

Katalitička aktivnost uzoraka pseudobemita impregniranih različitim koncentracijama kobalta u oksidativnoj degradaciji tartrazina u prisustvu Oksona

SANJA R. MARINOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

TIHANA M. MUDRINIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

MARIJA J. AJDUKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

NATAŠA P. JOVIĆ-JOVIČIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

PREDRAG T. BANKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

TATJANA B. NOVAKOVIĆ, Univerzitet u Beogradu,

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju,

Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd

Originalni naučni rad

UDC: 66.097.3

DOI: DOI: 10.5937/tehnika2403250M

Pseudobemit je impregnisan kobaltom postupkom kapilarne impregnacije. Za impregnaciju su korišćene dve koncentracije kobalta (3 mas% i 6 mas% Co^{2+} u odnosu na masu pseudobemita). Dobijeni materijali su žareni na 500°C. Sintetisani katalizatori su ispitani u procesu oksidativne degradacije boje tartrazina u prisustvu Oksona kao izvora sulfatnih anjon radikala. Ispitivan je uticaj temperature na efikasnost degradacije boje. Uočeno je da brzina degradacije raste sa porastom temperature. Eksperimentalno dobijeni rezultati su testirani korišćenjem najčešćih kinetičkih modela i utvrđeno je da reakcija u svim slučajevima sledi brzinu pseudo-prvog reda. Takođe je uočeno da sa porastom sadržaja kobalta raste efikasnost katalizatora. Da bi se odredilo koja je reaktivna oksidativna vrsta dominantna u ispitivanom procesu, u reakcionim sistemima je dodavan tercijalni butanol, odnosno etanol. Utvrđeno je da su sulfatni anjon radikali dominantna reaktivna vrsta.

Ključne reči: pseudobemit, impregnacija kobaltom, napredni oksidativni procesi, peroksimonosulfat, degradacija boje

1. UVOD

Pseudobemit, poznat i kao alumina monohidrat ($AlO(OH)$), predstavlja hidratizirani aluminijum oksid (aluminu). Za razliku od bemita koji je kristalan, pseu-

dobemit je amorfan, sa većom specifičnom površinom i zapreminom pora nego bemit [1]. Termičkom dehidracijom (kalcinacijom) pseudobemita (kao i bemita) na temperaturama između 230°C i 1.100°C nastaju prelazne faze alumine. Ove faze su metastabilni polimorfni oblici alumine [2, 3].

Adresa autora: Sanja Marinović, Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Beograd, Njegoševa 12

e-mail: sanja.marinovic@ihtm.bg.ac.rs

Rad primljen: 21.05.2024.

Rad prihvaćen: 05.06.2024.

Prilikom kalcinacije pseudobemita, on prolazi kroz nekoliko metastabilnih faza koje obuhvataju γ -, δ - θ - Al_2O_3 i na kraju nastaje termodinamički stabilna faza α - Al_2O_3 . Do formiranja γ - Al_2O_3 dolazi pri kalcinaciji pseudobemita na temperaturi oko 500°C [4]. γ - Al_2O_3 se odlikuje velikom specifičnom površinom, velikim

adsorpcionim kapacitetom i dobrom katalitičkom aktivnošću. Zbog toga ima široku primenu kao adsorbens, katalizator ili nosač katalizatora [5].

Na fizička svojstva katalizatora sa metalom kao aktivnom komponentom, veliki uticaj ima tip nosača koji se koristi. Njegova specifična površina, kao i raspodela veličine i zapremina pora, utiču na disperziju metalnih aktivnih centara i time na aktivnost katalizatora [6]. Katalizatori kod kojih je kobalt aktivna komponenta, a nosač alumina su u velikoj meri ispitivani u procesima kao što je Fišer Tropš (Fischer-Tropsch) sinteza [6, 7], suvo reformiranje metana [8], procesima dobijanja vodonika [9], procesima oksidacije isparljivih organskih proizvoda [10], reakcijama hidrodesulfurizacije [11] i drugim [12].

Za dobijanje katalizatora gde je kobalt aktivna vrsta, obično se u sintezi koristi impregnacija rastvorom određene soli kobalta, koji se nanosi na nosač katalizatora. Postoje dva tipa impregnacije: mokra i kapilarna impregnacija. U oba slučaja voda se zatim uklanja sušenjem, nakon čega sledi žarenje pri kom nastaju oksidi metala ili se dalje dešava redukcija oksida do metala. Tokom ovih procesa dolazi do interakcije soli metala sa nosačem katalizatora [13].

Reakcije katalitičke oksidacije sa Oksonom spadaju u reakcije Fentonovog tipa u kojima je Okson (Oxone®: $\text{KHSO}_5 \cdot 0,5\text{KHSO}_4 \cdot 0,5\text{K}_2\text{SO}_4$) izvor reaktivnih sulfatnih anjon radikala. Ovi procesi su veoma efikasni u degradaciji različitih organskih zagađujućih materija vode. Okson je ekološki prihvatljiv oksidant koji ima široku primenu [14]. Pokazalo se da su heterogeni katalizatori na bazi kobalta najefikasniji u aktivaciji Oksona [15]. U literaturi su prijavljeni različiti nosači kobaltnih katalizatora, kao što su metalni oksidi, slojeviti dvostruki hidroksidi, ugljenični kompoziti itd. [15, 16].

Prema našem saznanju, kobaltom impregnisani katalizatori kod kojih je alumina nosač nisu ispitivani u procesu oksidativne degradacije organskih zagađujućih supstanci u vodama u prisustvu Oksona. Naša grupa je prethodno ispitivala kobaltom dopirane alumine dobijene sol-gel postupkom u ovom tipu procesa [17], dok je u ovom radu sintetisan katalizator koristeći suhu impregnaciju pseudobemita kobaltom nakon čega je katalizator žaren na 500°C . Tako dobijen materijal je ispitivan kao katalizator za aktivaciju Oksona u procesu degradacije prehrambene boje tartrazina. Azo boja tartrazin je izabrana kao model zagađujuće materije u vodi za ispitivanje katalitičke oksidativne degradacije.

Iako se koristi kao prehrambena boja, mnoga istraživanja su pokazala da prisustvo tartrazina u vodi može da izazove brojne zdravstvene probleme, kao što su alergije, astma, pa čak i tumori štitne žlezde. Takođe

može negativno uticati na gastrointestinalni i respiratorni trakt i centralni nervni sistem [18].

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1. Materijali

Svi materijali su korišćeni u obliku u kojem su dopremljeni, bez daljeg prečišćavanja. Pseudobemit je dobijen od firme Aloxid. Okson, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i tartrazin su dobijeni od firme Sigma Aldrich.

2.2. Sinteza katalizatora

Pre impregnacije rastvorom $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, pseudobemit je osušen na 110°C tokom 24 h. Korišćen je postupak kapilarne impregnacije. Adekvatne zapremine rastvora $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ koncentracije $0,05 \text{ mol dm}^{-3}$ i $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ ukapavane su na osušeni pseudobemit da bi se dobili materijali sa masenim udelom Co^{2+} od 3 mas% i 6 mas% u odnosu na masu pseudobemita. Nakon impregnacije uzorci su ostavljeni na sobnoj temperaturi tokom 24 h, a zatim su sušeni na 85°C tokom 2h i na kraju na 110°C tokom 24 h. Osušeni materijali su nakon toga prebačeni u cevnu peć i žareni tokom 6 sati na temperaturi od 500°C . Brzina zagrevanja je bila $2^\circ\text{C}/\text{min}$. Dobijeni uzorci su označeni kao 3%CoPB, 6%CoPB i ispitivani su kao katalizatori u degradaciji tartrazina.

2.3. Katalitički testovi

U svim katalitičkim testovima je korišćeno 200 cm^3 vodenog rastvora tartrazina termostiranog korišćenjem termostata Julabo MC 4. Nakon dostizanja željene reakcione temperature 1 cm^3 rastvora Oksona (koji sadrži 40 mg Oksona) i 10 mg katalizatora dodati su istovremeno u rastvor boje, a ovaj momenat je uzet kao početak reakcije (nulti minut). Alikvoti su uzimani u unapred određenim vremenskim intervalima nakon početka reakcije. Degradacija boje praćena je pomoću UV-Vis spektrofotometra (Thermo Scientific, Evolution 20). Prilikom degradacije tartrazina dolazi do smanjenja intenziteta pikova u UV-Vis spektru boje, pri čemu je posmatran karakteristični pik za tartrazin na 426 nm. Opadanje intenziteta ovog pika povezano je sa dekolorizacijom rastvora tartrazina.

Praćen je uticaj temperature na efikasnost razgradnje boje. Početna koncentracija boje je bila 50 mg dm^{-3} u svim eksperimentima. Uticaj temperature je ispitivan na 20°C , 25°C , 30°C , i 35°C pri nepodešenom pH rastvora. Eksperimentalno dobijeni podaci testirani su korišćenjem kinetičkih modela nultog, pseudo-prvog i pseudo-drugog reda, kako bi se utvrdilo koji model najbolje opisuje eksperimentalne rezultate.

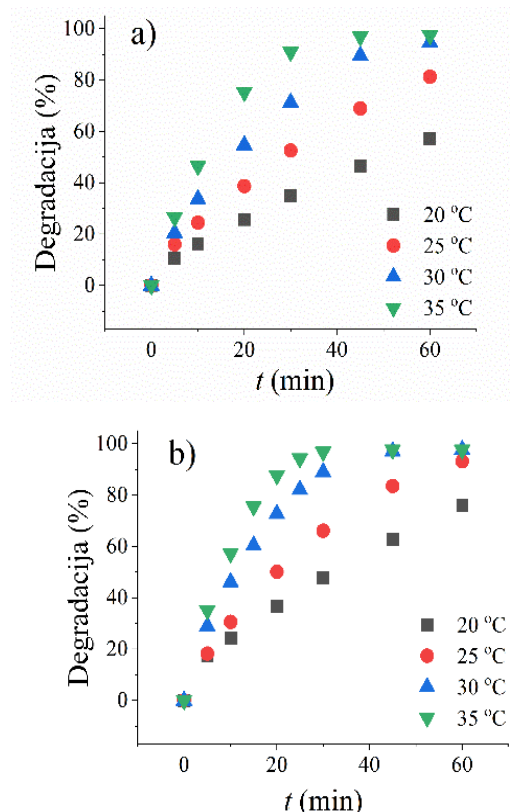
Pre katalitičkih testova, ispitana je adsorpcija tartrazina na sintetisanim katalizatorima kao adsorbensima, bez prisustva Oksona, kako bi se utvrdio udeo

zmanjenja koncentracije tartrazina u rastvoru usled adsorpcionog procesa. Količina adsorbovane boje je bila manja od 3%. Degradacija tartrazina sa Oksonom bez katalizatora pod istim eksperimentalnim uslovima bila je zanemarljiva. Na osnovu toga sledi da je neophodno prisustvo katalizatora za aktivaciju Oksona.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

3.1. Uticaj temperature reakcije

Uticaj temperature reakcije je ispitan za temperature od 20°C, 25°C, 30°C, i 35°C, pri čemu su temperature odabrane tako da se omogući praćenje degradacije boje. Inicijalni testovi su urađeni na 25°C i trajali su 240 minuta kako bi se utvrdilo kada dolazi do potpunog nestanka posmatranog pika na 426 nm. Pri korišćenju katalizatora 3%CoPB potpuna degradacija je nastupila posle 210 min, dok je kod 6%CoPB pik na 426 nm nestao već posle 90 minuta. To ukazuje da veća koncentracija kobalta u katalizatoru utiče na povećanje njegove efikasnosti u procesu degradacije tartrazina.



Slika 1 - Uticaj temperature na procenat degradacije za katalizator: a) 3%CoPB i b) 6%CoPB ($m_{kat} = 10$ mg, $C_{o,boje} = 50$ mg dm⁻³)

U ostalim testovima ispitivano vreme reakcije je bilo 60 minuta. Na slici 1 je prikazan uticaj temperature na procenat degradacije tartrazina, praćeno na piku na 426 nm.

Uočeno je da sa porastom temperature raste brzina degradacije pri korišćenju oba katalizatora, ali je rea-

kcija znatno brža za 6%CoPB pri svim temperaturama. Kod 3%CoPB potpuna degradacija na ispitivanom piku je postignuta posle 45 minuta za temperaturu 30°C, a posle 60 minuta za temperaturu 35°C. Što se tiče katalizatora 6%CoPB, potpuna degradacija ostvarena je posle 90 minuta na temperaturi od 25°C, 45 minuta na 30°C, a već posle 30 minuta na temperaturi 35°C.

Dobijeni eksperimentalni podaci su testirani korišćenjem linearnih kinetičkih modela nultog, pseudo-prvog i pseudo-drugog reda. Najbolje slaganje dobijeno je za pseudo-prvi red reakcije. Ovakav rezultat je očekivan jer je Okson korišćen u velikom višku. Pregledom literature je uočeno da je i u drugim, sličnim sistemima dobijeno najbolje slaganje sa kinetičkim modelom pseudo-prvog reda [17, 19].

U tabeli 1 prikazane su dobijene vrednosti za konstantu brzine pseudo-prvog reda (k_1) i kvadrat koeficijenta korelacije (R^2). Iz tabele se može uočiti da konstanta brzine reakcije raste približno dva puta pri porastu temperature za 5°C u opsegu od 20°C do 30°C, pri porastu temperature sa 30°C na 35°C za oba katalizatora. Da bi se odredila energija aktivacije, E_a , korišćena je Arenijusova jednačina u logaritamskom obliku (jednačina 1):

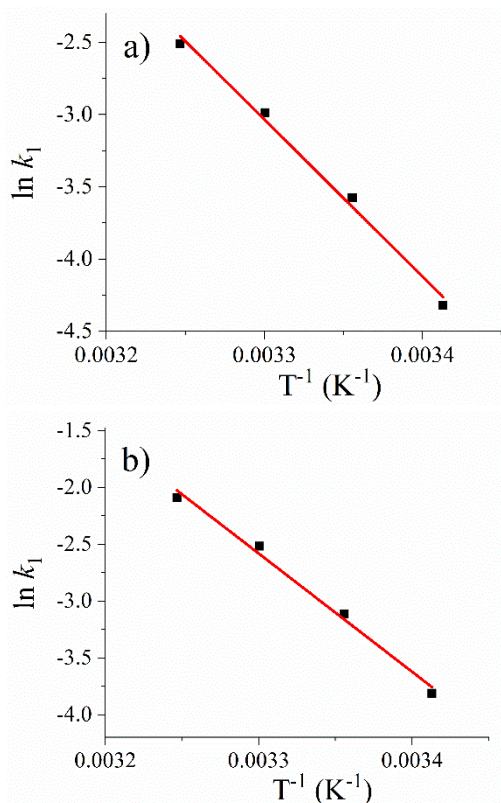
$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT \quad (1)$$

Tabela 1. Kinetički parametri za pseudo-prvi red reakcije

3%CoPB		
T (°C)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
20	0,0133	0,9987
25	0,0261	0,9936
30	0,0504	0,9912
35	0,0812	0,9965
6%CoPB		
T (°C)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
20	0,0221	0,9892
25	0,0445	0,9872
30	0,0807	0,9919
35	0,1238	0,9927

k_1 - konstanta brzine pseudo-prvog reda; R^2 - kvadrat koeficijenta korelacije.

E_a je izračunata iz nagiba grafika $\ln k_1 - 1/T$, slika 2. Za katalizator 3%CoPB je dobijena vrednost $E_a = 88.5$ kJ mol⁻¹, a za katalizator 6%CoPB je dobijena vrednost $E_a = 84.8$ kJ mol⁻¹. Dobijene vrednosti su u saglasnosti sa vrednostima koje su drugi autori dobili u sličnim sistemima [17, 20, 21].



Slika 2 - Zavisnosti $\ln k_1$ od T^{-1} za: a) 3%CoPB i b) 6%CoPB A - konstanta vezana za geometriju; T - termodinamička temperatura (K) i R - univerzalna gasna konstanta ($8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

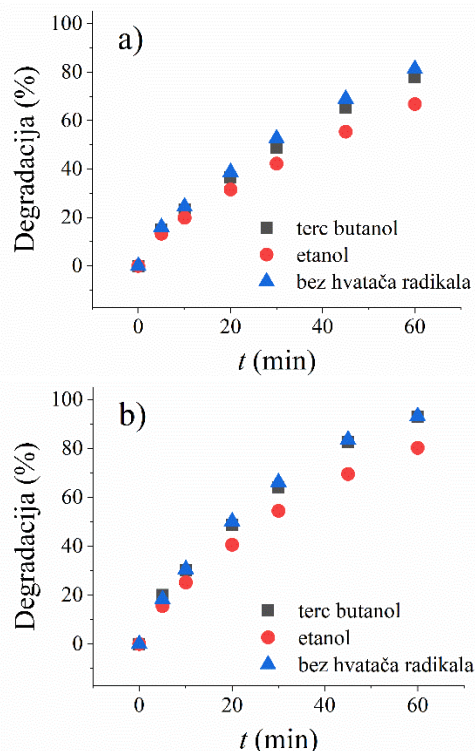
3.2. Uticaj hvatača radikala i određivanje reaktivnih vrsta

Literaturni podaci su pokazali da pri korišćenju katalizatora sa oksidima prelaznih metala kao aktivnom vrstom obično nastaju radikali, kao dominantne reaktivne vrste [22]. U slučaju peroksimonosulfata, koji ulazi u sastav Oksona, aktivacijom pomoću katalizatora na bazi kobalta najčešće kao aktivna vrsta nastaju sulfatni anjon radikali ($\text{SO}_4^{\cdot-}$).

Međutim, prilikom aktivacije oksona kobaltom, jedan od koraka u vrlo kompleksnom mehanizmu ove reakcije je i nastajanje hidroksilnih (HO^{\cdot}) radikala, koji takođe mogu učestvovati u reakciji degradacije organske zagađujuće supstance u vodi. Zato je neophodno utvrditi koja je oksidativna reaktivna vrsta dominantna u ispitivanoj reakciji degradacije tartrazina.

U jednom od naših prethodnih radova su reaktivne vrste određene korišćenjem elektronske paramagnetne rezonance (EPR) za degradaciju tartrazina u prisustvu Oksona uz kobaltom impregnisanu pilarenu glinu kao katalizator. Utvrđeno je da je dominantna reaktivna vrsta sulfatni anjon radikal, a da su takođe prisutni i hidroksil radikali [23]. Slične rezultate dobili su i drugi autori [24, 25].

U ovom radu identifikacija oksidativnih reaktivnih vrsta vršena je korišćenjem hvatača radikala. Kao hvatači radikala korišćeni su tercijalni butanol (t-BuOH), koji se koristi kao hvatač hidroksilnih radikala i etanol (EtOH) koji je hvatač sulfatnih anjon radikala [26, 27].



Slika 3 - Uticaj hvatača radikala na procenat degradacije tartrazina za katalizator: a) 3%CoPB i b) 6%CoPB ($T = 25^\circ\text{C}$, $m_{kat} = 10 \text{ mg}$, $C_{o,boje} = 50 \text{ mg dm}^{-3}$)

Ova tehnika je zasnovana na razlikama u reaktivnosti i brzini reakcije između radikalnih vrsta prisutnih u sistemu i određenog alkohola. Literaturni podaci ukazuju da t-BuOH reaguje skoro 1000 puta većom brzinom sa hidroksilnim radikalima u odnosu na sulfatne anjon radikale. S druge strane EtOH reaguje približno istom brzinom sa oba tipa radikala. U zavisnosti od prisutnih radikalnih vrsta i koncentracije dodatog alkohola očekuje se smanjenje brzine degradacije zbog reakcije određenog tipa radikala sa dodatim alkoholom. Na osnovu toga se može odrediti dominantna reaktivna vrsta u procesu degradacije [28].

Koncentracije t-BuOH i EtOH bile su 100 mmol dm^{-3} . Reakcioni uslovi su bili isti kao u ostalim katalitičkim testovima. Temperatura reakcije je bila 25°C i reakcija je praćena tokom 60 min. Na slici 3 prikazan je uticaj hvatača radikala na procenat degradacije tartrazina. Uočava se da u prisustvu t-BuOH dolazi do neznatnog usporavanja reakcije. S druge strane u prisustvu EtOH je znatno izraženije smanjenje brzine degradacije boje. Kako u prisustvu EtOH dolazi

do većeg usporavanja reakcije nego u prisustvu t-BuOH može se zaključiti da je dominantna oksidativna vrsta SO_4^- , dok HO^\cdot , iako pokazuju izvesnu reaktivnost, mnogo manje utiču na ispitivani proces.

Za oba katalizatora je određeno izluživanje kobaltnih jona prilikom ispitivanog procesa korišćenjem tehnike indukciono-spregnute plazme (ICP-OES – model iCAP 6500 Duo ICP; Thermo Fisher Scientific, Cambridge, UK sa iTEVA operativnim softverom). Ispitivanje je vršeno za reakciju na 25°C . Dobijeno je $256,6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za 3%CoPB i $367,0 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ za 6%CoPB. Obe vrednosti su znatno ispod standarda za otpadne vode koji propisuje Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi koji iznosi $1000 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ [29].

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu je ispitivana efikasnost pseudobemitnih katalizatora, sa različitim sadržajem kobalta (3 mas% i 6 mas% Co^{2+} u odnosu na pseudobemit) u katalitičkoj oksidativnoj degradaciji prehrambene boje tartrazin u prisustvu Oksona. Katalizatori su označeni sa 3%CoPB i 6%CoPB. Oba katalizatora su se pokazala aktivnim pri čemu je katalizator sa većim sadržajem kobalta imao veću efikasnost. Utvrđeno je da se sa ispitivanim katalizatorima reakcija može pratiti i na nižim temperaturama, pošto su oba katalizatora pokazala značajnu aktivnost i na 20°C . U svim slučajevima se degradacija tartrazina mogla opisati kinetikom pseudo-prvog reda, pri čemu je razlika u konstantama brzine za katalizator 6%CoPB skoro dvaput veća nego za 3%CoPB na nižim temperaturama, dok je na višim ta razlika znatno manja. Dobijene energije aktivacije ne razlikuju se mnogo za korišćene katalizatore i u saglasnosti su sa literaturnim navodima za slične sisteme. Za određivanje dominantne reaktivne oksidativne vrste u ispitivanom procesu, korišćeni su tercijalni butanol, odnosno etanol. Utvrđeno je da su sulfatni anjon radikali dominantna reaktivna vrsta. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da oba katalizatora pokazuju izvrsnu efikasnost u procesu degradacije tartrazina na temperaturama iznad 25°C . Međutim i pri nižim temperaturama se postiže dobra efikasnost i izborom dužeg vremena reakcije se takođe može postići popuna degradacija.

5. ZAHVALNICA

Ovo istraživanje je finansijski podržalo Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (Br. ugovora: 451-03-66/2024-03/200026).

LITERATURA

[1] Liu Q, Wang A, Wang X, Gao P, Wang X, Zhang T, Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous γ -alumina from boehmite sol, *Micro-*

porous and Mesoporous Materials, Vol. 111, pp. 323–333, 2008.

- [2] Zhang Z, Pinnavaia T, Mesostructured Forms of the Transition Phases η - and χ - Al_2O_3 , *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 47, pp. 7501–7504, 2007.
- [3] Obrenović Z, Nikolić Lj, Filipović R, Milanović M, Stijepović I, Uticaj procesnih parametara na morfologiju i adsorpcione osobine nanokristalnog bemita, *Hemijska industrija* Vol. 68, pp. 357–362, 2014.
- [4] Tsukada T, Segawa H, Yasumori A, Okada K, Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 9, pp. 549–553, 1999.
- [5] Xie Y, Kocafee D, Kocafee Y, Cheng J, Liu W, The effect of novel synthetic methods and parameters control on morphology of ofnano-alumina particles, *Nanoscale Research Letters*, Vol. 11, 259, 2016.
- [6] Taher N. M, Mahmoudi M, Sajjadivand S, Cobalt Catalysts Preparation and Characterization over Alumina Support for Fischer Tropsch Synthesis, *Biofuels Engineering*, Vol. 2, pp. 51-61, 2017.
- [7] Jacobs G, Das T. K, Zhang Y, Li J, Raicoillet G, Davis, B. H. Fischer–Tropsch synthesis: support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts, *Applied Catalysis A*, Vol. 233, pp. 263-281, 2002.
- [8] Bach M. H. T, Tran N. T, Tran T. N.T, Nguyen V. C, Nguyen HAT, Alumina support for cobalt catalyst in a methane dry reforming reaction: the role of water content in a solvent medium, *International Journal of Chemical Engineering*, Vol. 2021, 6681796, 2021.
- [9] Akca M, Varisli D, Performance of Co-Fe@Alumina catalysts in comparison to monometallic Co@Alumina and Fe@Alumina catalysts for microwave assisted CO_x -free hydrogen production, *Molecular Catalysis*, Vol. 485, 110823, 2020.
- [10] Luo M.-f, Yuan X.-x, Zheng X.-m, Catalyst characterization and activity of Ag–Mn, Ag–Co and Ag–Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds, *Applied Catalysis A*, Vol. 175, pp. 121-129, 1998.
- [11] Yue S, Wu B, Cao Z, Zhou L, Yin Z, Zou X, Wang X, Zou X, Lu X, Cobalt promoted molybdenum carbide supported on γ -alumina as an efficient catalyst for hydrodesulfurization of dibenzothiophene, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 371, 133642, 2022.
- [12] Simionato M, Assaf EM, Preparation and characterization of alumina-supported Co and Ag/Co catalysts, *Materials Research*, Vol. 6, pp. 535-539, 2003.

- [13]Wigzell F, David Jackson D, The genesis of supported cobalt catalysts, *Applied Petrochemical Research*, Vol. 7, pp. 9–21, 2017.
- [14]Hu P, Long M, Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: A review on heterogeneous catalysts and applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 181, pp. 103-117, 2016.
- [15]Lin K-Y. A, Lin T-Y, Degradation of Acid Azo Dyes Using Oxone Activated by Cobalt Titanate Perovskite, *Water Air and Soil Pollution*, Vol. 229, 10, 2018.
- [16]Zhao W, Shen Q, Nan T, Zhou M, Xia Y, Hu G, Zheng Q, Wu Y, Bian T, Wei T, Zhang C, Cobalt-based catalysts for heterogeneous peroxymonosulfate (PMS) activation in degradation of organic contaminants: Recent advances and perspectives, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 958, 170370, 2023.
- [17]Marinović S, Mudrinić T, Dojčinović B, Barudžija T, Banković P, Novaković T, Cobalt-doped alumina catalysts in catalytic oxidation of tartrazine induced by Oxone®, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 9, 106348, 2021.
- [18]Wan SWN, Noorul FMA, Megat AKMH, Preparation, Characterization, and Environmental Application of Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite for Tartrazine Adsorption from Aqueous Solutions, *Water, Air and Soil Pollution*, Vol. 206, pp. 225–236, 2010.
- [19]Stevanović G, Jović-Jovičić N, Popović A, Dojčinović B, Milutinović-Nikolić A, Banković P, Ajduković M, Cobalt Supported Chitosan-Derived Carbon-Smectite Catalyst in Oxone® Induced Dye Degradation, *Science of Sintering*, Vol. 56, pp. 105-114, 2024.
- [20]Thao LT, Nguyen TV, Nguyen VQ, Phan NM, Kim KJ, Huy NN, Dung NT, Orange G degradation by heterogeneous peroxymonosulfate activation based on magnetic MnFe₂O₄/α-MnO₂ hybrid, *Journal of Environmental Science*, Vol. 124, pp. 379-396, 2023.
- [21]Zhang J, Zhua MCL, Activation of peroxymonosulfate by iron-based catalysts for orange G degradation: role of hydroxylamine. *RSC Advances*, Vol. 6, pp. 47562-47569, 2016.
- [22]Huo Y, Zhou G, Yu Guan Y, Meng X, Yan W, Hu J, Jiang Y, Xu Y, Yin J, Zhang L, Inducing oxygen vacancies in ZnO/Co₃O₄ via g-C₃N₄ carrier for enhanced universality and stability in TC degradation, *Colloids and Surfaces A* Vol. 683, 132974, 2024.
- [23]Popadić M, Marinović S, Mudrinić T, Milutinović-Nikolić A, Banković P, Đorđević I, Janjić G, A novel approach in revealing mechanisms and particular step predictors of pH dependent tartrazine catalytic degradation in presence of Oxone®, *Chemosphere*. Vol. 281, 130806, 2021.
- [24]Liu B, Guo W, Wang H, Si Q, Zhao Q, Luo H, Ren N, Activation of peroxymonosulfate by cobalt-impregnated biochar for atrazine degradation: The pivotal roles of persistent free radicals and ecotoxicity assessment, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 398: 122768, 2020.
- [25]Duan X, Su C, Miao J, Zhong Y, Shao Z, Wang S, Sun H, Insights into perovskite-catalyzed peroxymonosulfate activation: Maneuverable cobalt sites for promoted evolution of sulfate radicals, *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 220, pp. 626-634, 2018.
- [26]Anipsitakis G, Dionysiou DD, Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants, *Environmental Science and Technology*, Vol. 38, pp. 3705-3712, 2004.
- [27]Zhu C, Zhu F, Dionysiou DD, Zhou D, Fang G, Gao J, Contribution of alcohol radicals to contaminant degradation in quenching studies of persulfate activation process, *Water Research*, Vol. 139, pp. 66-73, 2018.
- [28]Gao L, Guo Y, Zhan J, Yu G, Wang Y, Assessment of the validity of the quenching method for evaluating the role of reactive species in pollutant abatement during the persulfate-based process, *Water Research*, Vol. 221, 118730, 2022.
- [29]Uredba o graničnim vrednostima emisije zagađujućih materija u vodi i rokovima za njihovo dostizanje, *Sl. glasnik RS*, br. 67/2011, 48/2012 i 1/2016

SUMMARY

CATALYTIC ACTIVITY OF PSEUDOBOEHMITES IMPREGNATED WITH DIFFERENT COBALT CONTENTS IN THE OXIDATIVE DEGRADATION OF TARTRAZINE IN THE PRESENCE OF OXONE

Pseudoboehmite was impregnated with cobalt using a incipient wetness impregnation method. Two different concentrations of cobalt were used for impregnation: 3 mas% and 6 mas% of Co^{2+} relative to the mass of pseudoboehmite. The obtained materials were calcined at 500 °C. The synthesized catalysts were tested in the process of oxidative degradation of tartrazine dye in the presence of Oxon as a source of sulfate anion radicals. The influence of temperature on the dye degradation efficiency was investigated. It was observed that the degradation rate increases with the increasing of temperature. The experimentally obtained results were tested using the most common kinetic models and it was found that the reaction follows a pseudo-first order rate in all cases. It was also observed that with an increase in the cobalt content, the efficiency of the catalyst increases. In order to determine which reactive oxidative species is dominant in the investigated process, tertiary butanol and ethanol was added to the reaction system. According to the experimental results sulfate anion radicals were found to be the dominant reactive species.

Key Words: *pseudoboehmite, cobalt impregnation, advanced oxidation processes, peroxymonosulfate, dye degradation*