

Ispitivanje fotokatalitičke razgradnje amoksicilina pomoću Fe₂O₃/TiO₂ imobiliziranog na staklenoj podlozi

Pitner, Ana-Marija

Master's thesis / Diplomski rad

2023

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/um:nbn:hr:149:993189>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-05-10**



FKIT MCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana-Marija Pitner

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ana-Marija Pitner

**Ispitivanje fotokatalitičke razgradnje amoksicilina pomoću
 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ imobiliziranog na staklenoj podlozi**

Voditelj rada: prof. dr. sc. Hrvoje Kušić

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Hrvoje Kušić

doc. dr. sc. Marin Kovačić

prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Zagreb, 2023.

Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na nesebičnoj podršci tijekom školovanja!

Istraživanja ovog diplomskog rada provedena su u okviru istraživačkog projekta:

*„Pročišćavanje vode i dobivanje energije korištenjem novih kompozitnih materijala uz Sunčev
zračenje“, KK.01.1.1.04.0001, financiranog od strane Europskog fonda za regionalni razvoj.*



SAŽETAK RADA

Prisutnost farmaceutika u vodenom okolišu negativno utječe na ekosustav te je potrebno pronaći efikasan način uklanjanja istih. Fotokatalitička razgradnja onečišćivala na poluvodičima je napredna oksidacijska tehnologija koja omogućuje potpunu mineralizaciju tvari. Uz prisutnost energije u obliku vidljive svjetlosti, fotokatalizator u vodenoj otopini generira radikalne vrste koje ulaze u procese oksidacije onečišćenja. U ovom radu ispitano je uklanjanje amoksicilina kao onečišćenja iz vodene otopine. Amoksicilin je farmaceutik koji se zbog prekomijernog korištenja akumulirao u okolišu i teško se uklanja. Fotokatalizator korišten za ispitivanje uklanjanja amoksicilina je kompozit Fe_2O_3 i TiO_2 imobiliziran na stakleni nosač. Pripravljeni su fotokatalizatori različitog masenog udjela Fe_2O_3 (1%-20%), provedena je karakterizacija strukture fotokatalizatora XRD metodom, a zatim je ispitana utjecaj omjera njihovih masa na proces razgradnje amoksicilina. Kao najefikasniji, pokazao se 5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ koji nakon 3 900 minuta postiže 99% razgradnju amoksicilina. Kako bi se smanjilo vrijeme trajanja reakcije, isti eksperiment proveden je uz dodatak oksidansa peroksodisulfata. Za određivanje utjecaja razgradnih produkata na okoliš, proveden je test toksičnosti na bakteriji *Vibrio fischeri*.

Ključne riječi: obrada voda, farmaceutici, amoksicilin, fotokataliza, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

SUMMARY

The presence of pharmaceuticals in the aquatic environment negatively affects the ecosystem and it is necessary to find an efficient way to remove them. Photocatalytic degradation of pollutants on semiconductors is an advanced oxidation technology that enables complete mineralization of substances. Visible light can activate the photocatalyst in water solution and non-selective radicals are formed that are starting reaction of oxidation of amoxicillin. The photocatalyst used is a composite of Fe_2O_3 and TiO_2 immobilized on a glass plate. Photocatalysts consist of a different mass fraction of Fe_2O_3 (1%-20%). Characterization of photocatalyst structures was carried out using the XRD method. Also, the influence of their mass ratio on the process of amoxicillin degradation was examined. 5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ is proved to be the most effective one. After 3900 minutes of reaction, it converts 99% of amoxicillin. For reducing the duration of the reaction, the same experiment was carried out with the addition of peroxodisulfate as an oxidant. To determine the impact of degradation products on the environment, a toxicity test was tested on *Vibrio fischeri*.

Keywords: water treatment, pharmaceuticals, amoxicillin, photocatalysis, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

SADRŽAJ

1.	UVOD	1
2.	OPĆI DIO.....	2
2.1.	Prioritetna onečišćiva.....	2
2.1.1.	Farmaceutici	2
2.1.2.	Amoksicilin	3
2.2.	Obrada otpadnih voda.....	4
2.3.	Napredne oksidacijske tehnologije	5
2.4.	Fotokatalitički proces	6
2.4.1.	Heterogena fotokataliza na poluvodičima.....	6
2.4.2.	TiO ₂ kao fotokatalizator u reakcijama fotokatalize	9
2.4.3.	Fe ₂ O ₃ kao fotokatalizator u reakcijama fotokatalize.....	11
2.4.4.	Kompozit Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ kao fotokatalizator u reakcijama fotokatalize	11
2.4.1.	Sinteza Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ sol-gel metodom.....	12
2.4.2.	Utjecaj parametara na proces fotokatalize	13
3.	EKSPERIMENTALNI DIO.....	16
3.1.	Materijali i instrumenti	16
3.1.1.	Difrakcija rendgenskog zračenja	16
3.1.2.	Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti	17
3.1.3.	Statističko planiranje eksperimenta.....	17
3.2.	Sinteza Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ fotokatalizatora i kalciniranje	19
3.2.1.	Nanošenje Fe ₂ O ₃ /TiO ₂ fotokatalizatora na stakleni nosač	20
3.2.2.	Priprema otopine amoksicilina.....	21
3.2.3.	Priprema otopine peroksodisulfata.....	22
3.3.	Aktivnost fotokatalizatora	22
3.4.	Fotokatalitička razgradnja amoksicilina	23
3.5.	Test toksičnosti	23

4.	REZULTATI I RASPRAVA	25
4.1.	Karakterizacija fotokatalizatora.....	25
4.2.	Aktivnost fotokatalizatora	27
4.3.	Fotokatalitičko uklanjanje amoksicilina.....	28
4.4.	Toksičnost.....	29
5.	ZAKLJUČAK	31
	LITERATURA.....	32
	SMBOLI I KRATICE	35

1. UVOD

Uporaba antibiotika u medicini i veterini povećala je kvalitetu života. Godišnje se proizvede oko 200 000 tona antibiotika, od kojih se većina ne može ukloniti konvencionalnim metodama obrade vode. Zbog svojstva postojanosti, zadržavaju se u okolišu i uzrokuju antimikrobnu rezistenciju. [1] Amoksicilin je jedan od najčešće korištenih antibiotika čija dnevna konzumacija iznosi između 750 – 2 250 mg. Detektiran je u vodama Italije, Kine, Velike Britanije, Španjolske i Indije u koncentraciji do $3,4 \text{ mg L}^{-1}$. [2] Cilj ovog rada je istražiti efikasnost uklanjanja amoksicilina iz vodene otopine pomoću procesa fotokatalize. Aktivacija fotokatalizatora Sunčevom energijom, odnosno vidljivim dijelom spektra (VIS), značajno smanjuje energetske troškove. Fotokatalizatori korišteni u ovom istraživanju su titanijev dioksid i željezov (III) oksid, to jest njihovih pet kompozita različitog masenog udjela Fe_2O_3 u odnosu na TiO_2 . Oba oksida su prisutna u okolišu, nisu skupi ni toksični, a njihov kompozit apsorbira VIS. Aktivacijom fotokatalizatora dolazi do separacije naboja (e^- i h^+) i generiranja radikalnih vrsta kao što su: hidroksil radikal $\cdot\text{OH}$, hidroperoksil radikal HO_2^\cdot i superoksidni radikal O_2^\cdot . Radikalne vrste stupaju u reakcije oksidacije ispitivanog onečišćenja, odnosno amoksicilina. U idealnim uvjetima, amoksicilin se potpuno mineralizira do CO_2 i H_2O . [12] Pripravljeni su fotokatalizatori 1%, 3%, 5%, 10% i 20% masenog udjela Fe_2O_3 , s ciljem dobivanja kompozita koji apsorbira VIS, može mineralizirati amoksicilin i koji se lako izolira iz sustava nakon reakcije. Konverzija amoksicilina u vodenoj otopini je uspješna uz uporabu imobiliziranog 5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fotokatalizatora. S obzirom da je naglasak na smanjenju negativnog utjecaj amoksicilina na okoliš, proveden je test toksičnosti na bakteriji *Vibrio fischeri* kako bi se dobila slika o tome kako čitav proces utječe na žive organizme. Nedostaci uočeni u procesu su nastanak potencijalno toksičnih međuprodukata i dugo vrijeme odvijanja reakcije. Dodatkom oksidansa vrijeme reakcije se značajno smanjuje i povećava se efikasnost fotokatalitičke razgradnje. Uz optimizaciju uvjeta, primjena ove metode ima veliki potencijal u industriji.

2. OPĆI DIO

2.1. Prioritetna onečišćiva

Pojam „prioritetna onečišćiva“ odnosi se na različite kemijske spojeve čija se prisutnost u okolišu treba regulirati zbog njihovog negativnog utjecaja. Europska Komisija 2001. godine propisuje direktivu 2455/2001/EZ sa 33 prioritetna onečišćiva čije se ispuštanje i koncentracija u vodenom okolišu moraju pratiti. 2013. godine broj prioritetnih onečišćiva raste na 45 (2013/39/EU). Osim prioritetnih onečišćivača u direktivi je definiran i pojam „opasne tvari“ kao: „tvari ili skupine tvari koje su toksične, postojane i sklone bioakumulaciji, te druge tvari ili skupine tvari koje daju razloga za ekvivalentnu razinu zabrinutosti.“ Cilj direktive je smanjenje koncentracije opasnih tvari u okolišu do koncentracije u kojoj se prirodno pojavljuju. [3] Komisija Europske Unije 2022. godine odlukom 2022/1307 donosi popis praćenja tvari (*engl. watch list*) kako bi se dobili podaci o koncentracijama različitih opasnih tvari te kako bi se ustanovio stvarni rizik na vodenim okolišima. Praćenje određene tvari traje četiri godine, zatim se konačnim razmatranjem utvrđuje da li je ispitivanu tvar potrebno uvrstiti na popis prioritetnih onečišćiva. Amoksicilin je na listu praćenja uvršten 2018. godine i na osnovu prikupljenih podataka razmotriti će se njegovo uvrštavanje na listu prioritetnih onečišćiva. [4]

2.1.1. Farmaceutici

Farmaceutici u vodenim okolišima dospijevaju iz farmaceutske industrije, bolnica i putem izlučevina. Iz skupine farmaceutika, najviše pažnje privlače antibiotici zbog velike stope potrošnje u svrhu liječenja ljudi i životinja. [5] Prisutnost antibiotika u okolišu uzrokuje mikrobiološku rezistenciju na antibiotike (antimikrobna rezistencija, AMR). Povećanje broja rezistentnih bakterija povezano je s prekomjernim i nekritičkim konzumiranjem antibiotika. Organizacija za europsku ekonomsku suradnju objavljuje podatak da bi svake godine oko 700 000 smrtnih slučajeva moglo biti prouzročeno antimikrobnom rezistencijom, a Svjetska zdravstvena organizacija smatra da bi bez rješavanja ovog problema do 2050. AMR bio vodeći uzrok smrti u svijetu. [6]

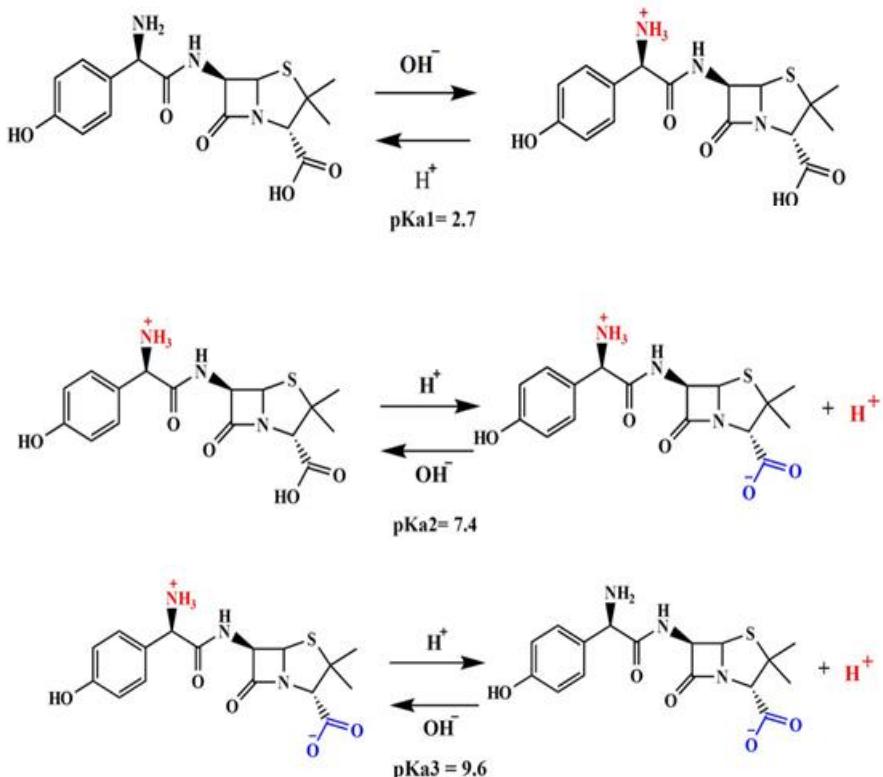
2.1.2. Amoksicilin

Amoksicilin je sintetiziran 1964. godine dodatkom p-hidroksilne grupe na ampicilin kako bi se smanjila nuspojava dijareje. Pripada skupini penicilina i koristi se za liječenje bakterijskih infekcija ždrijela, grkljana, bronhija, pluća i kože. Postoji u tri oblika: anhidridni, trihidratni i nitratni. Bioraspoloživost amoksicilina u organizmu oralnom upotrebom je između 70% i 90%, a najveću koncentraciju u krvi ima 2 sata nakon konzumacije. Antibakterijsko djelovanje posjeduje zahvaljujući β -laktanskom prstenu koji onemogućuje sintezu peptidoglikana, strukturne jedinice bakterijske stanične stijenke. [7]

Tablica 1. Svojstva amoksicilina [8]

Molekulska formula	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S
Opis komponente	Bijela krutina
Miris	Sumporast miris svojstven penicilinu
Molekulska masa	365,4g/mol
Vrijeme poluživota	61,3 minute
Točka tališta	194°C
Točka vrelišta	743,2°C
log K _{o/w}	0,87
Gustoća	1,6 g/cm
Topljivost u vodi	3,43g/L
Topljivost u metanolu	3,03g/L
Topljivost u etanolu	0,5g/L

Amoksicilin je slabo topljav u vodi, metanolu i etanolu. Netopljav je u organskim otapalima kao što su benzen i kloroform (Tablica 1) [7] Sadrži tri glavne funkcionalne skupine: COOH (pK_{a1} = 2,7), NH₂ (pK_{a2} = 7,4) i OH (pK_{a3} = 9,6) zbog kojih je molekula amfotermnog karaktera. Molekulska struktura ovisi o pH vrijednosti vodene otopine u kojoj se nalazi i može postojati u nekoliko različitih oblika (Slika 1). Ako je pH_{otopine} > pK_{a1}, molekula amoksicilina je pozitivno nabijena. Pri pK_{a1} < pH < pK_{a2} molekula amoksicilina je negativno i pozitivno nabijena, a za vrijednosti pH > pK_{a3} je negativna. [9]



Slika 1. Utjecaj pH i pK na amoksicilin [10]

S obzirom na postojanost amoksicilina u vodenom okolišu, konvencionalne metode obrade otpadnih voda nisu dovoljno učinkovite za njegovo uklanjanje. Heterogena fotokataliza pokazuje obećavajuće rezultate te se provode mnoga istraživanja kako bi se ustanovili optimalni parametri za provođenje reakcije oksidacije ovog organskog onečišćenja. [11]

2.2. Obrada otpadnih voda

Otpadne vode iz različitih industrija predstavljaju globalni problem i prijetnju okolišu. U njima su prisutna organska onečišćenja koja su toksična za sve sastavnice ekosustava. Iako su tri četvrtine Zemljine površine prekrivene vodom, samo je 0,002% pitka. Procjenjuje se da će se 2025. godine s oskudicom pitke vode suočiti 2 milijarde ljudi. Bojila, farmaceutici, pesticidi i slične molekule spontano se razgrađuju uz prisutnost UV zračenja, slobodnih radikala, bazičnih otopina i visokih temperatura te formiraju međuproizvodi koji su često toksičniji od početnog spoja. Takvi međuproizvodi su stabilni i otporni na kemijsku i mikrobiološku razgradnju, te se ne mogu ukloniti uobičajenim postupcima obrade kao što su flokulacija, apsorpcija, filtracija i druge. Za obradu voda iz industrije ili bolnica koriste se sve

3 metode obrade: fizikalna, kemijska i biološka obrada i rezultati su uglavnom zadovoljavajući. Međutim ograničenja poput vremena, zbrinjavanje otpadnih muljeva i korištenje dodatnih kemikalija znatno utječu na cijenu obrade. [12]

2.3. Napredne oksidacijske tehnologije

U zadnjih nekoliko desetljeća istraživanja su usmjerena na pronađak učinkovitog i održivog sustava za uklanjanje onečišćenja iz okoliša. Napredne oksidacijske tehnologije, odnosno heterogena fotokataliza, predstavlja jedno od takvih rješenja za tretiranje i dekontaminaciju otpadnih voda. Proces je relativno jeftin i prilagodljiv, a najveća prednost je korištenje Sunca kao izvora energije [13].

Napredne oksidacijske tehnologije (NOT) su procesi obrade vode pomoću jakih oksidacijskih sredstava koja razgrađuju organska onečišćenja (Tablica 2). Generiranje radikalnih vrsta kao oksidacijskih sredstava, može se odvijati uz pomoć katalizatora, svjetlosne energije te molekula kao što su ozon i vodik peroksid. Procesi NOT-a se odvijaju u 3 koraka:

1. formiranje radikalnih vrsta: $\cdot\text{OH}$, HO_2^\cdot , O_2^\cdot i sl.,
2. reakcija između radikalnih vrste reagiraju i organskih onečišćenja te nastanak biorazgradivih spojeva,
3. oksidacija biorazgradivih spojeva, odnosno potpuna mineralizacija onečišćenja do H_2O , CO_2 i anorganskih soli.

Tablica 2. Podjela naprednih oksidacijskih tehnologija

Kemijski procesi	Fotokemijski procesi	Fotokatalitički procesi	Električni procesi	Mehanički procesi
Ozonizacija	UV, O_3		"corona"	
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$	UV/ H_2O_2 ,		pražnjenje	
Fenton	UV/ $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$,	UV/TiO ₂	"glow" pražnjenje	
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	UV/ $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$,	UV/ZnO	elektrohidrauličko	ultrazvuk
$\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$	UV/ $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$		pražnjenje	

Neke od prednosti NOT-a nad konvencionalnim metodama obrade otpadnih voda su: velika brzina kemijske reakcije, eliminacija koncentriranja onečišćenja na jednom mjestu (kao u slučaju upotrebe membrana), nema formacije otpadnog mulja i reakcije nisu selektivne prema vrsti onečišćenja. [12] Fenton-procesi i procesi koji su potaknuti nekom vrstom zračenja (UV ili VIS) pokazuju veću učinkovitost radi generiranja veće količine radikalnih vrsta. [14] Zbog

utroška energije i kemikalija, troškovi procesa su još uvijek visoki pa se NOT koriste kao završni korak u obradi otpadnih voda ili prije biološke obrade. [12] Glavni nedostatak koji se veže uz ove procese je mogućnost nastanka toksičnih međuprodukata u procesu oksidacije i nepredvidivost mehanizma kojim se odvija mineralizacija onečišćenja. [14]

2.4. Fotokatalitički proces

Pojam „fotokataliza“ odnosi se na kombinaciju fotokemijske reakcije i katalizatora. Proces fotokatalize je definiran kao povećanje brzine fotokemijske reakcije zbog prisutnosti katalizatora. Reakcija započinje apsorpcijom fotona energije E_{foton} (1):

$$E_{foton} = h * \nu, \quad (1)$$

pri čemu h predstavlja Planckovu konstantu, a ν frekvenciju.

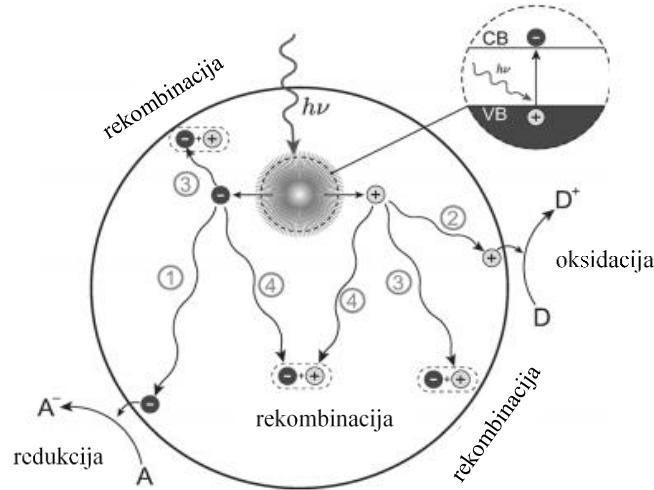


Katalizator (C) apsorbira foton i dolazi u pobuđeno stanje (C^*)(2) koje inducira stvaranje para elektron/šupljina (e^-/h^+), nakon čega pobuđeni elektron stupa u reakciju redukcije tvari (3), a šupljina u reakciju oksidacije (4). [15]

2.4.1. Heterogena fotokataliza na poluvodičima

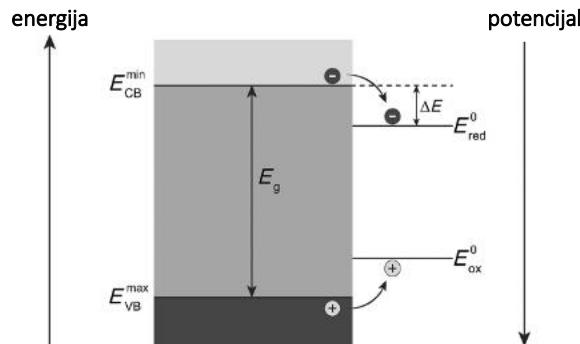
Fotokatalizator koji utječe na brzinu kemijske reakcije je najčešće poluvodič. Elektronska konfiguracija poluvodiča se sastoji od najviše okupirane molekulske orbitale (*engl. highest occupied molecular orbital – HOMO*), koja predstavlja valentnu vrpcu i najniže neokupirane molekulske orbitale (*engl. lowest unoccupied molecular orbital – LUMO*), koja predstavlja vodljivu vrpcu. Između njih se nalazi zabranjena zona – E_g (*engl. band gap*), kojom su vrpcice odvojene. Zbog svoje karakteristične strukture, poluvodiči pri povišenim temperaturama imaju svojstva vodiča, odnosno pod utjecajem svjetlosne energije imaju svojstva fotokatalizatora. Apsorpcijom fotona energije E_{foton} veće od energije zabranjene zone E_g , elektron (e^-) iz valentne vrpcice dobije dovoljno energije da pređe u vodljivu vrpcu, ostavljajući iza sebe šupljinu (h^+). [12] Formirani par elektron/šupljina (e^-/h^+) se može

rekombinirati unutar poluvodiča uz otpuštanje topline ili odvojeno stići do površine poluvodiča gdje e^- i h^+ mogu reagirati sa apsorbiranim tvarima (Slika 2).



Slika 2. Shematski prikaz separacije i rekombinacije naboja (e^-/h^+) na poluvodiču [16]

Sposobnost vrpce da donira ili prihvati elektron očituje se u standardnom elektrodnom potencijalu te vrpce. Porastom energije vrpce elektrodni potencijal se smanjuje (Slika 3). Pri reakciji redukcije elektron prelazi s poluvodiča na tvar koja je apsorbirana na njegovoj površini.



Slika 3. Prijenos naboja s poluvodiča na apsorbiranu tvar[16]

Kako bi se odvila reakcija redukcije, vodljiva vrpca poluvodiča mora biti na višem energetskom nivou od te tvari tj. elektrodni potencijal vodljive vrpce mora biti manji od elektrodnog potencijala apsorbirane tvari. U reakciji oksidacije valentna vrpca prihvata elektron iz apsorbirane tvari na mjesto šupljine. Kako bi to bilo moguće, valentna vrpca

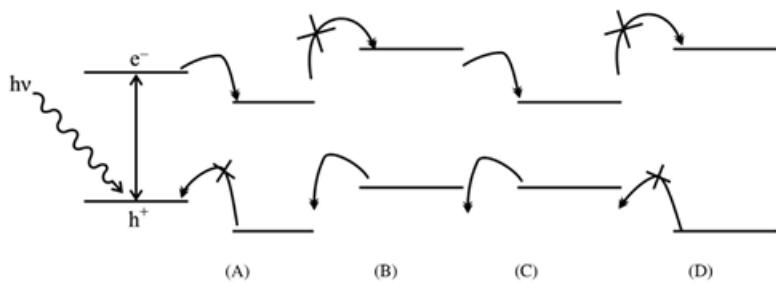
poluvodiča mora biti na nižem energijskom nivou od energetskog nivoa tvari s kojim reagira tj. mora imati viši elektrodni potencijal od potencijala te tvari.

To znači da ako je apsorbirana tvar elektron akceptor (A) onda će generirani elektron iz vodljive vrpce reagirati tvoreći produkt (A^-), a ako je apsorbirana tvar elektron donor (D) onda će generirana šupljina prihvati elektron i nastat će produkt (D^+): [17]



Za sve fotokatalitičke procese prisutnost vode i kisika je ključna, bez njih se reakcije oksidacije organskih onečišćenja neće ni odvijati. [15] Postoje četiri moguće vrste interakcija (Slika 4) između apsorbirana tvari i poluvodiča: [17]

1. redukcija apsorbirane tvari – energetski nivo apsorbirane tvari je niži od energije vodljive vrpce poluvodiča,
2. oksidacija apsorbirane tvari – energetski nivo apsorbirane tvari je viši od energije valentne vrpce poluvodiča,
3. redoks reakcija – energetski nivo apsorbirane tvari je niži od energije vodljive, a viši od energije valentne vrpce,
4. nema reakcije – energetski nivo apsorbirane tvari je viši do energije vodljive, a niži od energije valentne vrpce.



Slika 4. Vrste interakcija između poluvodiča i apsorbirane tvari [17]

Zbog pogodne elektronske strukture, sposobnosti apsorpcije svjetla te prijenosa naboja, oksidi i sulfidi metala imaju ulogu poluvodiča (fotokatalizatora) u reakcijama heterogene fotokatalize. [12] Najviše potencijala za razgradnju organskih onečišćenja imaju TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , bizmutovi poluvodiči, CdS te njihovi kompoziti. Istraživanja ukazuju na mogućnost uklanjanja bojila, farmaceutika, pesticida i teških metala. Idealni poluvodič (fotokatalizator) za

pročišćavanje otpadne vode je kemijski inertan, apsorbira energiju Sunca te je jednostavan i jeftin za proizvodnju. [17]

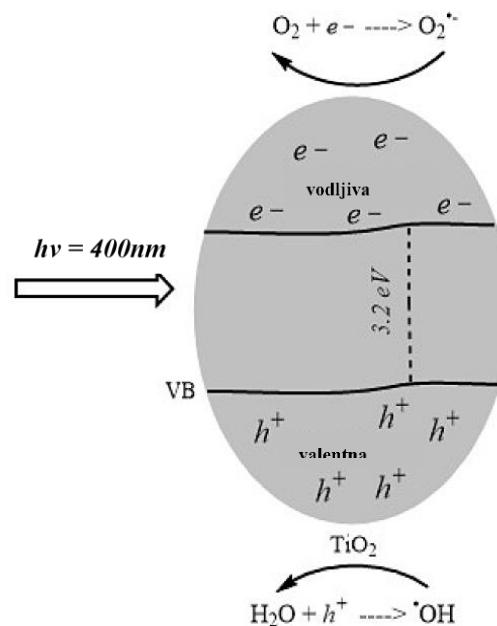
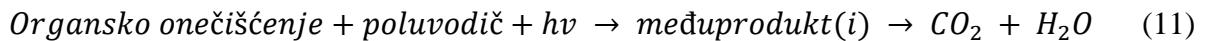
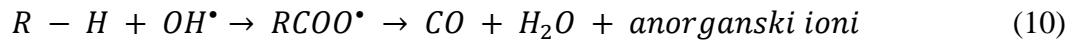
2.4.2. TiO₂ kao fotokatalizator u reakcijama fotokatalize

Iako ne postoji spoj koji bi zadovoljavao sve kriterije, najviše istraživanja se fokusira na titanijev dioksid. TiO₂ je pristupačan, jeftin, ne podliježe foto-koroziji, nema negativan utjecaj na okoliš i pokazuje potpunu mineralizaciju organskih onečišćenja. Međutim, limitirajući faktor je „širina“ zabranjene zone između 3,0 eV i 3,2 eV koja apsorbira valne duljine UV područja. [18] To znači da će TiO₂ apsorbirati samo 5 % od valnih duljina koje emitira Sunce. Ostalih 95 % valnih duljina sastoje se od vidljivog i infracrvenog spektra. Za maksimalno iskorištenje sunčeve energije, najefikasniji fotokatalizator je onaj s energijom zabranjene zone manjom od 3 eV (Tablica 3) [19].

Tablica 3. Prikaz valne duljine i energije fotona UV, VIS i IC spektra:

Tip zračenja	λ/nm	Efotona/eV
UV	≤400	≥3
Vidljivi spektar	400-700	3-1,7
Infracrveno	≥700	≤1,7

TiO₂ se pojavljuje u četiri polimorfne strukture od koje su dvije fotokatalitički aktivne: anatazna i rutilna. Obje strukture se sastoje od lanaca oktaedara kod kojih je svaki Ti⁴⁺ vezan na šest O²⁻ iona. Rutilna struktura ima kraće Ti-Ti veze, a duže Ti-O veze. Anatazna struktura ima kraće Ti-O veze, a duže Ti-Ti veze. Zbog toga je i energetska razlika između valentne i vodljive vrpce različita: za rutilnu strukturu iznosi 3,0eV, a za anataznu 3,2eV. Zbog energije zabranjene zone, za fotokatalizu je najpogodnija anatazna struktura ili P-25 (mješavina od 20% rutilne i 80% anatazne strukture). [16] Kada je TiO₂ osvjetljen energijom većom ili jednakom od energije zabranjene zone ($\geq 3,0$ eV za rutil ili $\geq 3,2$ eV za anataz) elektroni iz valentne vrpce dolaze u pobuđeno stanje i prelaze u vodljivu vrpcu formirajući par elektron/šupljina (e⁻/h⁺). Pobuđeni elektroni iz vodljive vrpce mogu reagirati s otopljenim O₂ formirajući superoksidne anione O₂^{•-}. Istovremeno, šupljine s valentne vrpce oksidiraju H₂O i OH⁻ do hidroksilnih radikala OH[•]. Hidroksilni radikal je drugo najjače oksidacijsko sredstvo (nakon fluora) i zbog jako visokog standardnog elektrodnog potencijala ($E^\circ(\text{OH}^\bullet/\text{H}_2\text{O}) = 2,8$ V/SHE) može oksidirati organska onečišćenja do CO₂ i H₂O. Fotokatalitička oksidacija pomoću TiO₂ se može prikazati reakcijama (Slika 5):



Slika 5. Formiranje i reakcije radikalnih vrsta na TiO_2

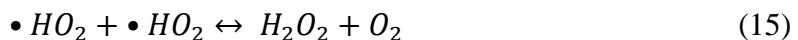
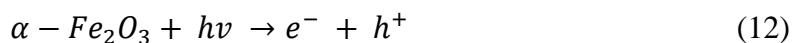
Iako titanijev dioksid posjeduje određene prednosti i pokazuje dobre rezultate u određenim uvjetima, postoji i nekoliko ograničavajućih faktora u njegovoј primjeni: [20]

- a) brza rekombinacija naboja (e^-/h^+),
- b) visoka energija zabranjene zone tj. apsorpcija UV dijela spektra,
- c) aglomeracija prilikom proizvodnje,
- d) u otopini formira koloidnu suspenziju iz koje se teško izdvaja.

Predložene su različite modifikacije poluvodiča kako bi se uklonili nedostatci i povećala efikasnost. Modifikacije se mogu postići metodama kao što su dopiranje i senzibilizacija s drugim atomima ili metalnim oksidima. [12]

2.4.3. Fe_2O_3 kao fotokatalizator u reakcijama fotokatalize

Oksidi željeza su dostupni, ekološki prihvativi, imaju magnetna svojstva pa se lako izdvajaju iz otopine i lako se sintetiziraju u laboratoriju. Mogu imati različite kristalne strukture kao što su hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetit (Fe_3O_4) ili maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Hematit ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) je stabilan u većini otopina ($pH_{\text{otopine}} > 3$) te se zbog niske cijene koristi za obradu otpadne vode kao katalizator. Energija zabranjene zone iznosi 2,2 eV zbog čega apsorbira valne duljine vidljivog spektra svjetlosti. Reakcije koje se odvijaju u vodenoj otopini uz prisutnost kisika su slične reakcijama prikazanim za TiO_2 u prethodnom poglavlju:

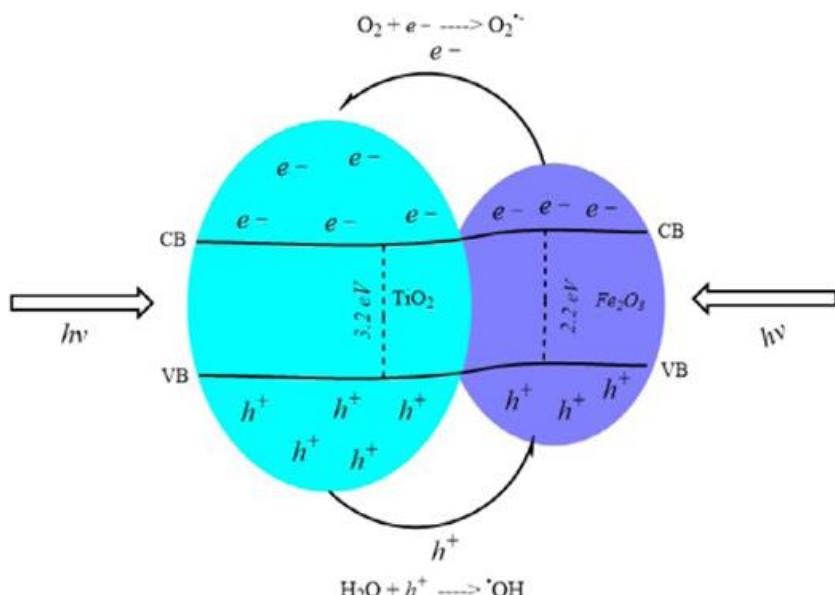


Izlaganjem hematita izvoru svjetlosti energije veće od energije njegove zabranjene zone dolazi do separacije naboja, odnosno formiranja para elektron/šupljina (e^-/h^+)(12). Reakcija (13) je ista kao i reakcija (7), pobuđeni elektron iz vodljive vrpce reducira kisik do superoksidnog aniona $O_2^{\bullet-}$. Generirani $O_2^{\bullet-}$ s vodom, odnosno s H^+ , može formirati hidroperoksil radikal $\cdot HO_2$. Kao posljedica reakcije dva hidroperoksilna radikala $\cdot HO_2$, nastaje vodikov peroksid H_2O_2 (15). Istovremeno, šupljine iz valentne vrpce oksidiraju apsorbiranu vodu (OH^-) do hidroksilnog radikala ($\cdot OH^-$)(16) koji dalje oksidira organska onečišćivila. U kontekstu fotokatalize, nedostatak Fe_2O_3 je brza rekombinacija naboja. Međutim, ugradnja $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ u strukturu TiO_2 tvori nanokompozit koji ima svojstva potrebna za uspješnu razgradnju organskog onečišćenja uz prisutnost Sunčeve energije. [20]

2.4.4. Kompozit $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ kao fotokatalizator u reakcijama fotokatalize

Ugradnja hematita u kristalnu rešetku titanijevog dioksida utječe na svojstva kao što su veličina čestica, aktivna površina i molekulska struktura fotokatalizatora. Dolazi do smanjenja zabranjene zone i otvara se mogućnost apsorpcije vidljivog dijela spektra Sunčevog zračenja. Zbog slične dimenzije ionskog radijusa Fe^{+3} i Ti^{+4} , odnosno zbog slične vrijednosti parametra

rešetke, ioni metala se mogu „zamijeniti“. TiO_2 modificiran ionima željeza može apsorbirati vidljivi dio spektra i brzina rekombinacije naboja je manja. [20] Vodljiva vrpca $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ je na nižem energetskom nivou od vodljive vrpce anataznog TiO_2 i primit će elektrone iz vodljive vrpce TiO_2 . Generirani elektroni sa apsorbiranim kisikom formiraju $\text{O}_2^{\cdot-}$ prema reakciji (13). Isto tako, energetski nivo valentne vrpce $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ima višu energiju od energije valentne vrpce TiO_2 i služi kao „hvatač“ za šupljine (Slika 6). Fe^{+3} ioni reagiraju sa elektronima i šupljinama prema predloženim reakcijama: [21]



Slika 6. Prikaz strukture elektronskih vrpca nanokompozita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

Prema eksperimentalnim rezultatima iz literature maseni udio 1-7% $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pokazuje najveći postotak razgradnje onečišćenja [20], međutim povećanjem masenog udjela $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ preko 10% znatno smanjuje apsorpciju vidljivog dijela svjetlosti i reaktivnost. [21]

2.4.1. Sinteza $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ sol-gel metodom

Dopiranje TiO_2 željezom i njegovim oksidom u određenim količinama, utječe pozitivno na optička svojstva fotokatalizatora. Za proizvodnju dopiranih nanokompozita koriste se različite metode kao elektrokemijska i termalna depozicija, taloženje atomskim slojem, metoda

ko-percipitacije potpomognuta ultrazvukom, hidrotermalna metoda sinteze u etanolu i sol-gel metoda [22]. Sol-gel metoda je jednostavna metoda za dobivanje nanokompozita $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, koristi jedno otapalo i daje mogućnost modifikacije morfologije nanokompozita promjenom reakcijskih parametara. Koristi se za dobivanje praškastih katalizatora, kemijskih senzora i tankih filmova. Sol-gel metoda se može definirati kao preobrazba otopljenih prekursora u anorgansku čvrstu tvar. Proces počinje s dodavanjem prekursora (Fe_2O_3 i TiO_2) u otapalo (etanol). Pripremljene koloidne suspenzije se miješaju u određenom omjeru kako bi se dobio željeni udio Fe_2O_3 . Dobiveni gel se suši i kalcinira na određenoj temperaturi kako bi se koloidne čestice povezale u polimernu matricu. Kalciniranje je termalni proces odstranjuvanja vode iz kristalnih soli. [20] Istaloženi materijal dobiven sol-gel metodom ima amorfnu strukturu te je daljnja termička obrada potrebna kako bi došlo do kristalizacije materijala. [23] Istovremeno se odvijaju tri tipa reakcija: hidroliza, kondenzacija i agregacija. Zbog kompleksnosti reakcija, mala promjena u eksperimentalnim uvjetima utjecat će na morfologiju produkta. [24]

2.4.2. Utjecaj parametara na proces fotokatalize

Na efikasnost fotokatalize utječu različiti parametri, od uvjeta u kojima se provodi sol-gel metoda do uvjeta u kojima se odvija sam proces fotokatalize. Ne postoji univerzalno pravilo za ni jedan od parametara. Potrebno je naći optimalne vrijednosti i uvjete u ovisnosti od vrste onečišćenja i primjene procesa.

Utjecaj koncentracije željeza

Prisutnost $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ u udjelu manjem od 10% poboljšava svojstva TiO_2 . Zamjena Ti^{+4} iona s Fe^{+3} ionima u kristalnoj rešetci rezultira formiranjem novih vrpcu te smanjenjem energije zabranjene zone i sporijom rekombinacijom naboja. Istraživanja pokazuju da se dodatkom hematita smanjuje veličina čestica nastalog fotokatalizatora, te da je optimalni udio željeza 5%. [21,25]

Utjecaj temperature kalcinacije

Kalciniranje materijala u određenom rasponu temperatura utječe na njegovu kristalnu strukturu i sposobnost fotokatalize. Titanijev dioksid je potrebno kalcinirati kako bi njegova amorfna struktura, koja nije fotokatalitički aktivna, prešla u anataznu ili rutilnu. Kalciniranjem pri temperaturi od 400°C prisutne su i anatazna i rutilna struktura, a povećanjem temperature kalcinacije do 800°C rutilna struktura postaje dominantna. [23] Temperatura kalcinacije između $300\text{-}400^\circ\text{C}$ XRD analizom pokazuje prisutnost anatazne faze koja je fotokatalitički aktivnija od rutilne. Difuzija Fe^{3+} u kristalnu rešeku rutilnog TiO_2 je manja u odnosu na difuziju

Fe^{3+} u kristalnu rešeku anataznog, zbog čega nije pogodno kalcinaciju provoditi pri temperaturama većim od 800°C. [26]

Utjecaj pH otopine prekursora

pH otopine prekursora koja se koristi za vrijeme sinteze sol-gel metodom može utjecati na kristalnu strukturu, veličinu čestica i aktivnu površinu TiO_2 . Ako je otopina bazična, dobivene čestice fotokatalizatora bit će manje, a aktivna površina i fotokatalitička aktivnost veća. Čestice dobivene iz kisele otopine prekursora imat će kristalnu strukturu (anataznu ili rutilnu). [27]

Utjecaj pH vrijednosti otopine

pH otopine utječe na površinski naboј, odnosno na adsorpciju tvari na površinu fotokatalizatora. pH vrijednost otopine, pri određenoj temperaturi, u kojoj površinski naboј tvari iznosi 0 naziva se točka nultog naboja (engl. point of zero charge, pH_{PZC}). [28] Ako je $\text{pH}_{\text{otopine}} = \text{pH}_{\text{PZC}}(\text{TiO}_2)$, interakcije s onečišćenjem u otapalu će biti minimalne. Pri vrijednostima $\text{pH}_{\text{otopine}} < \text{pH}_{\text{PZC}}(\text{TiO}_2)$ površinski naboј fotokatalizatora je pozitivan i privlači anione iz otopine (npr. OH^-). U koliko je $\text{pH}_{\text{otopine}} > \text{pH}_{\text{PZC}}(\text{TiO}_2)$, površinski naboј fotokatalizatora je negativan i odbija anione koji su potrebni za daljnju oksidaciju onečišćenja. [20] Prema literaturi vrijednost točke nultog naboja iznosi: $\text{pH}_{\text{PZC}}(\text{TiO}_2) \sim 7,5$, $\text{pH}_{\text{PZC}}(\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3) \sim 6$ i $\text{pH}_{\text{PZC}}(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2) = 5,8-6,8$. [29]

Utjecaj količine fotokatalizatora

Optimalna količina fotokatalizatora u procesu fotokatalize osigurava maksimalnu učinkovitost i minimalne troškove. Pri većoj koncentraciji fotokatalizatora dostupno je više aktivnih mesta za generiranje O_2^\cdot i OH^\cdot radikala. Povećanjem koncentracije preko optimalne vrijednosti, dolazi do aglomeracije i smanjenja broja aktivnih mesta na fotokatalizatoru. [20]

Utjecaj koncentracije onečišćenja

Fotokatalitička aktivnost se smanjuje povećanjem koncentracije onečišćenja zbog ograničenog broja aktivnih mesta na fotokatalizatoru. Onečišćena tvar zauzima aktivna mesta te onemoguće generiranje aktivnih radikalnih vrsta potrebnih za oksidaciju. Otopina prezasićena onečišćenim tvarima apsorbirati će fotone potrebne za aktivaciju fotokatalizatora. [20]

Utjecaj dodatka oksidansa

Reaktivne vrste kisika (*engl. Reactive oxygen species - ROS*) nastaju aktivacijom oksidansa kao što su vodikov peroksid (H_2O_2), ozon (O_3) i peroksodisulfatni anion ($S_2O_8^{2-}$) uz pomoć svjetlosne energije (UV/VIS), topline ili prelaznih metala. ROS koji nastaju su jaka oksidacijska sredstva hidroksilni radikal (OH^\cdot) i sulfatni anion radikal ($SO_4^{2\cdot}$) oksidacijskih potencijala $E^\circ(OH^\cdot) = 2,8$ V/SHE i $E^\circ(SO_4^{2\cdot}) = 3,1$ eV. $SO_4^{2\cdot}$ se u otopini generira na dva načina:



reakcijom fotolize (19), odnosno $S_2O_8^{2-}$ i svjetlosne energije ili reakcijom (20) tj. $S_2O_8^{2-}$ služi kao hvatač elektrona nastalih separacijom naboja na fotokatalizatoru i tako sprječava rekombinaciju naboja. Na sličan način nastaju OH^\cdot radikali iz H_2O_2 , međutim $S_2O_8^{2-}$ ion fotolizira (19) 2-3 puta brže u odnosu na H_2O_2 . Nastali radikali stupaju u reakcije oksidacije onečišćivala. [30]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali i instrumenti

Tablica 4. Materijali korišteni u eksperimentu

Kemikalija	Formula	Stupanj čistoće	Proizvođač
Amoxicillin, AMX P25	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S TiO ₂ -P25	96% /	Acros Chemicals, Geel, Belgija
Željezov (III) nitrat nonahidrat	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	≥98.0%	Evonik, Essen, Njemačka
Etanol	C ₂ H ₅ OH, EtOH	96%	Fluka, Buchs, Švicarska
Levasil 200/30	SiO ₂	/	Gram-mol, Zagreb, Hrvatska
			Obermeier, Bad Berleburg, Njemačka
Mravlja kiselina	HCOOH	/	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD
Acetonitril	CH ₃ CN	/	J.T. Baker, Philipsburg, SAD
Natrijev persulfat	Na ₂ S ₂ O ₈ , PS	≥99.0%	Sigma-Aldrich, St. Louis, SAD

Tablica 5. Uređaji i metode korištene za analizu rezultata

Uredaj	Proizvođač	Uvjeti
Rendgenski difraktometar, MiniFlex 600	Rigaku, Tokyo, Japan	$\lambda = 1.54059 \text{ \AA}$ radijacija od 3° do 70° s raskorakom od 0.02 ° brzina 2.00 °/min
HPLC, Series 10, UV-DAD detektor (SPD-M10AVP)	Shimadzu, Kyoto, Japan	izokratno eluiranje mobilna faza: 90% mravlja kiselina $c = 50 \text{ mM}$ 10% acetonitril
C18 kolona (250 mm × 4.6 mm, 5 µm)	Macherey-Nagel Nucleosil, Duren, Njemačka	protok 1 mL/min maksimum apsorpcije amoksicilina: $\lambda = 272 \text{ nm}$
BiofixLumi-10 luminometar	Macherey-Nagel, Duren, Njemačka	Rezultati izraženi kao $TU = 100 / EC_{50}$

3.1.1. Difrakcija rendgenskog zračenja

Difrakcija X-zrakama (XRD) provodi se kako bi se utvrdila kristalna struktura sintetiziranih fotokatalizatora i prisutnost nečistoća. Mala količina praškastog uzorka stavlja se u uređaj te se kroz uzorak propuštaju X-zrake pod različitim kutom. X-zrake se raspršuju po kristalnoj rešetci i reflektiraju s različitih ravnina rešetke. Dobiveni difraktogram prikazuje

ovisnost intenziteta upadnog zračenja određene valne duljine i kuta 2θ . Određene ravnine daju difrakcijski pik pod kutom 2θ koji je definiran Braggovim zakonom prema formuli:

$$n\lambda = 2ds\sin\theta \quad (21)$$

gdje je d – razmak između ravnina kristalne rešetke, λ – valna duljina rendgenskog zračenja i θ – kut upadne i difraktirane zrake. [31]

Difrakcija X-zrakama provedena je na rendgenskom difraktometru, MiniFlex 600 Rigaku (Tokyo, Japan), pri valnoj duljini $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$, radijacijom od 3° do 70° s raskorakom od 0.02° i brzini mjerena od $2.00^\circ/\text{min}$.

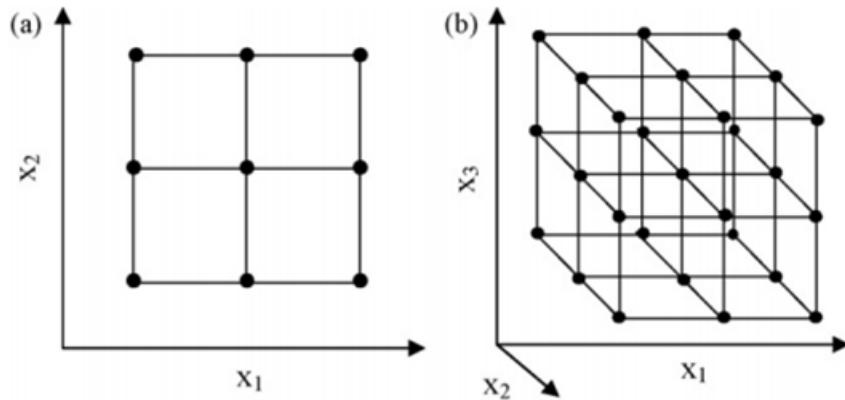
3.1.2. Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti

Konverzija amoksicilina praćena je tekućinskom kromatografijom visoke djelotvornosti (*engl. High Performance Liquid Chromatography, HPLC*) na uređaju HPLC, Series 10 (Shimadzu, Kyoto, Japan). Mala količina uzorka se zajedno s mobilnom fazom (90% mravlja kiselina, $c = 50 \text{ mM}$ i 10 % acetonitril) pumpa pod velikim tlakom kroz kolonu C18 (250 mm \times 4.6 mm, 5 μm). U koloni se čestice uzorka zadržavaju različito vrijeme i razdvajaju na osnovu interakcija s punilom u koloni. Za generiranje električnog signala korišten je UV-DAD detektor (SPD-M10AVP). Amoksicilin je praćen pri valnoj duljini od $\lambda = 272 \text{ nm}$. Vrijeme zadržavanja amoksicilina iznosi 8 minuta.

3.1.3. Statističko planiranje eksperimenta

Statističko planiranje eksperimenta (*engl. Design of Experiment, DOE*) je postupak planiranja i sakupljanja odgovarajućih podataka koji se statistički obrađuju s ciljem dobivanja maksimalnog broja korisnih informacija, odnosno smanjenja broja provedenih eksperimenata. Vrijednosti u sustavu su opisane matematičkim jednadžbama, koje predstavljaju model za predviđanje vrijednosti promjenom parametara. S takvim modelima moguće je optimirati kritične faktore. Metoda odzivnih površina (*engl. Response Surface Methodology, RSM*) je dio statističkog planiranja eksperimenta, kojim se opisuje nelinearna ovisnost odziva ulaznih parametara procesa. Koristi se za slučajeve gdje je preliminarnim istraživanjem utvrđena složena međuovisnost odzivnih veličina i ispitivanih faktora procesa. RSM daje trodimenzionalni grafički prikaz – odzivnu površinu rezultata nekog raspona. Primjenjuje se za

optimiranje procesa i pronađak optimalnih vrijednosti tj. eksperimentalnih parametara. Model se provjerava eksperimentalnim podacima te se zatim može dobiti i matematički model koji opisuje sustav. Za provedbu ovog eksperimenta korišten je puni faktorski dizajn (*engl. Full Factorial Design, FFD*). FFD ima eksperimentalnu matricu na tri razine u kojem svaka eksperimentalna točka predstavlja točke na bridovima i na polovini stranice (Slika 6.). Povećanjem broja varijabli, povećava se i broj točaka tj. eksperimenata.



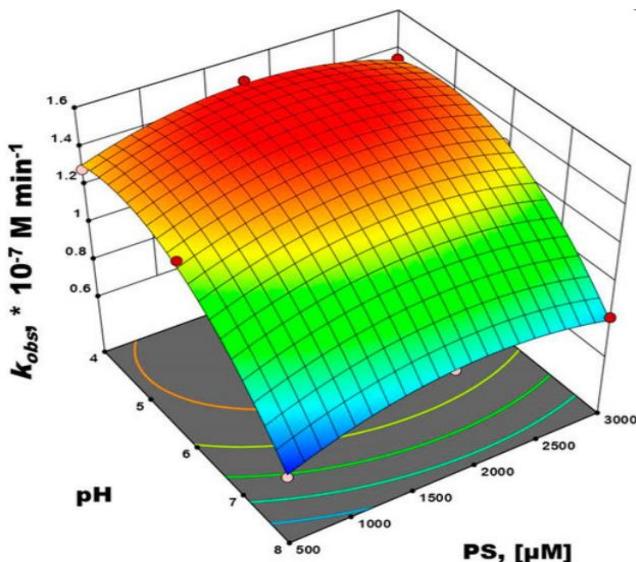
Slika 6. Eksperimentalni dizajn koji prikazuje varijable na tri nivoa:

- a) dvije varijable b) tri varijable

Preliminarnim istraživanjem utvrđena je složena ovisnost varijabli u slučaju fotokatalize uz dodatak oksidansa ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) i izračunate su vrijednosti konstanta brzine reakcije k prema jednadžbi reakcije kinetike nultog reda:

$$c_0 - c = -k * t. \quad (22)$$

Te su vrijednosti iskorištene za dobivanje 3D grafičkog prikaza odzivne površine (Slika 7) koja opisuje utjecaj pH vrijednosti i koncentracije oksidansa $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ na razgradnju amoksicilina. Prema prikazu na slici 7, optimalni pH otopine je 4,8, a optimalna koncentracija $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ iznosi 1 873 μM .



Slika 7. 3D grafički prikaz odzivne površine koja opisuje utjecaj pH i koncentracije $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ na reakciju fotokatalize na 5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fotokatalizatoru

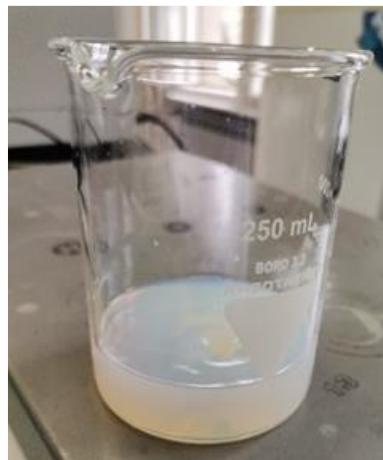
3.2. Sinteza $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fotokatalizatora i kalciniranje

Za dobivanje $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fotokatalizatora pripravljena je otopina željeza i suspenzija s TiO_2 (P25). Za pripremu otopine željeza potrebno je odvagati određenu količinu $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ za dobivanje 1%, 3%, 5%, 10% i 20% masenog udjela Fe_2O_3 prema TiO_2 i otopiti u 20 mL etanola (Tablica 6). Suspenzija TiO_2 dobije se dodavanjem 0,3 g TiO_2 (P25) u 80 mL etanola.

Tablica 6. Mase $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ potrebne za dobivanje 1%, 3%, 5%, 10% i 20% udjela Fe_2O_3

Udio Fe_2O_3	Masa Fe_2O_3	Masa $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$
1	0,0030	0,0153
3	0,0092	0,0469
5	0,0158	0,0798
10	0,0333	0,1686
20	0,0750	0,3794

Otopine se pomiješaju u jednu čašu te obrađuju sonikacijom 30 minuta. Suspenzija je na početku bijele boje (Slika 8), zatim postaje smeđa. Čaša s tako pripravljenom otopinom stavlja se na magnetnu miješalicu i mijesha se 6 h na sobnoj temperaturi.



Slika 8. Otopina nastala miješanjem suspenzije TiO_2 i otopine željeza

Za dobivanje finog praha osušeni sadržaj iz čaše se prenese u tarionik i uz pomoć tučka usitni. Tako usitnjeni prah se stavlja u peć u vremenu od 2 sata na temperaturu $350\text{ }^\circ\text{C}$ kako bi se dobio kalcinirani fotokatalizator (Slika 9). Postupak priprave kalciniranog P25 i Fe_2O_3 odvija se na isti način samo bez miješanja otopina na početku.



Slika 9. Kalcinirani praškasti fotokatalizator P25 i 1%, 3%, 5%, 10% i 20% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

3.2.1. Nanošenje $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fotokatalizatora na stakleni nosač

Fotokatalitička razgradnja otopine amoksicilina provedena je korištenjem $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ imobiliziranog fotokatalizatora. Imobilizacija na stakleni nosač je izvedena *spin coat* tehnikom. Za lakše homogeno nanošenje fotokatalizatora na nosač, korištena je sol-gel metoda. Prema Tablici 7. pripremljena su tri sola i etanol.

Tablica 7. Priprema sol-gel otopine

Kemikalija	Količina
Sol 1F	22,6 mL
Sol 396W	3,2 mL
levosil	5,4 mL
etanol	21,5 mL

U ovako pripremljenu otopinu doda se 4 g kalciniranog fotokatalizatora, koja se zatim stavlja na magnetnu miješalicu (nastala suspenzija je označena kao 397T).

Pripremljene su staklene pločice promjera $r = 37,5$ mm koje služe kao nosač fotokatalizatora. Pločice su očišćene etanolom i izvagane na analitičkoj vagi. Staklena pločica se stavlja na vakumski nosač na uređaj KW-4A *spin coater* (Chemat Technology, Los Angeles, CA, USA) (Slika 10a). Iz otopine 397T, automatskom pipetom uzima se alikvot od $750\text{ }\mu\text{L}$, upali se uređaj i otpusti sadržaj iz pipete na sredinu staklene pločice. Rotacija se odvija brzinom od 1500 rpm u vremenu od 30 sekundi. Tako dobiveni nosač s fotokatalizatorom (Slika 10b.) se stavlja u sušionik na temperaturu od $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ na 2 sata. Postupak se ponavlja još dva puta, odnosno dok se ne dobiju tri sloja. Između svakog nanesenog sloja, pločice se važu na analitičkoj vagi zbog računanja ukupno nanesene mase fotokatalizatora.



Slika 10. a) Postupak imobilizacije, b) imobilizirani fotokatalizator

3.2.2. Priprema otopine amoksicilina

Amoksicilin je dobro topljiv farmaceutik i podložan je fotolizi. Zbog toga se svaki put prije eksperimenta priprema nova otopina. Na analitičkoj vagi se odvaže $0,01827\text{ g}$ amoksicilina, stavi se u odmjernu tikvicu koja se napuni MQ vodom do oznake 1 L . Tako pripremljena otopina amoksicilina ima koncentraciju od $50\text{ }\mu\text{mol L}^{-1}$.

3.2.3. Priprema otopine peroksodisulfata

Otopina peroksodisulfata je pripremljena u odmjernej tirkvici od 100 mL tako da je u nju dodano 7,1631 g Na₂S₂O₈ i napunjena je MQ vodom do oznake. Koncentracija pripremljene otopine iznosi 0,3 mol L⁻¹. Otopinu je potrebno držati u frižideru i može se iskoristiti unutar 5 dana.

3.3. Aktivnost fotokatalizatora

Imobiliziranim fotokatalizatorima (1%, 3%, 5%, 10% i 20% Fe₂O₃/TiO₂, te čistim Fe₂O₃ i TiO₂) provjerava se aktivnost. Odnosno, cilj eksperimenta je utvrditi najefikasniji fotokatalizator za konverziju amoksicilina. Eksperiment se provodi u reaktoru s duplim stakлом, unutar čije stijenke protječe voda zbog održavanja konstantne temperature. Imobilizirani fotokatalizator stavi se na dno reaktora. Kao izvor zračenja korištena je ksenonska lampa (Newport; 450 W Xe, Osram, Irvine, CA, USA), na nju je stavljen UV filter koji omogućava prolazak samo valnim duljinama vidljivog spektra. U čašu prvo kvantitativno prenesemo 90 mL amoksicilina ($c = 0,05$ mM), izmjerimo pH (prirodni pH otopine = 5,5) i uzmememo prvi uzorak koji je označen kao -30. Zatim se tih 90 mL prenese u reaktor s fotokatalizatorom. Proces se prvih 30 minuta (od -30 do 0) odvija u mraku, bez prisutnosti svjetlosne energije, kako bi se uspostavila apsorpcijska ravnoteža između površine fotokatalizatora i amoksicilina. Drugi alikvot je označen s 0. Nakon uzimanja alikvota 0, upali se lampa i započinje reakcija fotokatalitičke razgradnje amoksicilina. Eksperiment se odvija ukupno 120 minuta, uzorci se uzimaju u -30, 0, 15, 30, 45, 60, 75 i 90 minuti reakcije.

Svi alikvoti su uzeti na isti način: plastičnom špricom se iz reaktora izvuče 1,5 mL reakcijske otopine, koja se zatim filtrira u čašu kroz Chromafil Xtra politetrafluoretilenskim filter (Slika 11), promjera 25 mm i veličine pora 45 µm, kako bi se uklonile zaostale čestice fotokatalizatora. Zatim se pipetom uzima 700 µL profiltriranog uzorka i ispusti se u vialu u kojoj se nalazi 100 µL prethodno dodanog etanola.



Slika 11. Mikrofilter Chromaflix Xtra

3.4. Fotokatalitička razgradnja amoksicilina

Eksperiment fotokatalitičke konverzije amoksicilina proveden je primjenom 5% $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ imobiliziranog na stakleni nosač. Eksperiment se provodi na način opisan u prethodnom poglavlju (3.5.). Prvi eksperiment provodi se samo s fotokatalizatorom, a uzorci su uzeti u razmaku od 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 240, 360, 480, 720, 1440, 1800, 1980, 2700, 2880, 3120, 3900 minuta nakon početka reakcije. Drugi eksperiment se provodi uz dodatak 0,1 mL otopine peroksodisulfata prije namještanja pH vrijednosti.

3.5. Test toksičnosti

Toksičnost produkata fotokatalize ispitana je korištenjem bakterije *Vibrio fischeri* u vodenom mediju. Metoda je propisana standardom ISO 11348-2:2007, prema kojem se određuje smanjenje bioluminiscencije bakterije. *V. fischeri* su nepatogene, štapićaste, gram-negativne bakterije prisutne u morskom okolišu. Postotak inhibicije izražen je vrijednostima EC_{50} , EC_{20} te EC_{10} . Korištene su liofilizirane bakterije komercijalno dostupne kao BioFix Lumi kit (Macherey Nagel, Njemačka). U bocu sa liofiliziranim bakterijama dodaje se 1 mL BioFix Lumi Reconstruction Salt medija za reaktivaciju bakterija. Uzima se 50 mL pripravljenog BioFix Lumi Medium i stavlja u tikvicu od 100 mL. Slijedi 15 minutna inkubacija na temperaturi od 15°C. Zatim se pripremi 2 % NaCl radna otopina dodatkom 20 g NaCl u 100 mL deionizirane vode. pH otopine se podesi na 7 ($\pm 0,2$). Eksperiment se provodi u opranim i označenim kivetama. U svaku kivetu se pipetom doda određena količina ispitivanog uzorka, 2 % NaCl i 0,5 mL bakterijske suspenzije. Količine su prikazane u Tablici 8. Potrebno je pripremiti i referentni uzorak u kojem se nalazi 2 % NaCl otopina i 0,5 mL bakterijske

suspenzije. U uzorke koji sadrže oksidans (peroksodisulfat), dodaje se reducens Na_2SO_3 za uklanjanje oksidansa. Reducens Na_2SO_3 uklanja se dodatnom aeracijom.

Tablica 8. Priprema uzorka za ispitivanje toksičnosti

Radna otopina (2% NaCl), μL	Uzorak, μL	Bakterijska suspenzija, μL
1	0	500
2	100	400
3	200	300
4	300	200
5	400	100
6	450	50
7	475	25

Inhibicija bioluminiscencije kvantificirana je BioFix Lumi 10 luminometrom (Macherey Nagel, Njemačka). Izmjerena je postotak fotoluminiscencije koji odgovara inhibiciji bakterija prema kojem je izračunata vrijednost EC_{50} . EC_{50} je koncentracija tvari potrebna da izazove neki negativan učinak kod 50% populacije. [32] Dobiveni rezultati su prikazani kao *toxicity units* (T.U) izračunate preko formule:

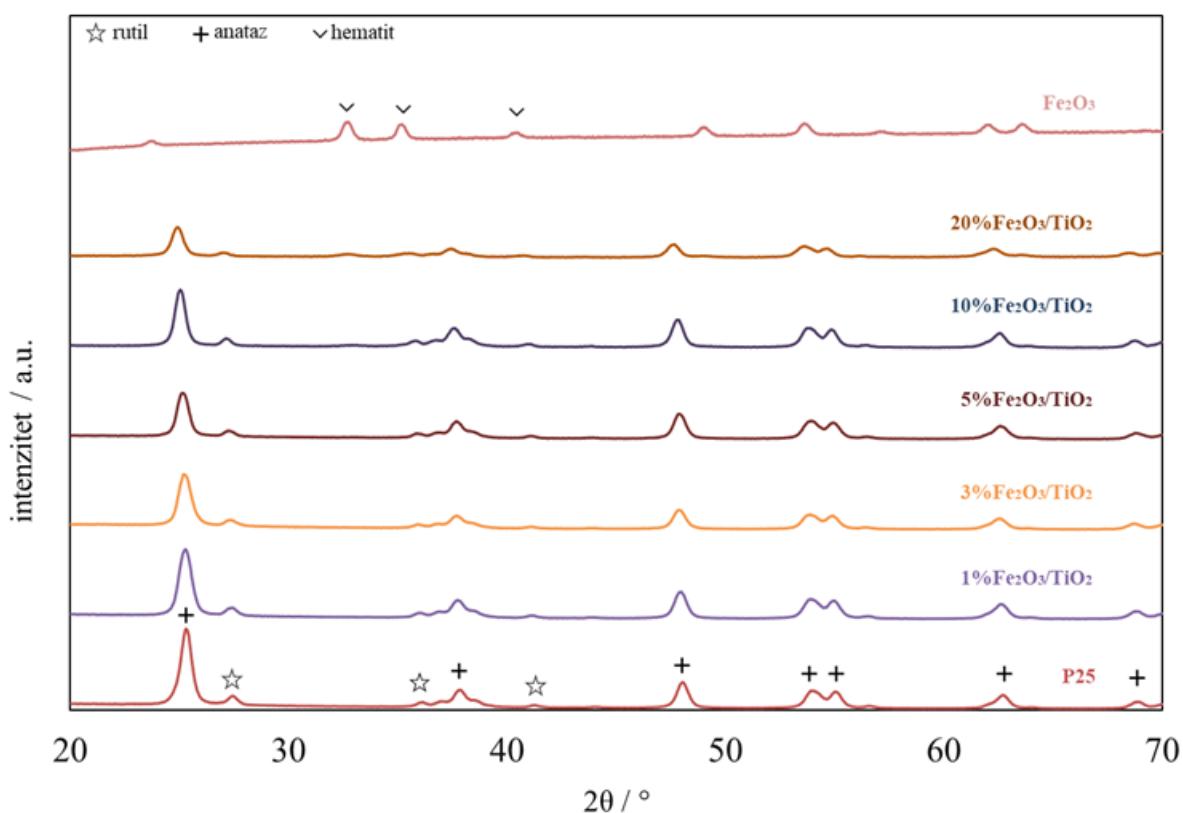
$$T.U. = \frac{100}{\text{EC}_{50}} . \quad (23)$$

Kako bi se dobili uzorci, potrebno je postaviti i provesti eksperiment na isti način kao što je opisano u poglavlju 3.3. Uzorci uzeti u navedenim minutama su uzorci kojima se ispituje toksičnost. Cilj je dobiti sliku utjecaja međuprodukata na žive organizme i odrediti u kojem trenutku vremena nastaju potencijalno toksični produkti.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Karakterizacija fotokatalizatora

Prikazan je difraktogram (Slika 12) kristalnih uzoraka P25, 1%-Fe₂O₃/TiO₂, 3%-Fe₂O₃/TiO₂, 5%-Fe₂O₃/TiO₂, 10%-Fe₂O₃/TiO₂, 20%-Fe₂O₃/TiO₂ i Fe₂O₃. Na grafu su prikazani difrakcijski pikovi nastali pod točno određenim kutom (θ) upadnog zračenja. Vrijednosti pikova uzorka P25 i hematita (α - Fe₂O₃) izdvojeni su u Tablici 9. i služe kao referentni uzorci. Pikovi karakteristični za spoj P25 pojavljuju se u svim uzorcima što je dokaz da svi uzorci sadrže titanijev dioksid.



Slika 12. XRD difraktogram dobiven za uzorke 1%, 3%, 5%, 10% i 20% Fe₂O₃/TiO₂, te Fe₂O₃ i TiO₂

Intenzitet tih pikova se smanjuje porastom koncentracije hematita. U uzorku 20%-Fe₂O₃/TiO₂ uočavaju se pikovi hematita. Ne pojavljuju se pikovi koji bi ukazivali na prisutnost nečistoća. Iz očitanih 2θ kutova možemo zaključiti da u kristalima dominira anatazna struktura. Anatazna

struktura pokazuje bolja fotokatalitička svojstva u odnosu na rutilnu zbog manje energije zabranjene zone i sporije rekombinacije naboja. [21] Nedostatak pikova koji ukazuju na postojanje rutilne strukture može se objasniti utjecajem temperature kalcinacije na strukturu fotokatalizatora. Istraživanje fotokatalitičke efikasnosti $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ pokazuje da se kalciniranjem na temperaturi od 300°C ne pojavljuje rutilna struktura. [26] S obzirom na porast koncentracije hematita u uzorcima, očekivano je da će se u uzorku 1%- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ pojaviti pik karakterističan za hematit. Nedostatak pikova koji ukazuju na prisutnost željeza/željezovih iona u kompozitnim uzorcima ukazuje na spontanu ugradnju Fe^{3+} u kristalnu rešetku TiO_2 . Zbog slične veličine ionskog radijusa Ti^{4+} ($0,68 \text{ \AA}$) i Fe^{3+} ($0,64 \text{ \AA}$) odvija se zamjena iona što ne utječe značajno na strukturu fotokatalizatora. Pri masenom udjelu hematita od 20% uočavaju se prvi pikovi karakteristični za hematit zbog male koncentracije koja se taloži na površini TiO_2 . [22]

Tablica 9. Pikovi uočeni na difraktogramu

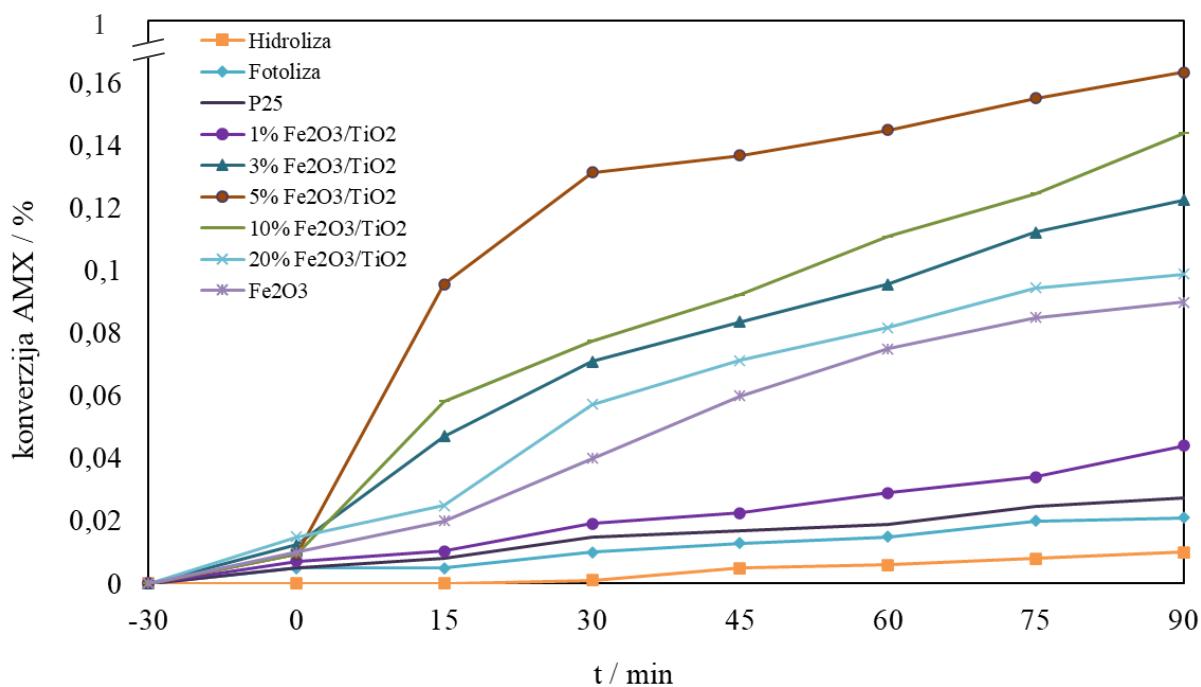
	Anataz	Rutil	Hematit
2θ / °			
25,3	27,5	32,9	
37,6	36,3	35,2	
47,9	41,5	40,1	
54,2	/	/	
54,9	/	/	
62,5	/	/	

4.2. Aktivnost fotokatalizatora

Preliminarni eksperiment proveden je kako bi se usporedila efikasnost fotokatalizatora i ustanovio najefikasniji. Prati se konverzija amoksicilina kroz vrijeme (Slika 13) uz prisutnost P25, 1%-Fe₂O₃/TiO₂, 3%-Fe₂O₃/TiO₂, 5%-Fe₂O₃/TiO₂, 10%-Fe₂O₃/TiO₂, 20%-Fe₂O₃/TiO₂ i Fe₂O₃ te pri hidrolizi i fotolizi. Početne koncentracije amoksicilina je fiksna i iznosi 0,05 mM. Trajanje reakcije je 120 minuta. Hidroliza se svih 120 minuta odvija u mraku, bez prisutnosti izvora svjetlosti i bez fotokatalizatora. Prati se spontani raspad amoksicilina u vodenoj otopini. Konverzija amoksicilina je računata prema formuli:

$$\text{konverzija}/\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100. \quad (24)$$

Fotoliza se također odvija bez fotokatalizatora, ali uz prisutnost svjetlosti vidljivog spektra zračenja. Cilj ova dva eksperimenta je utvrđivanje postotka raspada amoksicilina bez fotokatalizatora. U oba slučaja konverzija iznosi < 2 %, što znači da ni hidroliza ni fotoliza nemaju značajan doprinos razgradnji amoksicilina.



Slika 13. Fotokatalitička aktivnost katalizatora prikazana konverzijom 0,05 mM amoksicilina u vremenu od 90 minuta

Ostali eksperimenti provedeni su prvih 30 minuta (od -30 do 0) u mraku, bez prisutnosti svjetlosne energije, kako bi se uspostavila apsorpcijska ravnoteža između površine

fotokatalizatora i amoksicilina. Ostalih 90 minuta (od 0 do 90) provodi se uz prisutnost svjetlosti vidljivog spektra zračenja. TiO_2 -P25 vrlo malo utječe na konverziju amoksicilina, zbog toga što vidljivi spektar nema dovoljno energije da nadvlada energiju zabranjene zone (3,2 eV) i dovede spoj P25 u pobuđeno stanje. Dodatkom Fe_2O_3 smanjuje se energija zabranjene zone i rekombinacija naboja te se pospješuje fotokataliza u VIS-u. Količina dodanog Fe_2O_3 značajno utječe na konverziju amoksicilina, međutim konverzija neće rasti linearno s povećanjem koncentracije Fe_2O_3 . Veći udjeli Fe_2O_3 ($> 10\%$) utječu na povećanje rutilne faze kod TiO_2 i smanjenje anatazne. 5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fotokatalizator postiže konverziju od 16,4 %, odnosno ima najveću fotokatalitičku aktivnost u odnosu na ostale ispitane uzorke. Prema tome, odabran je 5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ za provođenje ostatka eksperimenta.

4.3. Fotokatalitičko uklanjanje amoksicilina

Kako bi se ispitala učinkovitost 5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fotokatalizatora, praćeno je smanjenje koncentracije amoksicilina s ciljem postizanja 100% razgradnje. Početna koncentracija amoksicilina je 0,05 mM, pH vrijednost u sustavu iznosi 4,8. Provedena su dva eksperimenta (Slika 14) :

1. s imobiliziranim 5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$,
2. s imobiliziranim 5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ i dodatkom 0,03M otopine peroksodisulfata.

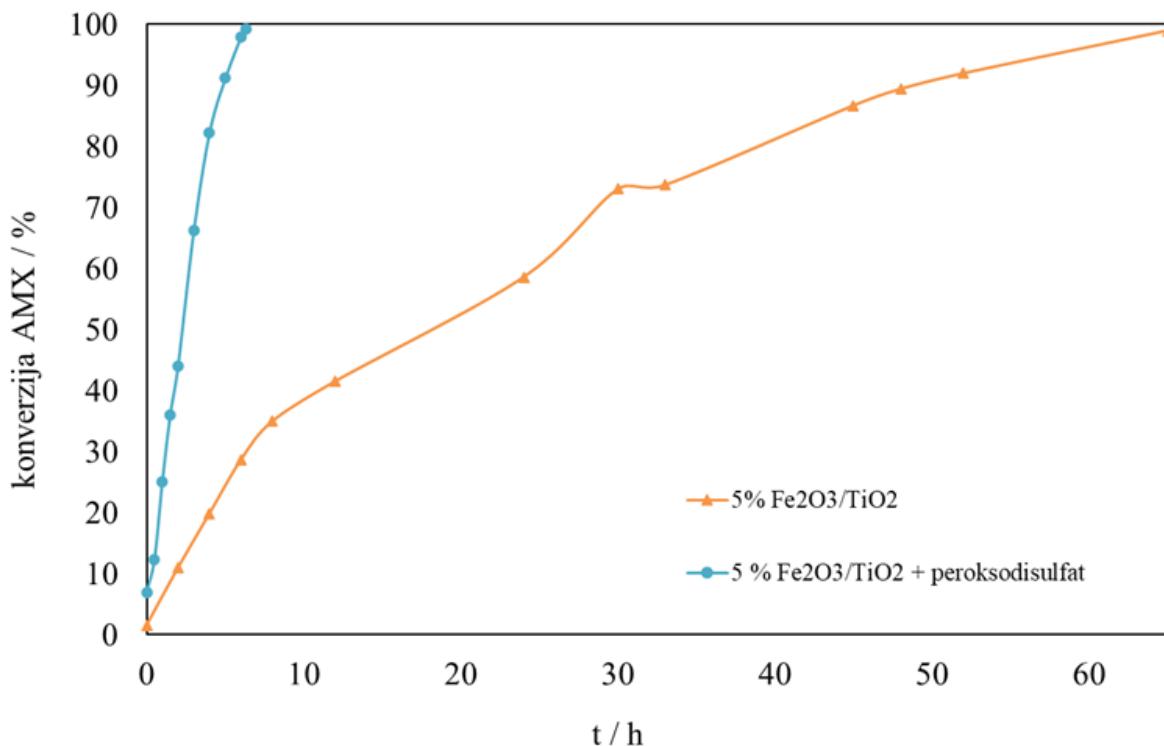
S imobiliziranim 5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$

5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ fotokatalizator postiže 99% konverziju amoksicilina nakon 3900 minuta (65 sati). Preduvjet za odvijanje fotokatalize je apsorpcija amoksicilina na površinu fotokatalizatora. Ona je moguća zbog različitog naboja dvije tvari. Pri $pH = 4,8$ u otopini, amoksicilin je i pozitivno i negativno nabijen ($pK_{a1} < pH < pK_{a2}$), a površina fotokatalizatora ima pozitivan naboј ($pH < pH_{PZC}$). 5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ vidljivi spektar svjetlosti omogućuje dovoljno energije za prelazak u pobuđeno stanje i generiranje para elektron/šupljina (e^-/h^+). Fotogenerirani e^- reagira s otopljenim kisikom formirajući O_2^{*-} (prikazano u reakciji (13)). Šupljina h^+ s OH^- formira OH^\bullet ili može reagirati s direktno s amoksicilinom.

S imobiliziranim 5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ i dodatkom 0,03M otopine peroksodisulfata

Dodatkom oksidacijskog sredstva vrijeme reakcije razgradnje amoksicilina se značajno smanjuje, s 3900 minuta na 380 minuta (6,3 sata). Zbog prisutnosti peroksodisulfatnih iona

$(S_2O_8^{2-})$ u otopini nastaju $SO_4^{\cdot-}$ i OH^{\cdot} radikali koji prihvaćanjem elektrona sprječavaju rekombinaciju naboja, zbog čega se razgradnja amoksicilina odvija puno brže u odnosu na prvi slučaj.

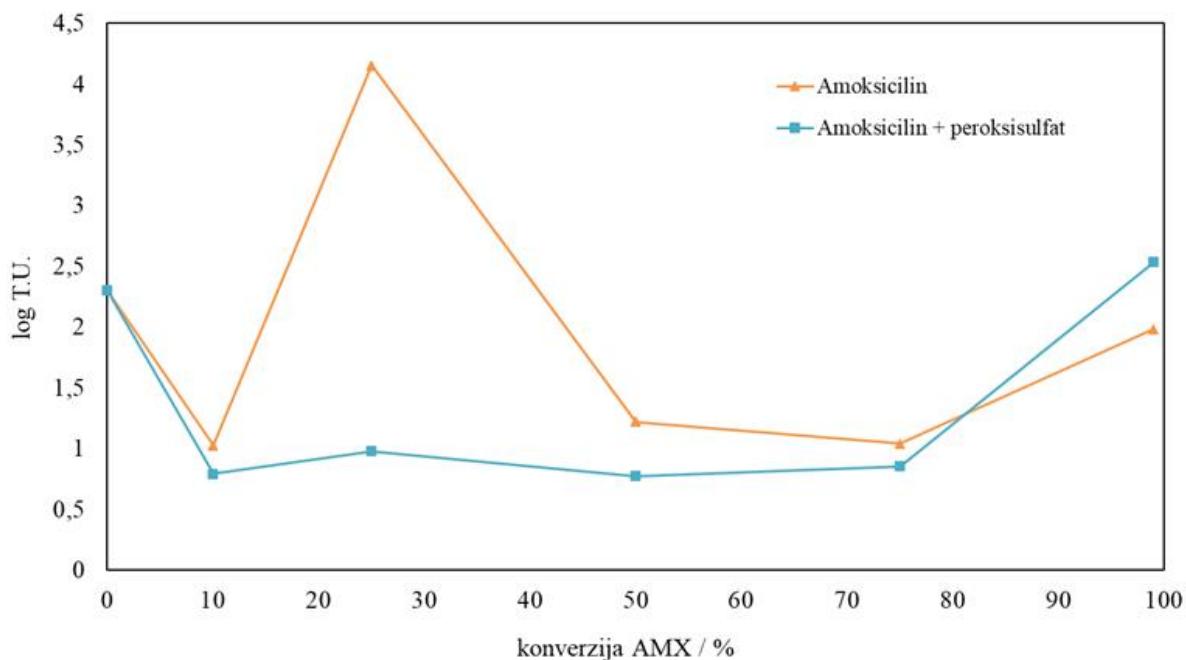


Slika 14. Konverzija amoksicilina pomoću imobiliziranog 5% - Fe_2O_3/TiO_2 s i bez dodoatka peroksodisulfata

4.4. Toksičnost

Test toksičnosti proveden je kako bi se ispitao utjecaj cijelokupnog procesa na žive organizme, odnosno da bi se utvrdila primjenjivost postupka na vodene sustave u okolišu. Praćena je inhibicija luminiscencije bakterije *Vibrio fischeri*. Za ispitivanje toksičnosti uzeti su uzorci u određenom vremenu za koje je prethodno eksperimentalno utvrđena konverzija amoksicilina. Narančasta krivulja na grafu prikazuje uzorce u kojima je provedena fotokataliza amoksicilina koristeći 5% - Fe_2O_3/TiO_2 fotokatalizator. Plava krivulja prikazuje uzorce u kojima je proveden proces fotokatalize uz dodatak oksidansa. Između 0 % i 10 % konverzije amoksicilina, toksičnost se smanjuje u oba eksperimenta. Međutim, daljinjom konverzijom, u slučaju bez oksidansa (narančasta krivulja), toksičnost se učetverostručuje i doseže maksimum u 360 minuti. To znači da pri konverziji amoksicilina od 25% nastaju toksični međuproducti.

Dalnjim tijekom fotokatalize, toksičnost opada. U slučaju s dodatkom oksidansa, ne uočavamo trend porasta toksičnosti. U oba slučaja, na samom kraju procesa, odnosno pri 99% konverzije amoksicilina, toksičnost se vraća na početnu vrijednost. Kako bismo objasnili ove trendove potrebno je identificirati međuprodukte pomoću LC-MS i napraviti mineralizaciju.



Slika 16. Graf toksičnosti amoksicilina

5. ZAKLJUČAK

U eksperimentu su uspješno sintetizirani i imobilizirani kompoziti različitog masenog udjela Fe_2O_3 (1%, 3%, 5%, 10% i 20%) i TiO_2 što je potvrđeno XRD metodom. Iz difraktograma se može uočiti da se porastom udjela hematita mijenja struktura fotokatalizatora iz fotokatalitički aktivnije anatazne u manje aktivnu rutilnu strukturu. Isto tako, pri manjim udjelima hematita (< 10 %) odvija se spontana ugradnja Fe^{3+} iona u kristalnu strukturu TiO_2 što je poželjno za proces fotokatalize. Za utvrđivanje koji od pripravljenih kompozita ima najbolju fotokatalitičku aktivnost, pod utjecajem svjetlosti vidljivog spektra, proveden je 90 minutni test u kojem je praćena konverzija amoksicilina. Prema tom testu, 5% - $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ odabran za provodenje ostatka eksperimenta. Koristeći odabrani fotokatalizator, određeno je da je potrebo 65 sati za 99 % konverziju amoksicilina. Također, ispitan je utjecaj oksidansa te je ustanovljeno da je dodatkom peroksodisulfata vrijeme postizanja 99% konverzije smanjeno 10 puta. S obzirom na to da je cilj istraživanja uklanjanje organskog onečišćenja iz vodenih sustava u okolišu, važno je ustanoviti kakva je toksičnost tih spojeva za vrijeme razgradnje. Zbog toga je proveden test toksičnosti na bakterijama *Vibrio fischeri*, i ustanovljeno je da ako se fotokataliza provodi uz prisutnost oksidansa, toksičnost se smanjuje porastom konverzije. Međutim, provedbom fotokatalize bez oksidansa, pri 25% konverziji amoksicilina nastaje međuproduct zbog kojeg se toksičnost sustava povećala 4 puta. Daljnji ciljevi u ovom istraživanju bili bi ispitati koji se međuproducti stvaraju, odrediti potencijalni mehanizam konverzije amoksicilina i utvrditi da li dolazi do potpune mineralizacije do CO_2 i H_2O . Idući koraci bi bili *scale-up* (povećanje) procesa i pokušaj primjene unutar realnog postrojenja, kao finalni korak u obradi vode i uklanjanju malih koncentracija organskog onečišćenja.

LITERATURA

- [1] Elizalde-Velázquez, A., Gómez-Oliván, L.M., Galar-Martínez, M., Islas-Flores, H., Dublán-García, O., SanJuan-Reyes, N., Amoxicillin in the aquatic environment, its fate and environmental risk, Environmental Health Risk - Hazardous Factors to Living Species, Chapter 10, str. 248-267.
- [2] Sodhi, K.K., Kumar, M., Singh, D.K., Insight into the amoxicillin resistance, ecotoxicity, and remediation strategies, *Journal of Water Process Engineering*, 39 (2021).
- [3] Odluka br. 2455/2001/EZ Europskog Parlamenta i vijeća od 20. studenoga 2001. o popisu prioritetnih tvari u području vodne politike i o izmjeni Direktive 2000/60/EZ.
- [4] Provedbena odluka Komisije (EU) 2022/1307 od 22. srpnja 2022. o utvrđivanju popisa praćenja za tvari za koje je potrebno praćenje na razini Unije u području vodne politike u skladu s Direktivom 2008/105/EZ Europskog parlamenta i Vijeća.
- [5] Elmolla, E.S., Chaudhuri, M., Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis, *Desalination* 252 (2010), str. 46–52.
- [6] Hrvatski zavod za javno zdravstvo, Antibiotika rezistencija, 2018, poveznica: <https://www.hzjz.hr/aktualnosti/antibiotika-rezistencija/> (pristup 17.4.2023).
- [7] Aparecida de Marco, B., Sayuri Hisano Natori, J., Fanelli, S., Gandolfo Tótoli E., Nunes Salgado, H.R., Characteristics, properties and analytical methods of amoxicillin: A review with Green Approach, *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 47 (2017), str. 267-277.
- [8] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Summary for CID 33613, Amoxicillin, (link: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Amoxicillin> , pristup: 10.04.2023.).
- [9] Zhao, J., Sun, Y., Wu, F., Shi, M., Liu, X., Oxidative Degradation of Amoxicillin in Aqueous Solution by Thermally Activated Persulfate. *Journal of Chemistry* (2019), str. 1-10.
- [10] Aranda, F.L., Riva B.L., Removal of amoxicillin through different methods, emphasizing removal by biopolymers and its derivatives. An overview, *Journal of the Chilean Chemical Society*. 67 (2022).

- [11] Verma, M., Haritash A.K., Photocatalytic degradation of amoxicillin in pharmaceutical wastewater: A potential tool to manage residual antibiotics, *Environmental Technology Innovation* 20 (2020).
- [12] Ameta S.C., Ameta R., Advanced oxidation processes for wastewater treatment, Elsevier Inc., *Emerging Green Chemical Technology* (2018), str. 1-11, 135-165.
- [13] Borges, M.E., Sierra M., Cuevas E., García R.D., Esparza P., Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment, *Solar Energy* 135 (2016), str. 527-535.
- [14] Patel, M., Kumar, R., Kishor, K., Mlsna, T., Pittman, C.U., Mohan, D., Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods, *Chemical Reviews* 119 (2019), str. 3510–3673.
- [15] Gálvez, J.B., Rodríguez, S.M., Solar detoxification, *United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization* (2003).
- [16] Habisreutinger, S.N., Schmidt-Mende, L., Stolarszyk, J. K., Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors, *Angewandte Chemie* 52 (2013), str. 2-39.
- [17] Parsons, S., Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing (2004), str. 137-167.
- [18] Palanisamy B., Babu C.M., Sundaravel B., Anandan S., Murugesan V., Sol-gel synthesis of mesoporous mixed Fe₂O₃/TiO₂ photocatalyst: Application for degradation of 4-chlorophenol, *Journal of Hazardous Materials* 252–253 (2013), str. 233–242.
- [19] Vu, N., Kaliaguine, S., Do, T., Critical Aspects and Recent Advances in Structural Engineering of Photocatalysts for Sunlight-Driven Photocatalytic Reduction of CO₂ into Fuels. *Advanced Functional Materials*, (2019), str. 1-44.
- [20] Khasawneh, O.F.S., Palaniandy, P., Removal of organic pollutants from water by Fe₂O₃/TiO₂ based photocatalytic degradation: A review, *Environmental Technology Innovation* 21 (2021), str. 101-117.
- [21] Ahmed M.A., El-Katori E.E., Gharni Z.H., Photocatalytic degradation of methylene blue dye using Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles prepared by sol-gel method, *Journal of Alloys and Compounds* 553 (2013), str 19–29.

- [22] Abbas, N., Shao, G.,N., Haider, M.S., Imran, S.M., Park, S.S., Kim, H.T., Sol–gel synthesis of TiO₂–Fe₂O₃ systems: Effects of Fe₂O₃ content and their photocatalytic properties, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 39 (2016), str. 112.-120.
- [23] Ibrahim, S.A., Sreekantan, S., Effect of calcination temperature on (N, Fe) doped TiO₂ nanoparticles, *Journal of Science and Technology* 10 (2018), str. 44-48.
- [24] Niederberger M., Nonaqueous sol–gel routes to metal oxide nanoparticles, *Accounts of Chemical Research* 40 (2007), str. 793–800.
- [25] Nasralla N., Yeganeh M., Astuti Y., Piticharoenphun S., Shahtahmasebi N., Kompany A., Karimipour M., Mendis B.G., Poolton N.R.J., Šiller L., Structural and spectroscopic study of Fe-doped TiO₂ nanoparticles prepared by sol–gel method, *Scientia Iranica, Transactions F: Nanotechnology* 20 (2013), str. 1018–1022.
- [26] Nasirian, M., Bustillo-Lecompte, C.F., Mehrvar M., Photocatalytic efficiency of Fe₂O₃/TiO₂ for the degradation of typical dyes in textile industries: Effects of calcination temperature and UVassisted thermal synthesis, *Journal of Environmental Management* 96 (2017), str. 487-498.
- [27] Jaramillo, J., Garzón, B.A., Tirado-Mejía, L., Influence of the pH of the synthesis using sol–gel method on the structural and optical properties of TiO₂, *Journal of Physics: Conference Series* 687 (2016), str. 1-4.
- [28] Sposito, G., On Points of Zero Charge, *Environmental science technology* 33 (1999), str. 2815-2819.
- [29] Kosmulski, M., pH-dependent surface charging and points of zero charge III. Update, *Journal of Colloid and Interface Science* 298 (2006), str.730–741.
- [30] Ahmadi E., Shokrib, B., Mesdaghiniaa, A., Nabizadeha, R., Khani, M.R., Yousefzadehf, S., Salehi, M., Yaghmaeian, K.,Synergistic effects of α-Fe₂O₃-TiO₂ and Na₂S₂O₈ on the performance of a non-thermal plasma reactor as a novel catalytic oxidation process for dimethyl phthalate degradation, *Separation and Purification Technology* 250 (2020), str. 2-18.
- [31] Raja, B.P, Munusamy, K.R., Perumal, V., Ibrahim, M., 5 - Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation, *Micro and Nano Technologies* (2022), str. 57-83.

[32] Rozman, K.K., Doull, J., Hayes, W.J., Chapter 1 – Dose and time determining, and other factors influencing, toxicity, Hayes' Handbook of Pesticide Toxicology (Third Edition), Academic Press (2010), str. 3-101.

SMBOLI I KRATICE

Kratice

Antimikrobnia rezistencija, AMR.

Difrakcija X-zrakama (*engl. X-ray diffraction, XRD*).

Metoda odzivnih površina (*engl. Response surface methodology, RSM*).

Najniža neokupirana molekulska orbitala (*engl. Lowest unoccupied molecular orbital – LUMO*).

Najviša okupirana molekulska orbitala (*engl. Highest occupied molecular orbital – HOMO*).

Napredne oksidacijske tehnologije, NOT.

Puni faktorski dizajn (*engl. full factorial design, FFD*).

Reaktivne vrste kisika (*engl. Reactive oxygen species – ROS*).

Statističko planiranje eksperimenta (*engl. Design of Experiment, DOE*).

Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (*engl. high performance liquid chromatography, HPLC*).

Vidljivi spektar svjetlosti, VIS.

Simboli

$K_{o/w}$ – koeficijent raspodjele n-oktanol-voda

pK_a - jakost kiseline

λ – valna duljina, nm