: Amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. Chemosphere. 2005;58(11):1535–45.
8. Brillas E, Sirés I, Oturan MA. Electro-fenton process and related electrochemical technologies based on fenton's reaction chemistry. Chem Rev. 2009;109(12):6570–631.
9. Martínez-Huitle CA, Ferro S. Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: Direct and indirect processes. Chem Soc Rev. 2006;35(12):1324–40.
10. Comninellis C, Chen G. Electrochemistry for the environment. Electrochemistry for the Environment. 2010. 1–563 p.
11. Xie J, Zhang C, Waite TD. Hydroxyl radicals in anodic oxidation systems: generation, identification and quantification. Water Res [Internet]. 2022;217(January):118425. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118425>
12. Reinicker RA, Gates BC. Bisphenol a synthesis: Kinetics of the phenol-acetone condensation reaction catalyzed by sulfonic acid resin. AIChE J. 1974;20(5):933–40.
13. Rubin BS. Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. Vol. 127, Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology. 2011. p. 27–34.
14. Rahimi A, Farhangzadeh S. Kinetics study of bisphenol A synthesis by condensation reaction. Iran Polym J (English Ed. 2001;10(1):29–32.
15. Pradesh M, Singh IR, Talpade J, Shrman K, Sharma RK, Gutham V, et al. Bisphenol a: An endocrine disruptor [Internet]. Vol. 6, ~ 394 ~ Journal of Entomology and Zoology Studies. 2018. p. 394–7. Available from: <http://www.entomoljournal.com/archives/2018/vol6issue3/PartF/6-2-262-216.pdf>
16. Michałowicz J. Bisphenol A - Sources, toxicity and biotransformation. Environ Toxicol Pharmacol [Internet]. 2014;37(2):738–58. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2014.02.003>

17. Hu Y, Zhu Q, Yan X, Liao C, Jiang G. Occurrence, fate and risk assessment of BPA and its substituents in wastewater treatment plant: A review. *Environ Res.* 2019;178(September).
18. Manzoor MF, Tariq T, Fatima B, Sahar A, Tariq F, Munir S, et al. An insight into bisphenol A, food exposure and its adverse effects on health: A review. *Front Nutr.* 2022;9(November):1–16.
19. Corrales J, Kristofco LA, Baylor Steele W, Yates BS, Breed CS, Spencer Williams E, et al. Global assessment of bisphenol a in the environment: Review and analysis of its occurrence and bioaccumulation. *Dose-Response.* 2015;13(3):1–29.
20. Staples CA, Dome PB, Klecka GM, Oblock ST, Harris LR. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere [Internet].* 1998 Apr;36(10):2149–73. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653597101333>
21. TSAI WT. Human Health Risk on Environmental Exposure to Bisphenol-A: A Review. *J Environ Sci Heal Part C [Internet].* 2006 Dec;24(2):225–55. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10590500600936482>
22. Wang Q, Chen M, Shan G, Chen P, Cui S, Yi S, et al. Bioaccumulation and biomagnification of emerging bisphenol analogues in aquatic organisms from Taihu Lake, China. *Sci Total Environ [Internet].* 2017;598:814–20. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.04.167>
23. Liu J, Zhang L, Lu G, Jiang R, Yan Z, Li Y. Occurrence, toxicity and ecological risk of Bisphenol A analogues in aquatic environment – A review. *Ecotoxicol Environ Saf [Internet].* 2021;208:111481. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111481>
24. Yang J, Li H, Ran Y, Chan K. Distribution and bioconcentration of endocrine disrupting chemicals in surface water and fish bile of the Pearl River Delta, South China. *Chemosphere [Internet].* 2014;107:439–46. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.01.048>
25. Langston N, Disruptors E. the retreat from precaution: 13(January 2008):41–65.
26. Schrager S, Potter BE. Diethylstilbestrol exposure. *Am Fam Physician.* 2004;69(10):2395–402.
27. EU Commission. DRAFT on the use of bisphenol A (BPA) and other bisphenols and their derivatives with harmonised classification for specific hazardous properties in certain materials and articles intended to come into contact with food, amending Regulation (EU) No 10/2011. 2024;(1895):1–14.
28. Beausoleil C, Emond C, Cravedi J pierre, Antignac J philippe, Applanat M, Appenzeller BR, et al. Molecular and Cellular Endocrinology Regulatory identification of BPA as an endocrine disruptor: Context and methodology. Vol. 475, *Molecular and Cellular Endocrinology.* 2018. p. 4–9.
29. Chang B V., Yuan SY, Chiou CC. Biodegradation of bisphenol-A in river sediment. *J Environ Sci Heal - Part A Toxic/Hazardous Subst Environ Eng.* 2011;46(9):931–7.
30. Ike M, Jin CS, Fujita M. Biodegradación del bisfenol A en el medio acuático. *Water Sci Technol [Internet].* 2000;42(7–8):31–8. Available from: <https://iwaponline.com/wst/article/42/7-8/31/5628/Biodegradation-of-bisphenol-A-in-the-aquatic>
31. Vandenberg LN, Hauser R, Marcus M, Olea N, Welshons W V. Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reprod Toxicol.* 2007;24(2):139–77.

32. Tominaga T, Negishi T, Hirooka H, Miyachi A, Inoue A, Hayasaka I, et al. Toxicokinetics of bisphenol A in rats, monkeys and chimpanzees by the LC-MS/MS method. *Toxicology*. 2006;226(2–3):208–17.
33. Calafat AM, Ye X, Wong LY, Reidy JA, Needham LL. Exposure of the U.S. population to Bisphenol A and 4-tertiary-octylphenol: 2003-2004. *Environ Health Perspect*. 2008;116(1):39–44.
34. Komisija E. UREDBA KOMISIJE (EU) br. 10/2011. 2011;
35. Report T, Assessments C, Commodity OF, Issues T, By M, Staff U, et al. Report Name : European Food Safety Authority Issues Updated Opinion on. 2023;
36. Huang R, Phung D, Crews G, Sheikh-Bahaei N. Endocrine system. *Multi-system Imaging Spectr Assoc with Neurol Dis*. 2023;117–25.
37. Rochester JR. Bisphenol A and human health: A review of the literature. *Reprod Toxicol* [Internet]. 2013;42:132–55. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reprotox.2013.08.008>
38. Franko N, Kodila A, Dolenc MS. Chemosphere Adverse outcomes of the newly emerging bisphenol A substitutes. *Chemosphere* [Internet]. 2024;364(August):143147. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.143147>
39. Csanády GA, Dekant W, Colnot T, Völkel W, Filser JG. Metabolism and Kinetics of Bisphenol A in Humans at Low Doses Following Oral Administration. *Chem Res Toxicol*. 2002;15(10):1281–7.
40. Zaman MS, Sizemore R. Freshwater resources could become the most critical factor in the future of the earth. *J Mississippi Acad Sci* [Internet]. 1939 Jan 1;62(4):348–52. Available from: <https://msacad.org/wp-content/uploads/2017/12/MAS-October-Vol-62-4-2017.pdf>
41. Sillanpää M. Advanced water treatment: Advanced oxidation processes. *Advanced Water Treatment: Advanced Oxidation Processes*. 2020. p. 1–464.
42. Oturan MA, Brillas E. Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications. *Port Electrochim Acta*. 2007;25(1):1–18.
43. Garcia-Segura S, Ocon JD, Chong MN. Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review. Vol. 113, *Process Safety and Environmental Protection*. 2018. p. 48–67.
44. Zinicovscaia I, Cepoi L. Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters [Internet]. Zinicovscaia I, Cepoi L, editors. *Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters*. Cham: Springer International Publishing; 2016. 1–124 p. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-26751-7>
45. Matis KA, Peleka EN. Alternative flotation techniques for wastewater treatment: Focus on electroflotation. *Sep Sci Technol*. 2010;45(16):2465–74.
46. Kimura M, Matsui Y, Kondo K, Ishikawa TB, Matsushita T, Shirasaki N. Minimizing residual aluminum concentration in treated water by tailoring properties of polyaluminum coagulants. *Water Res* [Internet]. 2013;47(6):2075–84. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2013.01.037>
47. Xu W, Gao B, Wang Y, Yue Q, Ren H. Effect of second coagulant addition on coagulation efficiency, floc properties and residual Al for humic acid treatment by Al 13 polymer and polyaluminum chloride (PACl). *J Hazard Mater* [Internet]. 2012;215–216:129–37. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.051>
48. Fu F, Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J Environ Manage* [Internet]. 2011;92(3):407–18. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>

49. Cheng F, Wang J. Removal of bisphenol a from wastewater by adsorption and membrane separation: Performances and mechanisms. *Chem Eng J* [Internet]. 2024;484(January):149414. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149414>
50. Tran HN, You SJ, Chao HP. Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method. *J Environ Manage* [Internet]. 2017;188(2017):322–36. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.003>
51. Mpatani FM, Han R, Aryee AA, Kani AN, Li Z, Qu L. Adsorption performance of modified agricultural waste materials for removal of emerging micro-contaminant bisphenol A: A comprehensive review. *Sci Total Environ* [Internet]. 2021;780:146629. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146629>
52. Owlad M, Aroua MK, Daud WAW, Baroutian S. Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review. *Water Air Soil Pollut*. 2009;200(1–4):59–77.
53. Satyam S, Patra S. Innovations and challenges in adsorption-based wastewater remediation: A comprehensive review. *Heliyon* [Internet]. 2024;10(9):e29573. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29573>
54. Teglada ID, Xu Q, Xu K, Lv G, Lu J. Electrocoagulation processes: A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal. *Process Saf Environ Prot* [Internet]. 2021;146:169–89. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.08.048>
55. Mao Y, Zhao Y, Cotterill S. Examining Current and Future Applications of Electrocoagulation in Wastewater Treatment. *Water (Switzerland)*. 2023;15(8).
56. Kyzas GZ, Matis KA. Electroflotation process: A review. *J Mol Liq*. 2016;220:657–64.
57. Mickova I. Advanced Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment. Part II: Electro-Flocculation and ElectroFlotation. *Am Sci Res J Eng Technol Sci* [Internet]. 2015;14(2):273–94. Available from: http://asrjetsjournal.org/index.php/American_Scientific_Journal/article/view/1017/613
58. Santiago Santos GO, Salles Pupo MM, Vasconcelos VM, Barrios Eguiluz KI, Salazar Banda GR. Electroflotation. *Electrochemical Water and Wastewater Treatment*. 2018. 77–118 p.
59. Deng Y, Zhao R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. Vol. 1, *Current Pollution Reports*. 2015. p. 167–76.
60. Saleh IA, Zouari N, Al-Ghouti MA. Removal of pesticides from water and wastewater: Chemical, physical and biological treatment approaches. *Environ Technol Innov* [Internet]. 2020;19:101026. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101026>
61. Xie ZH, He CS, Pei DN, Dong Y, Yang SR, Xiong Z, et al. Review of characteristics, generation pathways and detection methods of singlet oxygen generated in advanced oxidation processes (AOPs). *Chem Eng J* [Internet]. 2023 Jul;468:143778. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894723025093>
62. Priyadarshini M, Das I, Ghangrekar MM, Blaney L. Advanced oxidation processes: Performance, advantages, and scale-up of emerging technologies. *J Environ Manage* [Internet]. 2022 Aug;316:115295. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0301479722008684>
63. Milne L, Stewart I, Bremner DH. Comparison of hydroxyl radical formation in aqueous solutions at different ultrasound frequencies and powers using the salicylic acid dosimeter. *Ultrason Sonochem* [Internet]. 2013;20(3):984–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2012.10.020>

64. Mousset E, Dionysiou DD. Photoelectrochemical reactors for treatment of water and wastewater: a review. *Environ Chem Lett* [Internet]. 2020;18(4):1301–18. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01014-9>
65. Oturan MA, Aaron JJ. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Crit Rev Environ Sci Technol*. 2014;44(23):2577–641.
66. Liu H, Wang C, Wang G. Photocatalytic Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Recent Advances and Perspective. *Chem - An Asian J*. 2020;15(20):3239–53.
67. Madhavan J, Theerthagiri J, Balaji D, Sunitha S. Ultrasound: An Overview. Vol. 24, *Molecules*. 2019. p. 1–18.
68. Ince NH. Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination. *Ultrason Sonochem* [Internet]. 2018 Jan;40:97–103. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417717301669>
69. Mahamuni NN, Adewuyi YG. Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation. *Ultrason Sonochem* [Internet]. 2010 Aug;17(6):990–1003. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417709001576>
70. Zhang Q, Wang C, Lei Y. Fenton's oxidation kinetics, pathway, and toxicity evaluation of diethyl phthalate in aqueous solution. *J Adv Oxid Technol*. 2016;19(1):125–33.
71. Hashemian S, Tabatabaee M, Gafari M. Fenton Oxidation of Methyl Violet in Aqueous Solution. Holder AA, editor. *J Chem* [Internet]. 2013 Jan 11;2013(1). Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2013/509097>
72. Coha M, Farinelli G, Tiraferri A, Minella M, Vione D. Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs. *Chem Eng J* [Internet]. 2021 Jun;414:128668. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894721002667>
73. Bello MM, Abdul Raman AA, Asghar A. A review on approaches for addressing the limitations of Fenton oxidation for recalcitrant wastewater treatment. Vol. 126, *Process Safety and Environmental Protection*. 2019. p. 119–40.
74. Jiang H, Chen H, Wei K, Liu L, Sun M, Zhou M. Comprehensive analysis of research trends and prospects in electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for wastewater treatment. *Chemosphere* [Internet]. 2023;341(July):140083. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.140083>
75. Marlina E, Purwanto P, Sudarno S. Decolorization of industrial wastewater using electrochemical peroxidation process. *J Electrochem Sci Eng*. 2022;12(2):373–82.
76. Nayir TY, Dinc O, Kara S, Akyol A, Dimoglo A. Laundry wastewater treatment by peroxi-coagulation. *Desalin Water Treat*. 2020;182:98–108.
77. Moreira FC, Boaventura RAR, Brillas E, Vilar VJP. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2017;202:217–61. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>
78. Malinović BN, Markelj J, Žgajnar Gotvajn A, Kralj Cigić I, Prosen H. Electrochemical treatment of wastewater to remove contaminants from the production and disposal of plastics: a review. *Environ Chem Lett* [Internet]. 2022;20(6):3765–87. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01497-8>
79. Sirés I, Brillas E, Oturan MA, Rodrigo MA, Panizza M. Electrochemical advanced oxidation

- processes: Today and tomorrow. A review. *Environ Sci Pollut Res*. 2014;21(14):8336–67.
80. Garcia-Segura S, Brillas E. Mineralization of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electrochemical advanced oxidation processes using a boron-doped diamond anode. *Water Res* [Internet]. 2011;45(9):2975–84. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.03.017>
 81. Guo H, Xu Z, Wang D, Chen S, Qiao D, Wan D, et al. Evaluation of diclofenac degradation effect in “active” and “non-active” anodes: A new consideration about mineralization inclination. *Chemosphere* [Internet]. 2022;286(P1):131580. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131580>
 82. Anglada Á, Urriaga A, Ortiz I. Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: Fundamentals and review of applications. *J Chem Technol Biotechnol*. 2009;84(12):1747–55.
 83. Shestakova M, Sillanpää M. Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater. *Rev Environ Sci Biotechnol*. 2017;16(2):223–38.
 84. Moradi M, Vasseghian Y, Khataee A, Kobya M, Arabzade H, Dragoi EN. Service life and stability of electrodes applied in electrochemical advanced oxidation processes: A comprehensive review. *J Ind Eng Chem* [Internet]. 2020;87:18–39. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.03.038>
 85. Martínez-Huitle CA, Panizza M. Electrochemical oxidation of organic pollutants for wastewater treatment. *Curr Opin Electrochem*. 2018;11(1):62–71.
 86. Perret A, Haenni W, Skinner N, Tang XM, Gandini D, Comninellis C, et al. Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes. *Diam Relat Mater*. 1999;8(2–5):820–3.
 87. Comninellis C, K Jüttner; U Galla; H Schmieder. *Electrochim Acta*. 1994;39(11–12):1857–62.
 88. Adams B, Tian M, Chen A. Design and electrochemical study of SnO₂-based mixed oxide electrodes. *Electrochim Acta*. 2009;54(5):1491–8.
 89. Sivodia C, Sinha A. Assessment of graphite electrode on the removal of anticancer drug cytarabine via indirect electrochemical oxidation process: Kinetics & pathway study. *Chemosphere* [Internet]. 2020;243:125456. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125456>
 90. Kong Y, Wang ZL, Wang Y, Yuan J, Chen ZD. Degradation of methyl orange in artificial wastewater through electrochemical oxidation using exfoliated graphite electrode. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Mater* [Internet]. 2011;26(6):459–64. Available from: [http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805\(11\)60092-9](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5805(11)60092-9)
 91. Pereira GF, Rocha-Filho RC, Bocchi N, Biaggio SR. Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Chem Eng J* [Internet]. 2012;198–199:282–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.057>
 92. Qiao J, Xiong Y. Electrochemical oxidation technology: A review of its application in high-efficiency treatment of wastewater containing persistent organic pollutants. *J Water Process Eng* [Internet]. 2021;44(September):102308. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102308>
 93. Ioroi T, Yasuda K. Highly reversal-tolerant anodes using TiO₂-supported platinum with a very small amount of water-splitting catalyst. *J Power Sources* [Internet]. 2020;450(October 2019):227656. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227656>
 94. Geng P, Su J, Miles C, Comninellis C, Chen G. Highly-ordered magnéli TiO₂ nanotube

- arrays as effective anodic material for electro-oxidation. *Electrochim Acta* [Internet]. 2015;153:316–24. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.178>
95. Ganiyu SO, Oturan N, Raffy S, Cretin M, Causserand C, Oturan MA. Efficiency of plasma elaborated sub-stoichiometric titanium oxide (Ti₄O₇) ceramic electrode for advanced electrochemical degradation of paracetamol in different electrolyte media. *Sep Purif Technol*. 2019;208(February 2018):142–52.
 96. Savić BG, Stanković DM, Živković SM, Ognjanović MR, Tasić GS, Mihajlović IJ, et al. Electrochemical oxidation of a complex mixture of phenolic compounds in the base media using PbO₂-GNRs anodes. *Appl Surf Sci*. 2020;529(July).
 97. Kumari S, Kumar RN. River water treatment using electrocoagulation for removal of acetaminophen and natural organic matter. *Chemosphere* [Internet]. 2021;273:128571. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128571>
 98. Chen L, Lei C, Li Z, Yang B, Zhang X, Lei L. Electrochemical activation of sulfate by BDD anode in basic medium for efficient removal of organic pollutants. *Chemosphere* [Internet]. 2018;210:516–23. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.07.043>
 99. Murugananthan M, Yoshihara S, Rakuma T, Shirakashi T. Mineralization of bisphenol A (BPA) by anodic oxidation with boron-doped diamond (BDD) electrode. *J Hazard Mater*. 2008;154(1–3):213–20.
 100. Dirany A, Sirés I, Oturan N, Oturan MA. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere* [Internet]. 2010;81(5):594–602. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.08.032>
 101. Brosler P, Girão A V., Silva RF, Tedim J, Oliveira FJ. Electrochemical Advanced Oxidation Processes Using Diamond Technology: A Critical Review. *Environ - MDPI*. 2023;10(2).
 102. Chen Z, Xie G, Pan Z, Zhou X, Lai W, Zheng L, et al. A novel Pb/PbO₂ electrodes prepared by the method of thermal oxidation-electrochemical oxidation: Characteristic and electrocatalytic oxidation performance. *J Alloys Compd* [Internet]. 2021;851:156834. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156834>
 103. Zhou C, Wang Y, Chen J, Xu L, Huang H, Niu J. High-efficiency electrochemical degradation of antiviral drug abacavir using a penetration flux porous Ti/SnO₂-Sb anode. *Chemosphere*. 2019;225:304–10.
 104. Govindaraj M, Rathinam R, Sukumar C, Uthayasankar M, Pattabhi S. Electrochemical oxidation of bisphenol-A from aqueous solution using graphite electrodes. *Environ Technol* [Internet]. 2013 Feb;34(4):503–11. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2012.701333>
 105. Zhao J, Zhu C, Lu J, Hu C, Peng S, Chen T. Electro-catalytic degradation of bisphenol A with modified Co₃O₄/β-PbO₂/Ti electrode. *Electrochim Acta* [Internet]. 2014;118:169–75. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.005>
 106. Duan X, Sui X, Wang W, Bai W, Chang L. Fabrication of PbO₂/SnO₂ composite anode for electrochemical degradation of 3-chlorophenol in aqueous solution. *Appl Surf Sci*. 2019;494(April):211–22.
 107. Cui Y hong, Li X yan, Chen G. Electrochemical degradation of bisphenol A on different anodes. *Water Res* [Internet]. 2009 Apr;43(7):1968–76. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135409000712>
 108. Wu W, Huang ZH, Lim TT. A comparative study on electrochemical oxidation of bisphenol A by boron-doped diamond anode and modified SnO₂-Sb anodes: Influencing parameters and reaction pathways. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2016;4(3):2807–15. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.034>

109. Xue B, Zhang Y, Wang JY. Electrochemical oxidation of bisphenol A on Ti/SnO₂-Sb₂O₅/PbO₂ anode for waste water treatment. *Procedia Environ Sci.* 2011;10(PART A):647–52.
110. Azhar A, Yamauchi Y, Allah AE, Alothman ZA, Badjah AY, Naushad M, et al. Nanoporous iron oxide/carbon composites through in-situ deposition of prussian blue nanoparticles on graphene oxide nanosheets and subsequent thermal treatment for supercapacitor applications. *Nanomaterials.* 2019;9(5):1–11.
111. Alothman ZA, Bukhari N, Wabaidur SM, Haider S. Simultaneous electrochemical determination of dopamine and acetaminophen using multiwall carbon nanotubes modified glassy carbon electrode. *Sensors Actuators, B Chem* [Internet]. 2010;146(1):314–20. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2010.02.024>
112. Alturaif HA, ALOthman ZA, Shapter JG, Wabaidur SM. Use of carbon nanotubes (CNTs) with polymers in solar cells. *Molecules.* 2014;19(11):17329–44.
113. Narjinary M, Rana P, Sen A, Pal M. Enhanced and selective acetone sensing properties of SnO₂-MWCNT nanocomposites: Promising materials for diabetes sensor. *Mater Des* [Internet]. 2017;115:158–64. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.042>
114. Yuan Q, Qu S, Li R, Huo ZY, Gao Y, Luo Y. Degradation of antibiotics by electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs): Performance, mechanisms, and perspectives. *Sci Total Environ* [Internet]. 2023;856(September 2022):159092. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159092>
115. Li W, Song G, Sun J, Zhou M. Electrochemical advanced oxidation processes towards carbon neutral wastewater treatment: A review. *Chem Eng J* [Internet]. 2024;480(October 2023):148044. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148044>
116. Li J, Li Y, Xiong Z, Yao G, Lai B. The electrochemical advanced oxidation processes coupling of oxidants for organic pollutants degradation: A mini-review. *Chinese Chem Lett* [Internet]. 2019;30(12):2139–46. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2019.04.057>
117. Brillas E, Sauleda R, Casado J. Degradation of 4-Chlorophenol by Anodic Oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton, and Peroxi-Coagulation Processes. *J Electrochem Soc.* 1998;145(3):759–65.
118. Oturan MA. Ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants: Application to herbicide 2,4-D. *J Appl Electrochem.* 2000;30(4):475–82.
119. Brillas E, Calpe JC, Casado J. MINERALIZATION OF 2,4-D BY ADVANCED ELECTROCHEMICAL OXIDATION PROCESSES. *Water Res.* 2000;34(8):2253–62.
120. Ziembowicz S, Kida M. Limitations and future directions of application of the Fenton-like process in micropollutants degradation in water and wastewater treatment: A critical review. *Chemosphere.* 2022;296(January).
121. Ting WP, Lu MC, Huang YH. The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA). *J Hazard Mater.* 2008;156(1–3):421–7.
122. Oturan MA, Pinson J, Bizot J, Deprez D, Terlain B. Reaction of inflammation inhibitors with chemically and electrochemically generated hydroxyl radicals. *J Electroanal Chem.* 1992;334(1–2):103–9.
123. Brillas E, Bastida RM, Llosa E, Casado J. TECHNICAL PAPERS ELECTROCHEMICAL

SCIENCE AND TECHNOLOGY Electrochemical Destruction of Aniline and 4-Chloroaniline for Wastewater Treatment Using a Carbon-PTFE O2-Fed Cathode Ph bO Iq I. *Electrochem Sci Technol*. 1995;142(6):1733–41.

124. Özcan A, Şahin Y, Savaş Koparal A, Oturan MA. Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium. *J Electroanal Chem*. 2008;616(1–2):71–8.
125. Wang A, Qu J, Ru J, Liu H, Ge J. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. *Dye Pigment*. 2005;65(3):227–33.
126. Da Pozzo A, Di Palma L, Merli C, Petrucci E. An experimental comparison of a graphite electrode and a gas diffusion electrode for the cathodic production of hydrogen peroxide. *J Appl Electrochem*. 2005;35(4):413–9.
127. Nidheesh P V., Gandhimathi R, Sanjini NS. NaHCO₃ enhanced Rhodamine B removal from aqueous solution by graphite-graphite electro Fenton system. *Sep Purif Technol* [Internet]. 2014;132:568–76. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.009>
128. Simić MD, Savić BG, Ognjanović MR, Stanković DM, Relić DJ, Aćimović DD, et al. Degradation of bisphenol A on SnO₂-MWCNT electrode using electrochemical oxidation. *J Water Process Eng* [Internet]. 2023 Feb;51:103416. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714422008601>
129. Antonin VS, Garcia-Segura S, Santos MC, Brillas E. Degradation of Evans Blue diazo dye by electrochemical processes based on Fenton's reaction chemistry. *J Electroanal Chem* [Internet]. 2015;747:1–11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.032>
130. Hamous H, Khenifi A, Bouberka Z, Derriche Z. Electrochemical degradation of orange G in K₂So₄ and KCL medium. *Environ Eng Res*. 2020;25(4):571–8.
131. Labiadh L, Oturan MA, Panizza M, Hamadi N Ben, Ammar S. Complete removal of AHPS synthetic dye from water using new electro-fenton oxidation catalyzed by natural pyrite as heterogeneous catalyst. *J Hazard Mater* [Internet]. 2015;297:34–41. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.062>
132. Moreira FC, Boaventura RAR, Brillas E, Vilar VJP. Degradation of trimethoprim antibiotic by UVA photoelectro-Fenton process mediated by Fe(III)-carboxylate complexes. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2015;162:34–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.06.008>
133. El-Ghenymy A, Cabot PL, Centellas F, Garrido JA, Rodríguez RM, Arias C, et al. Electrochemical incineration of the antimicrobial sulfamethazine at a boron-doped diamond anode. *Electrochim Acta* [Internet]. 2013;90:254–64. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.125>
134. El-Ghenymy A, Rodríguez RM, Arias C, Centellas F, Garrido JA, Cabot PL, et al. Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of the antimicrobial sulfamethazine using a boron-doped diamond anode and an air-diffusion cathode. *J Electroanal Chem* [Internet]. 2013;701:7–13. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.04.027>
135. Garcia-Segura S, Keller J, Brillas E, Radjenovic J. Removal of organic contaminants from secondary effluent by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode as tertiary treatment. *J Hazard Mater* [Internet]. 2015;283:551–7. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.10.003>
136. Moreira FC, Soler J, Fonseca A, Saraiva I, Boaventura RAR, Brillas E, et al. Electrochemical advanced oxidation processes for sanitary landfill leachate remediation: Evaluation of

- operational variables. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2016;182:161–71. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.014>
137. Avilés F, Cauich-Rodríguez J V., Moo-Tah L, May-Pat A, Vargas-Coronado R. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization. *Carbon N Y.* 2009;47(13):2970–5.
 138. May-Pat A, Avilés F, Toro P, Yazdani-Pedram M, Cauich-Rodríguez J V. Mechanical properties of PET composites using multiwalled carbon nanotubes functionalized by inorganic and itaconic acids. *Express Polym Lett.* 2012;6(2):96–106.
 139. Bokov D, Turki Jalil A, Chupradit S, Suksatan W, Javed Ansari M, Shewael IH, et al. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. *Adv Mater Sci Eng.* 2021;2021.
 140. Köse H, Aydın AO, Akbulut H. The effect of temperature on grain size of SnO₂ nanoparticles synthesized by Sol-Gel Method. Vol. 125, *Acta Physica Polonica A.* 2014. p. 345–7.
 141. Stanković DM, Ognjanović M, Espinosa A, del Puerto Morales M, Bessais L, Zehani K, et al. Iron Oxide Nanoflower–Based Screen Print Electrode for Enhancement Removal of Organic Dye Using Electrochemical Approach. *Electrocatalysis.* 2019;10(6):663–71.
 142. D.Pavkov V, Bakić G, Maksimović V, Matović B, Đukić M. *Rendgenska difraktometrija praha - XRPD.* 2019;341–8.
 143. Scherrer P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen , Math. Klasse.* 1918. 98–100 p.
 144. Tang CY, Yang Z. Transmission Electron Microscopy (TEM). In: *Membrane Characterization* [Internet]. Elsevier; 2017. p. 145–59. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00008-5>
 145. Tsai SR, Hamblin MR. Biological effects and medical applications of infrared radiation. *J Photochem Photobiol B Biol* [Internet]. 2017;170(April):197–207. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.04.014>
 146. Zhang Y, Qiao J. Near-infrared emitting iridium complexes: Molecular design, photophysical properties, and related applications. *iScience* [Internet]. 2021;24(8):102858. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102858>
 147. Dutta A. Fourier Transform Infrared Spectroscopy [Internet]. Vol. 2, *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization.* Elsevier Inc.; 2017. 73–93 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00004-2>
 148. McKinnon M, Rochford J. Principles of Electrocatalysis [Internet]. *Green Chemistry: An Inclusive Approach.* Elsevier Inc.; 2018. 695–727 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-809270-5.00025-X>
 149. Magar HS, Hassan RYA, Mulchandani A. Electrochemical impedance spectroscopy (Eis): Principles, construction, and biosensing applications. *Sensors.* 2021;21(19).
 150. Gao M, Liu X, Irfan M, Shi J, Wang X, Zhang P. Nickel-cobalt composite catalyst-modified activated carbon anode for direct glucose alkaline fuel cell. *Int J Hydrogen Energy* [Internet]. 2018;43(3):1805–15. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.114>
 151. Klaas L, Modibedi M, Mathe M, Su H, Khotseng L. Electrochemical studies of Pd-based anode catalysts in alkaline medium for direct glycerol fuel cells. *Catalysts.* 2020;10(9):1–11.
 152. del Olmo M, González-Casado a, Navas N a, Vilchez JL. {D}etermination of bisphenol {A}

- (B)(P)(A) in water by gas chromatography-mass spectrometry: Papers presented at Euroanalysis IX, Session on “Emerging Techniques in Environmental Analysis.” *Anal Chim Acta* [Internet]. 1997;346(97):87–92. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6TF4-3SB1NXS-1V/2/6eef0b7eba1c91439fd59f2780c92214>
153. Poerschmann J, Trommler U, Górecki T. Aromatic intermediate formation during oxidative degradation of Bisphenol A by homogeneous sub-stoichiometric Fenton reaction. Vol. 79, *Chemosphere*. 2010. p. 975–86.
 154. Santos FJ, Galceran MT. The application of gas chromatography to environmental analysis. *TrAC - Trends Anal Chem*. 2002;21(9–10):672–85.
 155. Wang Z, Jocelyn Paré JR. Chapter 3 Gas chromatography (GC): Principles and applications. *Tech Instrum Anal Chem*. 1997;18(C):61–91.
 156. Kaklamanos G, Aprea E, Theodoridis G. Mass spectrometry: principles and instrumentation [Internet]. Second Edi. *Chemical Analysis of Food: Techniques and Applications, Second Edition*. Elsevier Inc.; 2020. 525–552 p. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813266-1/00011-5>
 157. Shetty A, Goyal A. Total organic carbon analysis in water – A review of current methods. *Mater Today Proc* [Internet]. 2022;65:3881–6. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.173>
 158. Liu Z, Ding H, Zhao C, Wang T, Wang P, Dionysiou DD. Electrochemical activation of peroxymonosulfate with ACF cathode: Kinetics, influencing factors, mechanism, and application potential. *Water Res* [Internet]. 2019;159:111–21. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.04.052>
 159. Liu Z, Ren B, Ding H, He H, Deng H, Zhao C, et al. Simultaneous regeneration of cathodic activated carbon fiber and mineralization of desorbed contaminations by electro-peroxydisulfate process: Advantages and limitations. *Water Res* [Internet]. 2020 Mar;171:115456. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135419312333>
 160. Soleimani H, Baig MK, Yahya N, Khodapanah L, Sabet M, Demiral BMR, et al. Impact of carbon nanotubes based nanofluid on oil recovery efficiency using core flooding. *Results Phys* [Internet]. 2018;9:39–48. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.01.072>
 161. Bhakta N, Chakrabarti PK. XRD analysis, Raman, AC conductivity and dielectric properties of Co and Mn co-doped SnO₂ nanoparticles. Vol. 125, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2019.
 162. Zaman S, Zhang K, Karim A, Xin J, Sun T, Gong JR. Sonocatalytic degradation of organic pollutant by SnO₂/MWCNT nanocomposite. *Diam Relat Mater* [Internet]. 2017;76:177–83. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2017.05.009>
 163. Naghadeh SB, Vahdatifar S, Mortazavi Y, Khodadadi AA, Abbasi A. Functionalized MWCNTs effects on dramatic enhancement of MWCNTs/SnO₂ nanocomposite gas sensing properties at low temperatures. *Sensors Actuators, B Chem* [Internet]. 2016;223:252–60. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.09.088>
 164. Ovsienko I, Len T, Matzui L, Tkachuk V, Berkutov I, Mirzoiev I, et al. Magnetoresistance of functionalized carbon nanotubes: Der magnetoresistive Effekt von funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhren. *Materwiss Werksttech*. 2016;47(2–3):254–62.
 165. Rehman AU, Abbas SM, Ammad HM, Badshah A, Ali Z, Anjum DH. A facile and novel approach towards carboxylic acid functionalization of multiwalled carbon nanotubes and

- efficient water dispersion. *Mater Lett*. 2013;108:253–6.
166. Wepasnick KA, Smith BA, Schrote KE, Wilson HK, Diegelmann SR, Fairbrother DH. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon N Y* [Internet]. 2011;49(1):24–36. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.034>
 167. Elgrishi N, Rountree KJ, McCarthy BD, Rountree ES, Eisenhart TT, Dempsey JL. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J Chem Educ*. 2018;95(2):197–206.
 168. Randles JEB. A cathode ray polarograph. Part II.—The current-voltage curves. *Trans Faraday Soc* [Internet]. 1948;44:327–38. Available from: <https://xlink.rsc.org/?DOI=TF9484400327>
 169. Mu Y, Huang C, Li H, Chen L, Zhang D, Yang Z. Electrochemical degradation of ciprofloxacin with a Sb-doped SnO₂ electrode: performance, influencing factors and degradation pathways. *RSC Adv* [Internet]. 2019;9(51):29796–804. Available from: <https://xlink.rsc.org/?DOI=C9RA04860J>
 170. Subba Rao AN, Venkatarangaiah VT, Nagarajappa GB, Nataraj SH, Krishnegowda PM. Enhancement in the photo-electrocatalytic activity of SnO₂-Sb₂O₄ mixed metal oxide anode by nano-WO₃ modification: Application to trypan blue dye degradation. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2017 Oct;5(5):4969–79. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343717304712>
 171. Barauskienė I, Laukaitis G, Valatka E. Stainless steel as an electrocatalyst for overall water splitting under alkaline and neutral conditions. *J Electroanal Chem*. 2023;950(October).
 172. Singh H, Marley-Hines M, Chakravarty S, Nath M. Multi-walled carbon nanotube supported manganese selenide as a highly active bifunctional OER and ORR electrocatalyst. *J Mater Chem A*. 2022;10(12):6772–84.
 173. Gui L, Chen Z, Chen B, Song Y, Yu Q, Zhu W, et al. Preparation and characterization of ZnO/PEG-Co(II)-PbO₂ nanocomposite electrode and an investigation of the electrocatalytic degradation of phenol. *J Hazard Mater*. 2020;399(May).
 174. Martins M, Faleiro ML, Barros RJ, Veríssimo AR, Costa MC. Biological sulphate reduction using food industry wastes as carbon sources. *Biodegradation*. 2009;20(4):559–67.
 175. Kabdaşlı I, Bilgin A, Tünay O. Sulphate control by ettringite precipitation in textile industry wastewaters. *Environ Technol (United Kingdom)*. 2016;37(4):446–51.
 176. Nguyen TA, Juang RS. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chem Eng J* [Internet]. 2013;219:109–17. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.102>
 177. Xu L, Qian X, Wu J. Electrochemical degradation of aqueous bisphenol A using Ti/SnO₂-Sb/Ce-PbO₂ anode. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*. 2020;508(1):2–7.
 178. Deng K, Liu X, Li C, Hou Z, Huang H. An electrochemical omeprazole sensor based on shortened multi-walled carbon nanotubes-Fe₃O₄ nanoparticles and poly(2, 6-pyridinedicarboxylic acid). *Sensors Actuators, B Chem* [Internet]. 2017;253:1–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2017.06.117>
 179. Kuramitz H, Matsushita M, Tanaka S. Electrochemical removal of bisphenol A based on the anodic polymerization using a column type carbon fiber electrode. Vol. 38, *Water Research*. 2004. p. 2331–8.
 180. David K. Gosser Jr. - *Cyclic Voltammetry_ Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*-Wiley-VCH (1993).pdf.

181. Liu X, Peng Y, Qu X, Ai S, Han R, Zhu X. Multi-walled carbon nanotube-chitosan/poly(amidoamine)/DNA nanocomposite modified gold electrode for determination of dopamine and uric acid under coexistence of ascorbic acid. *J Electroanal Chem* [Internet]. 2011;654(1–2):72–8. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.01.024>
182. Su CC, Panopio L V., Peralta GL, Lu MC. Application of Fered-Fenton process for m - phenylenediamine degradation. *J Environ Sci Heal - Part A Toxic/Hazardous Subst Environ Eng*. 2013;48(9):1012–8.
183. Kuramitz H, Nakata Y, Kawasaki M, Tanaka S. Electrochemical oxidation of bisphenol A. Application to the removal of bisphenol A using a carbon fiber electrode. *Chemosphere* [Internet]. 2001 Oct;45(1):37–43. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653501000327>
184. Kim M, Song YE, Xiong JQ, Kim KY, Jang M, Jeon BH, et al. Electrochemical detection and simultaneous removal of endocrine disruptor, bisphenol A using a carbon felt electrode. *J Electroanal Chem* [Internet]. 2021 Jan;880:114907. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S157266572031136X>
185. Yang CW. Degradation of bisphenol A using electrochemical assistant Fe(II)-activated peroxydisulfate process. *Water Sci Eng* [Internet]. 2015;8(2):139–44. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wse.2015.04.002>
186. Wu W, Huang ZH, Hu ZT, He C, Lim TT. High performance duplex-structured SnO₂-Sb-CNT composite anode for bisphenol A removal. *Sep Purif Technol* [Internet]. 2017;179:25–35. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.032>
187. Dianati RA, Mengelizadeh N, Zazouli MA, Yazdani Cherati J, Balarak D, Ashrafi S. Photocatalytic degradation of bisphenol A by GO-TiO₂ nanocomposite under ultraviolet light: synthesis, effect of parameters and mineralisation. *Int J Environ Anal Chem* [Internet]. 2022 Sep 14;1–18. Available from: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/03067319.2022.2118055>
188. He H, Zhou Z. Electro-fenton process for water and wastewater treatment. Vol. 47, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2017. p. 2100–31.
189. Simić MD, Brdarić TP, Savić Rosić BG, Švorc L, Relić DJ, Aćimović DD. Degradation of bisphenol A via the electro-Fenton process using nanostructured carbon-metal oxide anodes: Intermediates and reaction mechanisms study. *J Environ Chem Eng*. 2024;12(5):0–11.
190. dos Santos CA, de Souza Cruz DR, da Silva WR, de Jesus GK, Santos AF, da Cunha GC, et al. Heterogeneous electro-Fenton process for degradation of bisphenol A using a new graphene/cobalt ferrite hybrid catalyst. *Environ Sci Pollut Res*. 2021;28(19):23929–45.
191. Zhang Y, Chen Z, Wu P, Duan Y, Zhou L, Lai Y, et al. Three-dimensional heterogeneous Electro-Fenton system with a novel catalytic particle electrode for Bisphenol A removal. *J Hazard Mater* [Internet]. 2020;393. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.067>
192. Babuponnusami A, Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chem Eng J* [Internet]. 2012;183:1–9. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.010>
193. Cai J, Zhou M, Pan Y, Lu X. Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by anodic oxidation and electro-Fenton using BDD anode: Influencing factors and mechanism. *Sep Purif Technol* [Internet]. 2020;230(May 2019):115867. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115867>
194. dos Santos CA, de Souza Cruz DR, da Silva WR, de Jesus GK, Santos AF, da Cunha GC, et

- al. Heterogeneous electro-Fenton process for degradation of bisphenol A using a new graphene/cobalt ferrite hybrid catalyst. Vol. 28, Environmental Science and Pollution Research. 2021. p. 23929–45.
195. Nadali Pishnamaz HM, Ranjbar E, Baghdadi M. Application of iron-intercalated graphite for modification of nickel foam cathode in heterogeneous electro-Fenton system: Bisphenol A removal from water at neutral pH. *Chemosphere* [Internet]. 2023;339(April):139787. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139787>
 196. Zhang Y, Chen Z, Wu P, Duan Y, Zhou L, Lai Y, et al. Three-dimensional heterogeneous Electro-Fenton system with a novel catalytic particle electrode for Bisphenol A removal. *J Hazard Mater* [Internet]. 2020;393(March 2019):120448. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.067>
 197. Lin L, Zhang F, Hou X, Wang L, Wu W, Wang L, et al. Fe@Fe₂O₃/etched carbon felt as a cathode for efficient bisphenol a removal in a flow-through electro-Fenton system: Electron transfer pathway and underlying mechanism. *Sep Purif Technol*. 2024;334(November 2023).
 198. Li Y, Dong H, Xiao J, Li L, Chu D, Hou X, et al. Advanced oxidation processes for water purification using percarbonate: Insights into oxidation mechanisms, challenges, and enhancing strategies. *J Hazard Mater* [Internet]. 2023;442(August 2022):130014. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130014>
 199. Giannakis S, Lin KYA, Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs). *Chem Eng J* [Internet]. 2021;406(June 2020):127083. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127083>
 200. Liu W, Lu Y, Dong Y, Jin Q, Lin H. A critical review on reliability of quenching experiment in advanced oxidation processes. *Chem Eng J* [Internet]. 2023;466(February):143161. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143161>
 201. Li L, Yin Z, Cheng M, Qin L, Liu S, Yi H, et al. Insights into reactive species generation and organics selective degradation in Fe-based heterogeneous Fenton-like systems: A critical review. *Chem Eng J* [Internet]. 2023;454(P3):140126. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140126>
 202. Wang L, Li B, Dionysiou DD, Chen B, Yang J, Li J. Overlooked Formation of H₂O₂ during the Hydroxyl Radical-Scavenging Process When Using Alcohols as Scavengers. *Environ Sci Technol*. 2022;56(6):3386–96.
 203. Wang S, Tang Z, Zhang Z, Fang X, Li F. Efficient Singlet Oxygen Generation via ZIF67@CNT Three-Dimensional Electrodes for Highly Effective Decomposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon with Low Energy Consumption. *ACS ES T Water*. 2023;3(11):3544–53.
 204. Ding H, Zhu Y, Wu Y, Zhang J, Deng H, Zheng H, et al. In Situ Regeneration of Phenol-Saturated Activated Carbon Fiber by an Electro-peroxymonosulfate Process. *Environ Sci Technol*. 2020;54(17):10944–53.
 205. Li X, Ye Z, Xie S, Li H, Lv Y, Wang Y, et al. Insight into the performance and mechanism of peroxymonosulfate activation by B, N co-doped hierarchical porous carbon for phenol degradation. *J Environ Chem Eng* [Internet]. 2022 Oct;10(5):108264. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221334372201137X>
 206. Chen C, Sun H, Zhang S, Su X. Structure-property relationship and mechanism of peroxymonosulfate activation by nitrogen-doped biochar for organic contaminant oxidation. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2023;609(2519):155294. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155294>

207. Pospíšil P, Prasad A, Rác M. Mechanism of the Formation of Electronically Excited Species by Oxidative Metabolic Processes: Role of Reactive Oxygen Species. *Biomolecules* [Internet]. 2019 Jul 5;9(7):258. Available from: <https://www.mdpi.com/2218-273X/9/7/258>
208. Le Behec M, Pigot T, Lacombe S. Chemical Quenching of Singlet Oxygen and Other Reactive Oxygen Species in Water: A Reliable Method for the Determination of Quantum Yields in Photochemical Processes? *ChemPhotoChem* [Internet]. 2018 Jul 23;2(7):622–31. Available from: <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cptc.201800038>
209. Ossola R, Jönsson OM, Moor K, McNeill K. Singlet Oxygen Quantum Yields in Environmental Waters. *Chem Rev* [Internet]. 2021 Apr 14;121(7):4100–46. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.chemrev.0c00781>
210. Nkhili E, Boguta P, Bejger R, Guyot G, Sokołowska Z, Richard C. Photosensitizing properties of water-extractable organic matter from soils. *Chemosphere* [Internet]. 2014;95:317–23. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.023>
211. Guo Y, Long J, Huang J, Yu G, Wang Y. Can the commonly used quenching method really evaluate the role of reactive oxygen species in pollutant abatement during catalytic ozonation? *Water Res* [Internet]. 2022;215(March):118275. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118275>
212. Wang J, Wang S. Reactive species in advanced oxidation processes: Formation, identification and reaction mechanism. *Chem Eng J* [Internet]. 2020;401:126158. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126158>
213. Han Q, Wang M, Sun F, Yu B, Dong Z, Li P, et al. Effectiveness and degradation pathways of bisphenol A (BPA) initiated by hydroxyl radicals and sulfate radicals in water: Initial reaction sites based on DFT prediction. *Environ Res*. 2023;216(October 2022):1–10.
214. Kondrakov AO, Ignatev AN, Frimmel FH, Bräse S, Horn H, Revelsky AI. Formation of genotoxic quinones during bisphenol A degradation by TiO₂ photocatalysis and UV photolysis: A comparative study. *Appl Catal B Environ* [Internet]. 2014;160–161(1):106–14. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.05.007>
215. Potakis N, Frontistis Z, Antonopoulou M, Konstantinou I, Mantzavinos D. Oxidation of bisphenol A in water by heat-activated persulfate. *J Environ Manage* [Internet]. 2017;195:125–32. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.045>
216. Darsinou B, Frontistis Z, Antonopoulou M, Konstantinou I, Mantzavinos D. Sono-activated persulfate oxidation of bisphenol A: Kinetics, pathways and the controversial role of temperature. *Chem Eng J* [Internet]. 2015;280:623–33. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.061>
217. Fischer S, Hodges G, Loisel-joubert S, Rivetti C, Roberts J, Schirmer K. Addressing the challenges of acute fish toxicity hazard classification using a non-animal defined approach. 2025;(Oecd 203):1–14.
218. Butnariu M. Heavy metals as pollutants in the aquatic Black Sea ecosystem. In: *Bacterial Fish Diseases* [Internet]. Elsevier; 2022. p. 31–57. Available from: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780323856249000038>
219. Gatnik MF, Worth A. Review of software tools for toxicity prediction. *JRC Sci Tech Rep*. 2010;1–22.

8. Биографија аутора

Марија Симић, мастер професор хемије, рођена је 17. јанура 1994. године у Лозници. Основну школу „Кадинача“ и Гимназију „Вука Караџић“ завршила је такође у Лозници. Основне академске студије на смеру Професор хемије је уписала 2013. године на Хемијском факултету, Универзитета у Београду, а школске 2016/2017. године је прешла на интегрисане основне и мастер академске студије, смер Настава хемије. Завршни рад под насловом „Процена аутентичности меда у погледу начина производње на основу односа стабилних изотопа угљеника“ одбранила је 2018. године на Хемијском факултету, Универзитета у Београду и стекла звање Мастер професор хемије. Докторске академске студије, смер Хемија, уписала је 2019. године на Хемијском факултету, Универзитета у Београду на катедри за Примењену хемију.

У периоду од новембра 2018. до марта 2022. године радила је позицији наставника хемије у ОШ „Живомир Савковић“, ОШ „Десанка Максимовић“, Гимназији „Патријарх Павле“, Филолошкој гимназији, СШ „Свети Сава“ и СТШ „Михајло Пупин“. Поред наведене позиције обављала је и функцију одељењског старешине. Од марта 2022. године запослена је као истраживач приправник у Лабораторији за физичку хемију (050), Института за нуклеарне науке „Винче“ – Института од националног значаја за Републику Србију и ангажована на истраживачкој теми „Уклањање загађујућих супстанци из животне средине“. 2023. и 2024. године је била сарадник на националном пројекту „Пити или не пити?“ под руководством др Данке Д. Аћимовић. Звање истраживач сарадник стиче децембра 2023. године након пријаве теме докторске дисертације „Деградацији бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима“.

Марија Симић бави се научноистраживачким радом у области хемије животне средине, са циљем испитивања механизма, развоја и примене унапређених оксидационих процеса за пречишћавање отпадних вода загађених органским загађујућим супстанцама. Њено истраживање обухвата синтезу и карактеризацију електродних материјала за примену у електрохемији, посебно у оквиру напредних оксидационих процеса (AOPs), са фокусом на анодној оксидацији и њеном комбиновању са другим методама. Посебно се бави испитивањем механизма разградње, идентификацијом интермедијера и кинетичком анализом процеса.

Листа радова

Као резултат ове дисертације проистекла су два научна рада, 4 саопштења на међународним скуповима штампано у изводу, један рад саопштен на међународном скупу штампан у изводу и једно саопштење на скупу националног значаја штампан у изводу:

Научни радови објављени у међународним часописима изузетних вредности (M21a)

1. **Marija D. Simić**, Branislava G. Savić, Miloš R. Ognjanović, Dalibor M. Stanković, Dubravka J. Relić, Danka D. Aćimović, Tanja P. Brdarić, Degradation of bisphenol A on SnO₂-MWCNT electrode using electrochemical oxidation, Journal of Water Process Engineering, 2023, vol. 51, 103416.
<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.103416>

Научни радови објављени у врхунском међународном часопису (M21)

1. **Marija D. Simić**, Tanja P. Brdarić, Branislava G. Savić Rosić, L'ubomír Švorc, Dubravka J. Relić, Danka D. Aćimović, Degradation of bisphenol A via the electro-Fenton process using nanostructured carbon-metal oxide anodes: Intermediates and reaction mechanisms study, Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, vol.12, 113369.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113369>

Радови саопштени на међународном скупу штампани у целини (M33)

1. **Marija Simić**, Danka Aćimović, Branislava Savić, Marija Ječmenica Dučić, Ivana Perović, Dragana Vasić Anićijević, Tanja Brdarić, The oxygen evolution reaction at tin dioxide-carbon-based electrodes, 30th International Conference Ecological Truth & Environmental Research-EcoTER'23, 20-23 June, 2023, Stara Planina, Serbia, Proceedings, 465-468, ISBN 978-86-6305-137-9
2. **Marija Simić**, Danka Aćimović, Branislava Savić Rosić, Marija Ječmenica Dučić, Katarina Stojanović, Danijela Maksin, Tanja Bradrić, Kinetic study of degradation bisphenol A by Fenton process, 31st International Conference Ecological Truth & Environmental Research-EcoTER'24, 18-21 June, 2024, Sokobanja, Serbia, Proceedings, 472-475, ISBN 978-86-6305-152-2
3. **Marija Simić**, Danka Aćimović, Marija Kovačević, Katarina Stojanović, Branislava Savić Rosić, Dragana Vasić Anićijević, Tanja Brdarić, Impact of initial concentration of H₂O₂ on BPA degradation efficiency by Fenton reagent, 17th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 23-27 September, 2024, Belgrade, Serbia, Proceedings, Volume I, 77-80, ISBN-978-86-82475-44-6
<https://doi.org/10.46793/Phys.Chem24I.077S>
4. **Marija Simić**, Marija Kovačević, Katarina Stojanović, Marija Ječmenica Dučić, Dragana Vasić Anićijević, Tanja Brdarić, Danka Aćimović, Prediction of Bisphenol A degradation pathways during electrochemical oxidation, 17th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 23-27 September, 2024, Belgrade, Serbia, Proceedings, Volume I, 81-84, ISBN-978-86-82475-44-6
<https://doi.org/10.46793/Phys.Chem24I.081S>

Радови саопштени на међународним скуповима штампани у изводу (M34)

1. **Marija Simić**, Branislava Savić, Branislav Nastasijević, Dragana Vasić Anićijević, Marija Ječmenica Dučić, Danka Aćimović, Tanja Brdarić, Mass Spectrometry Detection of Intermediaries During Electrochemical Oxidation of bisphenol A, The 2nd DIFENEW International Student Conference - DISC2022, 6th December, 2022, Novi Sad, Serbia, Abstract book, 24, ISBN 978-86-6022-543-8

Научна саопштења са националних конференција штампана у извод (M64)

1. **Marija Simić**, Branislava Savić, Tanja Brdarić, Marija Ječmenica Dučić, Marija Kovačević, Dragana Vasić Anićijević, Danka Aćimović, Degradation of BPA using Fenton process, 9th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem2023, 4-7th June, 2023, Kladovo, Serbia, Book of abstracts, 183, ISBN 978-86-7132-082-5

Прилог 1

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Марија Д. Симић

Број индекса дх05/2019

- **Изјављујем**

да је докторска дисертација по насловом

Деградација бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целости ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа ;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица

У Београду,

Потпис аутора

Прилог 2

Изјава о истоветности штампане и електронеске верзије докторског рада

Име и презиме аутора: Марија Д. Симић

Број индекса: дх05/2019

Студијски програм: Хемија

Наслов рада: Деградација бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима

Ментор 1: др Данка Д. Аћимовић, (виши) научни сарадник Универзитета у Београду, Институт за нуклеарне науке „Винча“ – Институт од националног значаја за Републику Србију

Ментор 2: др Дубравка Ј. Релић, ванредни професор Универзитета у Београду, Хемијски факултет

Изјављуем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавама да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што си име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објављени на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

У Београду,

Потпис аутора

Прилог 3

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитали репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Деградација бисфенола А електрохемијским унапређеним оксидационим процесима

која је моје ауторско дело.

Дисертација са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу, могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство - некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство - некомерцијално - без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство - некомерцијално - делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство - без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство - делити под истим условима (CC BY-SA)

У Београду,

Потпис аутора

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.