

Fotokatalitička obrada farmaceutskih mikroonečišćivala pod simuliranim Sunčevim zračenjem

Crmarić, Dora

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:330189>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-06-26**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Dora Crmarić

FOTOKATALITIČKA OBRADA FARMACEUTSKIH MIKROONEČIŠĆIVALA POD
SIMULIRANIM SUNČEVIM ZRAČENJEM

DIPLOMSKI RAD

Mentor: doc.dr.sc. Marin Kovačić

Članovi ispitnog povjerenstva: 1. doc.dr.sc. Marin Kovačić
2. prof. dr. sc. Ana Lončarić Božić
3. prof. dr. sc. Ana Vrsalović Presečki

Zagreb, rujan 2020.

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, u okviru istraživačkog projekta Hrvatske zaklade za znanost „Nano-katalizatori aktivirani Sunčevim zračenjem u tehnologijama zaštite okoliša“ (HRZZ-IP-2018-1982).



Veliku zahvalnost dugujem svom mentoru, doc. dr. sc. Marinu Kovačiću što mi je omogućio izradu rada na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju te na stručnim savjetima, prenesenom znanju i uloženom vremenu.

Posebno se zahvaljujem dr. sc. Tayebah Sharifi na neizmjernej pomoći i ohrabrenju prilikom izrade eksperimentalnog dijela rada, prenesenom znanju te prilici za samostalni rad koja će mi zasigurno mnogo značiti u daljnjoj karijeri.

Neizmjerno hvala obitelji, prijateljima i dečku na pomoći i podršci kroz cijelo vrijeme studiranja.

SAŽETAK

Porast ljudske populacije i globalni razvoj rezultiraju rastućom potrošnjom vode, a time i povećanjem količine otpadnih voda. Neadekvatno obrađene otpadne vode, dospijem u prirodne prijamnike, pridonose onečišćenju vode. Posebno su zabrinjavajuća farmaceutska mikroonečišćivala detektirana u vodama diljem svijeta, za čije uklanjanje nisu dostatni konvencionalni postupci obrade voda. Nesteroidni protupalni lijek diklofenak ubraja se u farmaceutska onečišćivala. Diklofenak iz ljudskog organizma izlazi dijelom nepromijenjen i dijelom u obliku raznih metabolita te dospijeva u otpadne vode. Konvencionalnim metodama obrade vode moguće je ukloniti samo dio prisutnog diklofenaka, stoga se okreće novim tehnologijama poput naprednih oksidacijskih procesa. U ovom radu ispitana je učinkovitost fotokatalitičke razgradnje diklofenaka pod simuliranim Sunčevim zračenjem uz BiVO_4 fotokatalizator. Ispitani su utjecaji metode sinteze fotokatalizatora, pH i dodatka modifikatora na fotokatalitičku razgradnju diklofenaka. Fotokatalizator sintetiziran metodom precipitacije pokazuje bolju fotokatalitičku aktivnost u odnosu na fotokatalizator sintetiziran hidrotermalnom metodom. Nadalje, dodatak modifikatora EDTA i povišenje pH pogoduju fotokatalitičkom uklanjanju diklofenaka. Najveća fotokatalitička aktivnost ostvarena je pri pH= 7,5 uz BiVO_4 fotokatalizator sintetiziran precipitacijom s dodatkom EDTA. Ostvareno uklanjanje nakon 180 min provedbe procesa pod simuliranim Sunčevim zračenjem iznosi 34,5%, dok pod vidljivim zračenjem iznosi 56,1%.

Ključne riječi: farmaceutska mikroonečišćivala, diklofenak, napredni oksidacijski procesi, fotokatalitičko uklanjanje, fotokatalizator, BiVO_4 .

ABSTRACT

The population growth and global development are resulting in an increase in water consumption, leading to an increase in amount of waste water. Inadequately treated waste water enters water sources and contributes to pollution of the water environment. Pharmaceutical micropollutants which are detected in water around the world present a great jeopardy, due to the insufficient removal by conventional water treatment. Among them is diclofenac, non-steroidal anti-inflammatory drug. Diclofenac is being released into the environment partially unchanged and as its metabolites. Since diclofenac can only be partially removed by conventional water treatments it is necessary to develop new methods such as advanced oxidation processes. This study questions the efficiency of photocatalytical processes in diclofenac removal under simulated solar irradiation using BiVO₄ photocatalyst. The study investigated influences of BiVO₄ preparation method, pH and different additives on photocatalytic removal of diclofenac. Photocatalysts synthesized by precipitation method shows higher photocatalytic activity than photocatalysts synthesized by hydrothermal method. Furthermore, addition of EDTA and increase in pH result in higher photocatalytical activity. The highest photocatalytical activity has been achieved with pH= 7,5 and BiVO₄ photocatalyst synthesized by precipitation method with addition of EDTA. Achieved diclofenac removal after 180 min is 34,5 % under simulated solar irradiation and 56,1 under visible light irradiation.

Keywords: pharmaceutical micropollutants, diclofenac, advanced oxidation processes, photocatalytic removal, photocatalyst, BiVO₄.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Obrada otpadnih voda.....	3
2.2. Farmaceutici u okolišu.....	6
2.2.1. Diklofenak.....	8
2.3. Napredni oksidacijski procesi.....	10
2.3.1. Fotokataliza.....	13
2.3.2. BiVO ₄ fotokatalizator	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	19
3.1. Kemikalije	19
3.2. Priprava otopine diklofenaka.....	19
3.3. Sinteza BiVO ₄ fotokatalizatora	20
3.4. Karakterizacija BiVO ₄ fotokatalizatora.....	22
3.5. Fotokatalitičko uklanjanje diklofenaka	23
3.6. Određivanje koncentracije diklofenaka tekućinskom kromatografijom.....	25
4. REZULTATI I RASPRAVA	26
5. ZAKLJUČAK	36
LITERATURA.....	37
ŽIVOTOPIS	40

1. UVOD

Porast broja stanovnika, nagli razvoj industrije, klimatske promjene i urbanizacija utječu na porast onečišćenja okoliša u koje se ubraja i onečišćenje voda. Prema statističkim podacima, približno trećina svjetske populacije nema pristup vodi ispravnoj za piće [1]. Zadovoljavanje potreba za vodom predstavlja jedan od važnijih izazova s kojima se čovječanstvo suočava u 21. stoljeću. Određena područja suočavaju se s učestalim obilnim kišama i poplavama, dok u drugim područjima dolazi do dugotrajnih suša [2]. Nadalje, rastuća potrošnja vode rezultira povećanjem količine onečišćenih otpadnih voda. Onečišćenje vode je kontaminacija vodenih sustava, poput rijeka, jezera i oceana, do kojih dolazi kada se onečišćivala direktno ili indirektno ispuštaju u okoliš bez prethodne prikladne obrade kojom bi se uklonile štetne tvari [3]. Izvori onečišćenja voda dijele se na točkaste i raspršene izvore onečišćivala. U točkaste izvore onečišćenja ubrajaju se onečišćenja od ispusta iz postrojenja za obradu kanalizacijskih voda, odlagališta otpada, ribogojilišta i raznih industrijskih procesa. S obzirom da dolaze iz jednog izvora, točkasta onečišćenja lakše je pratiti. Kod raspršenih izvora onečišćenja nije moguće odrediti jedinstvene izvore onečišćenja pa ih je teže pratiti. Primjeri raspršenih izvora onečišćenja su uporaba pesticida, uporaba organskoga otpada na zemljištu, poljoprivredna gnojiva te termoelektrane. Neki izvori onečišćenja, poput otpada s farmi i silaža, onečišćenog tla i istjecanja iz cjevovoda, mogu biti i točkasti i raspršeni izvori onečišćenja [4].

Kemijska onečišćivala mogu se podijeliti na makroonečišćivala i mikroonečišćivala. Makroonečišćivala su prirodno prisutne komponente koje se javljaju lokalno u suvišku, primjerice nitrati i dušične komponente koje mogu dovesti do eutrofikacije. Koncentracija makroonečišćivala uobičajeno se izražava u miligramima po litri. Kroz 20. stoljeće makroonečišćivala su predstavljala značajan problem u kontekstu onečišćenja voda. Danas su postojeće metode obrade otpadnih voda učinkovite za uklanjanje makroonečišćivala, no mogu samo djelomično ukloniti brojna mikroonečišćivala. Mikroonečišćivala su onečišćivala poput pesticida, industrijskih kemikalija i farmaceutika čija se koncentracija u okolišu izražava u mikrogramima, a moguće i nanogramima te čak pikogramima po litri [5]. Iako se radi o niskim koncentracijama, moguć je negativan utjecaj mikroonečišćivala na okoliš i zdravlje ljudi. Posebno su zabrinjavajuća postojana organska onečišćivala (engl. *persistent organic pollutants*, POPs). Postojana organska onečišćivala u okolišu sklona širenju daleko od izvora onečišćenja, bioakumulaciji putem prehrambenih lanaca te su toksična za žive organizme. Na listi postojanih organskih onečišćivala nalaze se kemikalije poput klordana, dieldrina i heksaklorbenzena. Zakonski je zabranjena njihova proizvodnja, stavljanje na tržište i korištenje kao zasebnih tvari

ili kao dijela proizvoda. Razvojem farmaceutske industrije javlja se velik broj novih mikroonečišćivala čije otpornost prema razgradnji, mehanizmi razgradnje i reakcije razgradnih produkata nisu u potpunosti istražene. Točan učinak mnogih mikroonečišćivala na okoliš i zdravlje ljudi nije poznat iz razloga što su učinci često rezultat kronične, a ne akutne izloženosti onečišćivalu. Nadalje, određena onečišćivala su u okolišu možda prisutna već dugi niz godina, no uočena su tek u novije vrijeme razvojem preciznijih metoda detekcije. Mikroonečišćivala koja se uobičajeno ne prate u okolišu te njihove dopuštene koncentracije još uvijek nisu zakonski regulirane, no predstavljaju potencijalnu opasnost za okoliš i zdravlje ljudi, nazivaju se novim onečišćivalima (engl. *emerging pollutants*, EPs). Preko 700 novih onečišćivala trenutno se nalazi u europskom vodenom okolišu [6]. Skupini novih onečišćivala pripadaju farmaceutici poput diklofenaka čije je uklanjanje ispitivano u ovom radu.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Obrada otpadnih voda

Pod utjecajem prirodnih procesa ili ljudskog djelovanja, različite otpadne tvari dospijevaju u prirodne vodene sustave. Time se mijenja njihova kakvoća i iskoristivost. Prirodni vodeni sustavi imaju ograničene mogućnosti prihvata i samopročišćavanja otpadnih voda. Samopročišćavanje podrazumijeva procese koji se prirodno odvijaju u vodi te rezultiraju sniženjem koncentracije onečišćivala u vodi, a cilj je postizanje prvotne kakvoće vodotoka [7]. Ukoliko je koncentracija onečišćivala u vodi veća od koncentracija koja se može na prirodan način ukloniti samopročišćavanjem, potrebno je provesti neke od metoda obrade otpadnih voda. Izbor metoda obrade otpadnih voda ovisi o količini i sastavu otpadne vode te propisnoj kakvoći vode na mjestu ispusta. Granične vrijednosti emisija u otpadnim vodama prije ispuštanja u prirodne prijemnike propisane su Pravilnikom o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda. Pravilnikom su određeni kriteriji i uvjeti prikupljanja, pročišćavanja i ispuštanja otpadnih voda, kao i metodologija te učestalost uzorkovanja i ispitivanja sastava otpadnih voda [8]. S ciljem postizanja propisanih vrijednosti, provodi se nekoliko stupnjeva obrade otpadnih voda. Predobrada ili prethodni stupanj pročišćavanja podrazumijeva uklanjanje krutih i plutajućih otpadnih tvari mehaničkim postupcima, primjerice primjenom rešetke. Nakon predobrade slijedi primarna obrada, tj. prvi stupanj pročišćavanja koji uključuje primjenu fizikalnih i fizikalno-kemijskih procesa. Svrha primarne obrade je smanjenje sadržaja suspendiranih tvari i snižavanje vrijednosti BPK₅ (biokemijska potrošnja kisika za vrijeme inkubacije od 5 dana) kako bi se smanjilo organsko opterećenje prije sekundarne obrade. Sekundarna obrada ili drugi stupanj pročišćavanja je biološki proces kojim se dodatno smanjuje sadržaj suspendiranih tvari i snižava vrijednost BPK₅ te se snižava KPK (kemijska potrošnja kisika). Tercijarnom obradom tj. trećim stupnjem pročišćavanja uklanjaju se otpadne tvari koje nije moguće ukloniti prethodnim stupnjevima. Tercijarna obrada uključuje fizikalno-kemijske i kemijske procese pročišćavanja otpadnih voda.

Prema metodama rada, procese u obradi otpadnih voda moguće je podijeliti na fizikalne, biološke, fizikalno-kemijske i kemijske procese.

Fizikalni procesi su rešetanje, ujednačivanje, miješanje, taloženje, isplivavanje, filtriranje i adsorpcija. Rešetanje je jednostavna metoda uklanjanja krutih plutajućih tvari, poput plastične ambalaže i lišća, iz vode primjenom rešetke ili sita. Opterećenje otpadnih voda mijenja se kroz dan s protokom pa se u svrhu povećanja učinkovitosti uređaja za obradu otpadnih voda koristi

proces ujednačivanja ili egalizacije. Miješanje se koristi u svrhu postizanja kontakta između tvari iz otpadne vode i kemijskih tvari koje se dodaju s ciljem pospješivanja procesa pročišćavanja vode. Miješanje također služi za održavanje čestica u suspenziji. Suspenzije se mogu podijeliti na zrnate i pahuljaste suspenzije. Taloženje, odnosno sedimentacija, je uklanjanje taloživih krutih čestica (primjerice raspršenih u suspenziji) na temelju razlike u gustoći te djelovanjem gravitacijske ili centrifugalne sile. Brzina taloženja čestica zrnatih suspenzija je konstantna, dok je brzina taloženja čestica pahuljastih suspenzija neujednačena. Taloženje sitnih čestica je spor proces te se stoga primjenjuje samo kada je brzina taloženja čestica veća od 10^{-5} m/s [7]. Suprotno taloženju, isplivavanje ili flotacija je uklanjanje krutih tvari iz tekućine isplivavanjem na površinu. Isplivavanje na površini može biti prirodno ili prisilno. Prirodno isplivavanje uzrokovano je razlikom u gustoći. Prisilno isplivavanje rezultat je djelovanja plina, najčešće raspršenog zraka. Filtriranje je proces uklanjanja krutih čestica od tekućine prolaskom tekućine kroz filtar. Ciklus filtriranja sastoji se od samog filtriranja te cijedenja i ispiranja filtra. Ukoliko se tokom filtracije otopljene i koloidne tvari (adsorbat) kroz sloj zrnatog materijala vezuju na površinu krute tvari (adsorbenta), proces se naziva adsorpcijom. Najčešći adsorbent u procesima obrade otpadnih voda je aktivni ugljen. Adsorpcija je visokoučinkoviti proces, neosjetljiv na toksične supstance ali ograničen visokom cijenom aktivnog ugljena i potrebom za izdvajanjem aktivnog ugljena iz vode [9].

Biološki procesi obrade otpadnih voda su procesi razgradnje organskih tvari djelovanjem mikroorganizama. Dije se na aerobne i anaerobne procese. U obradi otpadnih voda češće se primjenjuju aerobni procesi. Dio prisutnog organskog onečišćenja oksidira do ugljičnog dioksida i vode. Preostali dio organske tvari prelazi u nove stanice i nerazgradivi ostatak. Aerobni procesi uključuju proces s aktivnim muljem i pročišćavanje mikroorganizmima pričvršćenim uz podlogu. Aktivni mulj odnosi se na mikroorganizme suspendirane u otpadnoj vodi. U bioreaktor s aktivnim muljem dovodi se otpadna voda i kisik, odnosno zrak. Provodi se konstantno miješanje kako bi se spriječilo taloženje i pospješio kontakt pahuljica aktivnog mulja i organskih tvari iz otpadne vode. Mulj se odvaja u naknadnom taložniku. Dio aktivnog mulja vraća se u bioreaktor kako bi se povećala učinkovitost procesa. Ostatak mulja odvodi se na obradu prije konačnog odlaganja. Mulj je u nekim slučajevima moguće iskoristiti kao gnojivo u poljoprivredi, inače njegova daljnja obrada i zbrinjavanje predstavljaju dodatan trošak. Pročišćavanje mikroorganizmima pričvršćenim na podlogu najčešće se odnosi na prokapanike. Prokapanici su uređaji u kojima se mikroorganizmi nalaze u obliku biofilma na površini materijala kojim je ispunjen spremnik [7]. Investicijski troškovi bioloških procesa su niski u odnosu na investicijske troškove naprednih oksidacijskih procesa, a izvedba uređaja je

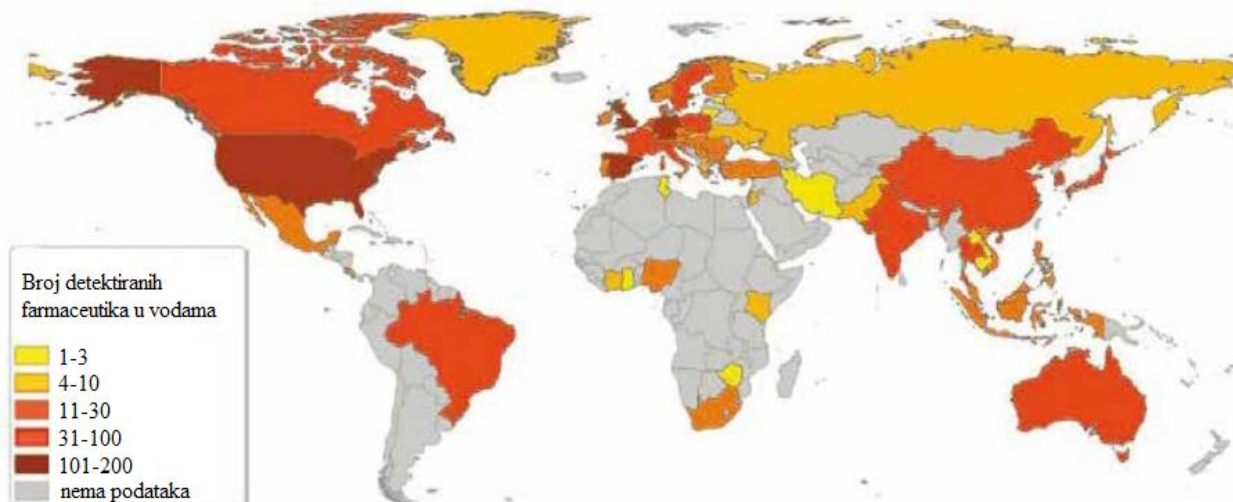
relativno jednostavna. Biološke procese obrade otpadnih voda karakterizira visoka učinkovitost za obradu velikog broja onečišćivala, no postoje ograničenja kad je riječ o biološki teže razgradivim tvarima poput otapala, farmaceutika i njihovih metabolita, osobito ako su prisutni u većim koncentracijama [9]. Štoviše, prisutnost toksičnih i biološki teže razgradivih tvari može naštetiti mikroorganizmima te onemogućiti učinkovitu biološku obradu otpadne vode. Primjerice, biorazgradivost diklofenaka iznosi manje od 25% [10].

Fizikalno- kemijski procesi obrade voda uključuju dodatak kemijskih tvari kako bi se pospješili fizikalni procesi obrade vode. To su koagulacija, flokulacija, ionska izmjena i membranski procesi. Pri procesu koagulacije, kemijskim sredstvima poput aluminijevog sulfata i aluminijevog klorida, utječe se na ravnotežu koloidnih otopina. Nastaju veće pahuljice koje je moguće izdvojiti fizikalnim postupcima poput filtriranja. Nakon koagulacije obično se primjenjuje flokulacija. Dodavanjem flokulanata poput silicijevog dioksida, čestice raspršene u otpadnoj vodi tvore veće nakupine, tj. pahuljice koje se talože. Membranski procesi se dijele na nanofiltraciju, ultrafiltraciju i mikrofiltraciju. Njihovo najznačajnije svojstvo je polupropusnost. Prednosti membranskih procesa su pogodnost za uklanjanje velikog broja farmaceutika, kontinuirana provedba te manji energetske troškovi. Nedostaci procesa su visoka cijena, kratak životni vijek i niska selektivnost.

Kemijski procesi pročišćavanja vode su neutralizacija te oksidacija i redukcija. Neutralizacija podrazumijeva dodavanje kiseline ili lužine u otpadne vode. Dolazi do promjene pH vrijednosti, poželjno u vrijednost približnu pH vrijednosti prirodnih prijemnika. Oksidacija i redukcija su reakcije otpuštanja, odnosno primanja elektrona. Primjenjuju se pri dezinfekciji vode za piće, pri kemijskom otplinjavanju vode te obradi industrijskih otpadnih voda. Najčešće se primjenjuju jaka oksidacijska sredstva poput ozona, vodikovog peroksida, kisika, kalijevog permanganata i klorovih spojeva. Oksidacijski procesi mogu se podijeliti na klasične i napredne oksidacijske procese. Napredni oksidacijski procesi odnose se na oksidaciju organskih tvari hidroksilnim radikalima. Njihova glavna prednost u odnosu na prethodno navedene konvencionalne procese obrade voda je destruktivnost koja omogućuje razgradnju većine organskih tvari i toksičnih metala.

2.2. Farmaceutici u okolišu

Farmaceutici su tvari i smjese tvari koje se upotrebljavaju za liječenje, ublažavanje i sprječavanje bolesti ljudi i životinja. Porast broja stanovništva, produljenje životnog vijeka, razvoj farmaceutske industrije te širenje tržišta pridonose povećanoj potrošnji farmaceutika. Povećana potrošnja farmaceutika rezultira povećanom prisutnošću farmaceutika i produkata njihove razgradnje u okolišu.



Slika 1. Broj farmaceutika detektiranih u nadzemnim i podzemnim vodama i/ili vodi za piće [11].

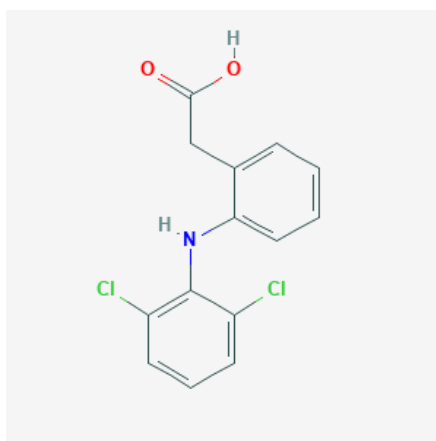
Na Slici 1 uočljiva je široka rasprostranjenost i velika brojnost farmaceutika u nadzemnim i podzemnim vodama te vodi za piće. Po zastupljenosti u vodama ističu se diklofenak, ibuprofen, propranolol i acetaminofen [11]. Koncentracije farmaceutika u vodama izražavaju se u ng/L ili $\mu\text{g/L}$. Unatoč niskim koncentracijama, prisutnost farmaceutika i produkata njihove razgradnje u okolišu ne smije se zanemariti jer su dizajnirani za aktivnost pri niskim koncentracijama. Farmaceutici u okoliš mogu dospjeti nepropisnim odlaganjem iskorištenih lijekova te kao točkasto onečišćenje iz farmaceutske industrije. Farme na kojima se lijekovi dodaju životinjskoj hrani također mogu biti izvor farmaceutika u okolišu. Uporabom stajskog gnojiva farmaceutici se prenose na poljoprivredna zemljišta te mogu dospjeti u podzemne vode. Biološkom obradom otpadne vode nastaje višak aktivnog mulja koji, ukoliko sadrži farmaceutike, može onečistiti poljoprivredno zemljište na kojem se koristi kao gnojivo. Ipak, većina farmaceutskih onečišćivala u okoliš dopijeva ispustom iz postrojenja za obradu komunalnih otpadnih voda [9]. Pri razgradnji farmaceutika u organizmu se odvija biotransformacija, tj. organizam metabolizmom mijenja strukturu lijeka. Većina potrebnih enzima za biotransformaciju nalazi se u jetri. Odvija se niz reakcija poput oksidacije, hidroksilacije, redukcije i hidrolize. Dolazi

do promjena na funkcionalnim grupama ili do uvođenja novih grupa. Nastali produkti dalje sudjeluju u reakcijama metilacije, acetilacije, konjugacije i glukonoracije. Farmaceutici se zatim izlučuju iz tijela te, djelomično kao produkti biotransformacije i djelomično nepromijenjeni, dospijevaju u vodu putem kanalizacijskog sustava. Dospijecom u okoliš farmaceutici narušavaju prirodnu ravnotežu te izazivaju niz neželjenih učinaka na biljni i životinjski svijet. Koeficijent sorpcije na organski ugljik, koeficijent razdiobe oktanol/voda, koeficijent razdiobe i konstanta ionizacije neke su od konstanti i koeficijenata kojima se predviđa ponašanje farmaceutika u okolišu. Također su značajne i karakteristike okoliša, poput udjela organske tvari i minerala u tlu, pH vrijednosti i temperature. Navedene konstante i koeficijenti ukazuju na sklonost farmaceutika da se koncentrira u vodi, zraku ili tlu te sklonost abiotičkim ili biotičkim procesima razgradnje. Razgradnjom se smanjuje koncentracija polaznog farmaceutika, no nastaje niz produkata koji mogu biti toksičniji i otporniji od polaznog spoja. Prva istraživanja negativnih učinaka farmaceutika u okolišu provedena su devedestih godina dvadesetog stoljeća. Tada su znanstvenici uočili pojavu feminiziranih mužjaka riba koji proizvode protein vitelogenin, dotad prisutan isključivo kod ženskih jedinki sa svrhom stvaranja jajašaca. Pojava je povezana s izloženošću riblje populacije etinilestradiolu, aktivnoj komponenti kontracepcijskih pilula [12]. Istovremeno je došlo do pomora supova na azijskom kontinentu. Supovi su se hranili strvinama u kojim je pronađena značajna količina protuupalnog lijeka diklofenaka. Diklofenak kod supova uzrokuje zatajanje bubrega te je posljedično uočen pad brojnosti supova iznad 95% [13]. Zabranom uporabe diklofenaka u veterinarske svrhe, uočen je porast brojnosti supova. Nadalje, sve češće korišteni antidepresivi, poput fluoksetina, izazivaju poremećaj u moždanoj funkciji riba. Pri izloženosti riba većoj koncentraciji antidepresiva uočena je smanjena reproduktivnost. Porast proizvodnje morskih organizama iz uzgoja dovodi do češćih bolesti organizama te potrebe za uporabom veterinarskih lijekova. Posljedica povećane potrošnje veterinarskih lijekova je njihova prisutnost u škampima, jeguljama, lososima i drugim morskim organizmima dostupnih u prodaji te namijenjenih ljudskoj prehrani. Osim u morskim organizmima, korišteni veterinarski lijekovi zaostaju u moru i vodama u kojima se upotrebljavaju. Prisutnost farmaceutika zabilježena je i u korjenastom povrću. Iz navedenih primjera uočljivi su negativni ekološki učinci te nužnost praćenja i učinkovitog uklanjanja farmaceutika iz okoliša. Praćenje koncentracije farmaceutika i produkata njihove razgradnje u okolišu uključuje korištenje i razvoj niza novih i preciznih analitičkih metoda. Trenutno najučinkovitija metoda za detekciju farmaceutika je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (engl. *high performance liquid chromatography*, HPLC). Konvencionalne metode obrade otpadnih voda često nisu dostatne za uklanjanje farmaceutika

i njihovih metabolita, stoga se razvija niz novih metoda obrade voda kako bi se pospješila eliminacija farmaceutika iz okoliša. Nove metode, poput nanofiltracije i naprednih oksidacijskih procesa, karakterizira visoka cijena te visoka energetska potrošnja. Stoga znanstvenici intenzivno rade na razvoju novih, cjenovno prihvatljivih i učinkovitih metoda obrade otpadnih voda. Istovremeno, javlja se i preventivni pristup problematici farmaceutika u okolišu. Takav pristup naziva se zelenom farmacijom te uključuje razvoj lijekova istih terapijskih učinaka ali smanjenog negativnog učinka na okoliš.

2.2.1. Diklofenak

Diklofenak je generički naziv za natrijev 2[2-(2, 6- dikloranilin)fenil] acetat. Pripada skupini nesteroidnih protupalnih lijekova (engl. *nonsteroidal anti-inflammatory drugs*, NSAID). Djeluju inhibirajuće na enzim ciklooksigenazu (engl. *cyclooxygenase*, COX) te sintezu prostaglandina. Ukoliko nesteroidni protuupalni lijekovi inhibiraju obje izoforme ciklooksigenaze (COX-1 i COX-2), nazivaju se neselektivnima. Inhibiraju li samo COX-2, nazivaju se selektivnim COX-2 inhibitorima. Diklofenak inhibira obje izoforme COX pa pripada neselektivnim COX inhibitorima [14]. Inhibiranjem COX-1 moguće su nuspojave poput želučanih tegoba, dok se inhibiranjem COX-2 postiže učinkovitost u ublažavanju boli i upala. Diklofenak je namijenjen liječenju reumatskih bolesti i olakšavanju raznih vrsta bolova. Djeluje analgetski, protuupalno i antipiretski.



Slika 2. Struktura molekule diklofenaka [15].

Dostupan je kao bijeli prah te je stabilan pri preporučenim uvjetima skladištenja. Diklofenak je slabo topljiv u vodi. Topljivost u vodi pri 25°C iznosi 2,37 mg/L. Slabo je topiv i u acetonu, dok je topiv u metanolu, dimetilsulfoksidu i etanolu. Ponaša se kao slaba organska kiselina čija

konstanta disocijacije (pK_a) iznosi 4,15 [15]. Koeficijent razdiobe oktanol/voda ($\log K_{ow}$) iznosi 4,51 [15]. Detaljna istraživanja toksičnosti diklofenaka tek je potrebno provesti, no visoka vrijednost $\log K_{ow}$ upućuje na potencijalno visoku biokoncentraciju diklofenaka u vodnim organizmima te moguću sekundarnu toksičnost kroz hranidbeni lanac. Koeficijent sorpcije na organski ugljik (K_{oc}) diklofenaka je u rasponu 121,0-2310,0 cm^3/g , iz čega proilazi niska pokretljivost u tlu, a time i manja vjerojatnost dospijeca diklofenaka do podzemnih voda [16]. Tlak para diklofenaka iznosi $6,14 \times 10^{-8}$ mmHg, stoga nije prisutan kao atmosfersko onečišćivalo [16].

Godišnja potrošnja diklofenaka kao sastavnog dijela farmaceutskih pripravaka, kao što su Voltaren, Cambia, Zypsor, Zorvolex, Almiran i drugi, procjenjuje se na 1443 tone [17]. Ukoliko se konzumira oralno, diklofenak se izlučuje iz tijela kroz mokraću i stolicu te tako dospijeva u kanalizacijski sustav. Diklofenak primijenjen u obliku gela, u kanalizacijski sustav dospijeva ispiranjem s kože tokom tuširanja. Konvencionalnim metodama obrade otpadnim voda moguće je ukloniti 30-70% diklofenaka prisutnog u otpadnoj vodi [17]. Učinkovitost uklanjanja diklofenaka iz otpadnih voda ovisi o mnoštvu parametara postrojenja za obradu otpadnih voda, poput vremena zadržavanja mulja (engl. *sludge retention time*, SRT). Diklofenak dospijeva u otpadne vode dijelom nepromijenjen te dijelom u obliku metabolita glukonorida. Detaljan mehanizam razgradnje diklofenaka te reakcija u koje stupaju njegovi metaboliti još nije u potpunosti istražen, no uočene su za okoliš potencijalne opasnosti njegove razgradnje. Kao rezultat kemijskih reakcija koje se odvijaju kroz proces obrade otpadne vode, koncentracija diklofenaka i metabolita njegove razgradnje može biti veća na izlazu nego na ulazu u postrojenje za obradu otpadnih voda. Također je moguća rekombinacija metabolita razgradnje diklofenaka, čime metaboliti reagiraju te ponovo nastaje početni spoj, diklofenak. Metaboliti diklofenaka mogu reagirati s drugim tvarima prisutnima u postrojenjima za obradu otpadnih voda, poput metala i raznih organskih tvari, te time tvoriti potencijalno toksične spojeve. Nadalje, -Cl i -NH skupine prisutne u strukturi diklofenaka mogu usporiti rast mikroorganizama u biološkoj obradi otpadne vode te tako smanjiti učinkovitost obrade. Biorazgradivost diklofenaka nije značajna, no moguća je njegova fotodegradacija. Diklofenak apsorbira zračenje u UV dijelu spektra elektromagnetskog zračenja pa je zabilježena njegova fotorazgradnja u vodi izlaganjem Sunčevom zračenju. Učinkovitost ovisi o mnoštvu čimbenika, poput visine vodenog stupca, sastavu vode i intenzitetu zračenja. Sklonost razgradnji izlaganjem UV zračenju temelj je razvoju novih metoda uklanjanja diklofenaka iz okoliša, poput fotokatalitičke oksidacije.

2.3. Napredni oksidacijski procesi

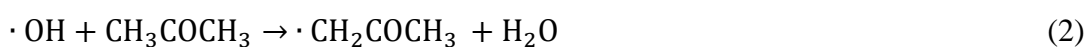
Pojava novih onečišćivala, sve veća opterećenost voda i zahtjevnost standarda vezanih uz kvalitetu vode, doveli su do potrebe za razvojem novih i učinkovitijih metoda obrade otpadnih voda. Među njima se ističu napredni oksidacijski procesi koji pokazuju visoku učinkovitost za široki raspon onečišćivala. Naprednim oksidacijskim procesima nastaje mala količina otpada, no ograničava ih visoka cijena, mogućnost nastajanja toksičnih međuprodukata te slabija učinkovitost za razrijeđene otpadne vode. Stoga se napredni oksidacijski procesi mogu primjenjivati zajedno s konvencionalnim metodama obrade otpadnih voda. Time se snižava cijena obrade uz postizanje visoke učinkovitosti.

Naprednim oksidacijskim procesima moguće je u potpunosti razgraditi organska onečišćivala ili ih pretvoriti u produkte manje štetne za okoliš i zdravlje ljudi. To su procesi koji uključuju stvaranje hidroksilnih radikala u dovoljnoj količini da utječu na pročišćavanje vode. Uključuju formiranje jakih oksidacijskih sredstava i njihovu reakciju s onečišćivalima u vodi [18].

Oksidacija je kemijska reakcija pri kojoj tvar koja se oksidira otpušta elektrone, tj. dolazi do prijelaza elektrona na oksidacijsko sredstvo. Svaka reakcija oksidacije praćena je reakcijom redukcije tj. primanja elektrona. Tvar koja otpušta elektrone (redukcijsko sredstvo) je elektron donor, a tvar koja prima elektrone (oksidacijsko sredstvo) je elektron akceptor. Redoks reakcijama mogu nastati i nestabilne kemijske specije s nesparenim brojem elektrona, odnosno slobodni radikali. Reaktivni slobodni radikali lako stupaju u reakciju s reaktantima te se odvija niz naknadnih oksidacijskih reakcija sve do formiranja stabilnijih produkata. Što je viša vrijednost elektrodnog potencijala, tvar lakše otpušta elektrone te je jače oksidacijsko sredstvo. Elektrodni potencijal hidroksilnog radikala iznosi +2,73 te se ubraja u snažna oksidacijska sredstva [19]. Hidroksilni radikali mogu oksidirati gotovo sve organske komponente u vodi. Tipične reakcije hidroksilnih radikala su adicija, oduzimanje vodikovog atoma i transfer elektrona. Reakcije adicije najčešće se odvijaju na aromatskim i nezasićenim alifatskim spojevima:



Reakcije oduzimanja vodikovog atoma mogu se odvijati na zasićenim i nezasićenim spojevima, primjerice ketonima:



Transfer elektrona može se odvijati na raznim spojevima:



Točan mehanizam razgradnje organskih komponenti pomoću hidroksilnih radikala još uvijek nije u potpunosti razjašnjen. Stopa razgradnje približno je proporcionalna količini hidroksilnih radikala. Hidroksilni radikali mogu se primjenjivati u kombinaciji s oksidansima poput ozona i vodikovog peroksida.

S obzirom na način dobivanja hidroksilnih radikala, napredni oksidacijski procesi dijele se na kemijske, fotokemijske, fotokatalitičke, mehaničke i visokonaponske tj. električne procese.

U kemijske procese ubrajaju se Fenton i Fentonu slični procesi te ozoniranje i ozoniranje uz vodikov peroksid.

Fenton proces ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) najčešće koristi Fe^{2+} ion kao katalizator. Reakcija se odvija prema jednadžbi:



Nastali Fe^{3+} ion djeluje kao katalizator u daljnjem raspadu preostalog H_2O_2 te se reducira ponovno u Fe^{2+} . Dolazi do lančane reakcije čime nastaju novi hidroksilni radikali. Prednost Fenton procesa je visoka učinkovitost Fe^{2+} iona te njegova ekološka prihvatljivost. Nedostatak je potreba za uklanjanjem mulja željezovih hidroksida i najčešće velika količine kiseline potrebne za postizanje kiselog pH.

Ozonacija uključuje raspad ozona u lančanoj reakciji. Brzina razgradnje ozona ovisi o koncentraciji ozona te sastavu i pH vrijednosti vode. Povišenjem pH vrijednosti raste brzina razgradnje ozona. Ukupna jednadžba raspada ozona može se prikazati kao:



U perokson procesu ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) dolazi do djelomične disocijacije vodikovog peroksida koji je slaba kiselina, prema jednadžbi:



Nastali hidroperoksidni anion stupa u brzu reakciju s ozonom pri čemu pospješuje raspad ozona u vodi, a time i nastanak hidroksilnih radikala. Prednosti ozonacije su visoka učinkovitost za razgradnju velikog broja organskih i anorganskih onečišćivala te dezinfekcijska svojstva. Također ne uključuje uporabu dodatnih kemikalija. Nedostaci ozonacije su viši operativni troškovi, potencijalno opasni nusprodukti te potencijalni problemi vezani uz generaciju ozona (toksičnost, zapaljivost) [20].

Fotokemijskim procesima smatraju se ultraljubičasto zračenje, ultraljubičasto zračenje uz ozon, ultraljubičasto zračenje uz vodikov peroksid i ultraljubičasto zračenje uz ozon i vodikov peroksid. Spektar UV zračenja obuhvaća područje valnih duljina 100-400 nm. Dijeli se na UVA (315-400 nm), UVB (280-315 nm) i UVC (100-280 nm) područja. Organska onečišćivala apsorbiraju zračenje u UVC dijelu spektra. Voda apsorbira zračenje koje odgovara valnim

duljinama 100-200 nm te nastaju reaktivne specije tj. hidroksilni radikali koji razgrađuju onečišćivala. Apsorpcija UV zračenja karakteristična je za tvari koje sadrže dvostruke ili konjugirane dvostruke veze i delokalizirane π elektrone. Takve skupine, poput karbonilne, nitro, nitrozo i azo skupine, nazivaju se kromoforima.

Ultraljubičasto zračenje uz ozon (UV/O₃) sastoji se od raspada ozona na kisik i pobuđeni kisikov atom:



koji reagira s vodom i daje hidroksilne radikale:



Moguć je i nastanak H₂O₂ koji se zatim može razgraditi UV zračenjem ili reakcijom s O₃ [18]. UV/ O₃ postupak učinkovitiji je od pojedinačnih UV i O₃ postupaka, no nedostatak je viša cijena.

UV/H₂O₂ postupak uključuje raspad H₂O₂ na hidroksilne radikale prema jednadžbi:



Povišenjem pH raste brzina raspada H₂O₂.

Izvor UV zračenja su UV lampe, često niske iskoristivosti zračenja. UV zračenje koje dolazi iz Sunčeve svjetlosti nije moguće u potpunosti iskoristiti jer se većinom apsorbira u atmosferi prije nego dospije do Zemljine površine.

Mehanički proces nastajanja hidroksilnih radikala je ultrazvuk velike snage. Djelovanjem ultrazvuka velike snage na kapljevinu nastaju mjehurići. Pri visokim temperaturama i tlakovima, pirolizom vodene pare, mogu nastati hidroksilni i vodikovi radikali. Dio nastalih radikala difundira u otopini i djeluje kao oksidacijsko sredstvo pri razgradnji organskih onečišćivala [21].

Visokonaponski tj. električni procesi nastajanja hidroksilnih radikala uključuju više vrsta visokonaponskog električnog pražnjenja u kapljevitom mediju, poput „corona“, „glow“ i elektrohidrauličkog pražnjenja.

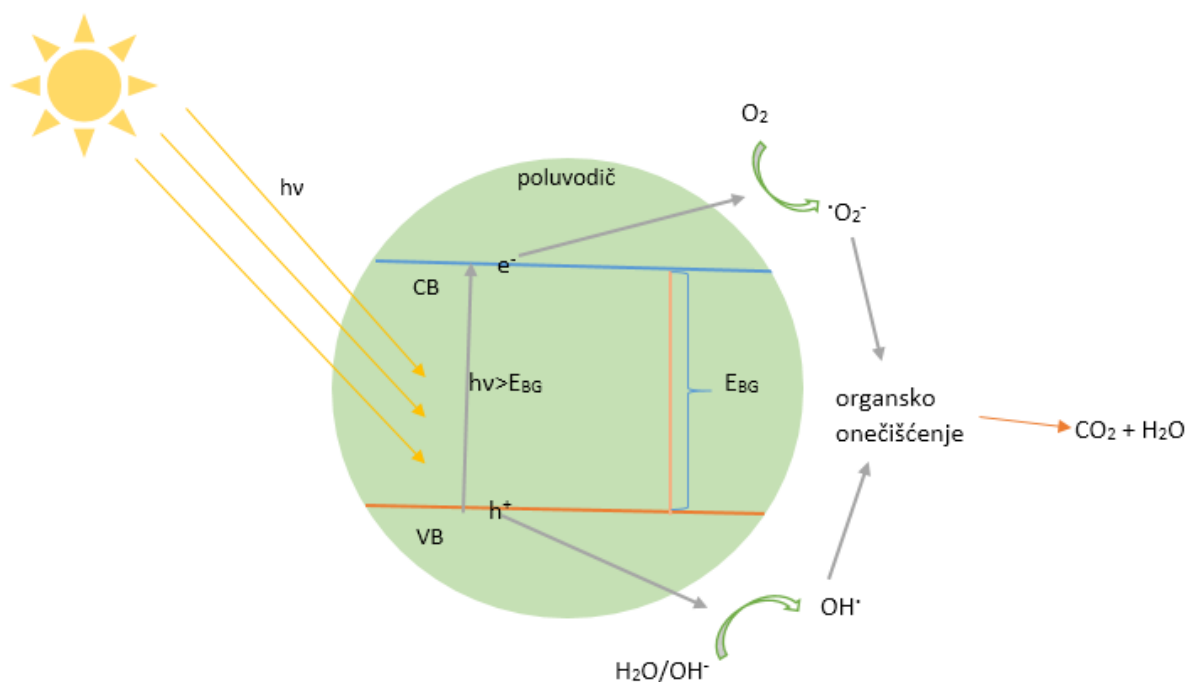
2.3.1. Fotokataliza

Fotokataliza je promjena kinetike kemijske reakcije do koje dolazi kontaktom svjetla i fotokatalizatora. Ukoliko su fotokatalizator i reaktanti u istoj fazi, riječ je o homogenoj fotokatalizi. U procesima obrade voda obično se primjenjuje heterogena fotokataliza, gdje su fotokatalizatori krute tvari suspendirane u otopini ili imobilizirane na površini. Heterogena fotokataliza ubraja se među napredne oksidacijske procese u obradi voda. U odnosu na ostale napredne oksidacijske procese, ističe se postepenom razgradnjom organskih onečišćivala, stabilnošću procesa, mogućom višestrukoum uporabom i jednostavnijom separacijom. Heterogena fotokataliza odvija se u 5 faza:

1. Difuzija reaktanta iz otopine na površinu katalizatora;
2. Adsorpcija najmanje jednog reaktanta na površinu fotonom aktiviranog katalizatora;
3. Fotokatalitička reakcija u adsorbiranoj fazi na površini katalizatora;
4. Desorpcija međuprodukta s površine katalizatora;
5. Uklanjanje međuprodukta u otopinu [22].

Fotokatalizatori su tvari koje je moguće pobuditi apsorpcijom svjetlosti te sudjeluju u kemijskim pretvorbama reaktanata. Po svojoj prirodi fotokatalizatori su poluvodiči. Poluvodiči posjeduju popunjene valentne vrpce (engl. *valence bond*) i prazne vodljive vrpce (engl. *conduction bond*). Između dviju vrpca nalazi se zabranjena zona koju elektroni moraju prijeći da bi prešli iz valentne u vodljivu vrpcu. Pri sobnoj temperaturi elektroni uobičajeno nemaju dovoljno energije za prijelaz [22]. Postoji više načina kako ih pobuditi, među kojima je izlaganje poluvodiča svjetlu. Poluvodič izlaganjem svjetlu apsorbira zračenje u kvantima svjetlosti ($h\nu$). Ukoliko je energija apsorbiranog zračenja jednaka ili viša od energije zabranjene zone, doći će do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Takva pobuda elektrona naziva se fotoeksitacijom. Fotoeksitacijom nastaju parovi elektron-šupljina (e^-h^+). Nastali parovi mogu se rekombinirati oslobađanjem topline ili difundiranjem na površinu poluvodiča gdje sudjeluju u redoks reakcijama s adsorbiranim molekulama vode, hidroksidnim ionom, organskim spojevima i kisikom. Elektroni na površini poluvodiča mogu reducirati elektron akceptore, a šupljine oksidirati elektron donore. Elektroni vodljive vrpce reduciraju adsorbirani O_2 u $\cdot O_2^-$. Tako se sprječava rekombinacija elektrona sa šupljinama te nastaje jaki superoksidni radikal (jednadžba 10). Oksidacijom vode ili hidroksidnog iona nastaje jaki hidroksilni radikal (jednadžba 12). Razgradnja organskih onečišćivala na površini fotokatalizatora temelji se upravo na reakcijama koje uključuju hidroksilne radikale (jednadžbe 13 i 14). Nastali radikali

djeluju kao jaki oksidansi te razgrađuju organska onečišćivala do CO₂, H₂O i manje štetnih produkata:



Slika 3. Shematski prikaz procesa na površini fotokatalizatora.

Kinetika heterogene fotokatalize podrazumijeva poznavanje niza čimbenika kao što su masa katalizatora, valna duljina, početna koncentracija i temperatura. Općenito, brzina fotokatalize raste s povećanjem mase fotokatalizatora. Ipak, masu katalizatora potrebno je podesiti na vrijednost optimalne mase katalizatora, koja ovisi o geometriji fotoreaktora i radnim uvjetima. Optimalna masa fotokatalizatora predstavlja idealni omjer utrošenog katalizatora i postignute razgradnje onečišćivala. Ukoliko je masa katalizatora manja od optimalne mase, razgradnja onečišćivala biti će sporija. Masa katalizatora veća od optimalne mase nije povoljna jer dolazi do povećane potrošnje katalizatore bez povećane učinkovitosti tj. razgradnje onečišćivala. Štoviše, povećanjem mase katalizatora može doći do opadanja aktivnosti jer dolazi do zamućenja otopine čime je otežano dopiranje svjetla. Također može doći i do agregacije čestica

fotokatalizatora čime se smanjuje aktivnost. U laboratorijskim uvjetima optimalna masa katalizatora je 0,2-3,0 g/L [23].

Valna duljina ovisna je o energiji zabranjene zone. Za TiO₂, energija zabranjene zone iznosi 3,02 eV, što odgovara valnoj duljini manjoj od 400 nm. Također je potrebno da reaktanti ne apsorbiraju zračenje.

Pri opisivanju kinetike heterogene fotokatalize, obično se upotrebljava Langmuirov kinetički model. Brzina reakcije proporcionalna je pokrivenosti površine katalizatora molekulama reaktanta tj. organskog onečišćivala:

$$r_A = k_A \times \theta_A , \quad (16)$$

gdje je r_A brzina reakcije, k_A konstanta brzine reakcije i θ_A pokrivenost površine. Ukoliko su početne koncentracije onečišćivala niske, upotrebljava se izraz:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) = k' \times t , \quad (17)$$

gdje je k' prividna brzina reakcije. Ukoliko su početne koncentracije visoke, izraz prelazi u slijedeći:

$$-\frac{dc}{dt} = k . \quad (18)$$

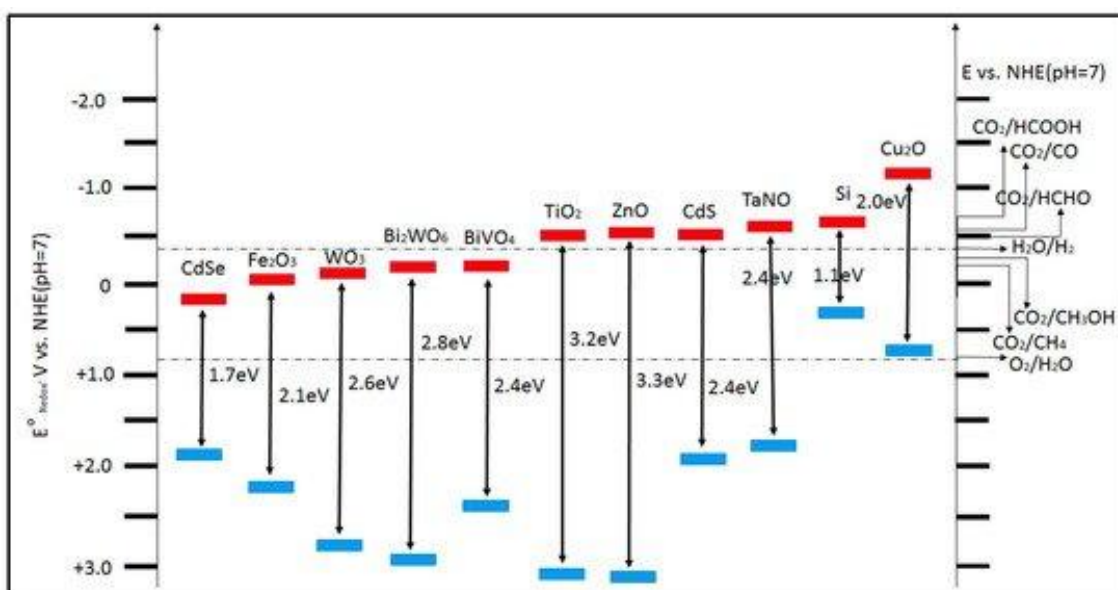
Heterogena fotokataliza ne zahtijeva visoku temperaturu jer je za aktivaciju fotokatalizatora potrebna svjetlosna, a ne toplinska energija. Štoviše, pri vrijednostima temperature iznad 80°C, opada adsorpcija reaktanta te dolazi do pada aktivnosti. Pri temperaturama znatno nižim od sobne temperature također dolazi do pada aktivnosti. Stoga se reakcije heterogene fotokatalize uobičajeno provode pri sobnoj temperaturi, što povoljno utječe na smanjenje troškova procesa [24].

pH vrijednost utječe na nastajanje hidroksilnih radikala te položaj valentne i vodljive vrpce. Za proučavanje utjecaja pH vrijednosti na kinetiku heterogene fotokatalize, promatra se i vrijednost izoelektrične točke fotokatalizatora i pH vrijednost otopine. Izoelektrična točka je pH pri kojem je naboj površine jednak nuli. Ukoliko je pH otopine niži od izoelektrične točke fotokatalizatora, fotokatalizator je pozitivno nabijen. Pri pH vrijednostima višim od izoelektrične točke, fotokatalizator je negativno nabijen. Tako će pozitivno nabijena površina fotokatalizatora privlačiti onečišćivala u anionskom obliku, dok će negativno nabijena površina katalizatora privlačiti onečišćivala u kationskom obliku.

Vrsta medija također utječe na kinetiku heterogene fotokatalize. Primjerice, dodatkom alkohola u otopinu obično se smanjuje brzina fotokatalitičke reakcije. Alkoholi stupaju u reakcije s jakim hidroksilnim radikalima dajući slabije oksidanse [25].

Prisutnost anorganskih iona može usporiti fotokatalitičku reakciju adsorbiranjem na fotokatalizator, čime se smanjuje njegova učinkovitost. S druge strane, određeni oksidansi poput ClO_2^- , ClO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, ubrzavaju fotokatalitičku reakciju [23].

Zahtjevi pri izboru fotokatalizatora su fotoaktivnost djelovanjem UV ili vidljivog zračenja, kemija i biološka inertnost, otpornost prema fotokoroziji, netoksičnost i ekonomičnost. Fotokatalizatori su po svome sastavu uobičajeno oksidi metala, metalni sulfidi, polisulfidi, oksinitridi i kompoziti. Aktivnost fotokatalizatora ovisi o položaju energetske vrpce i njegovom redukcijskom potencijalu. Da bi poluvodič bio učinkovit fotokatalizator, mora imati redoks potencijal viši od redoks potencijala $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$ koji iznosi $-2,8 \text{ eV}$ [22].

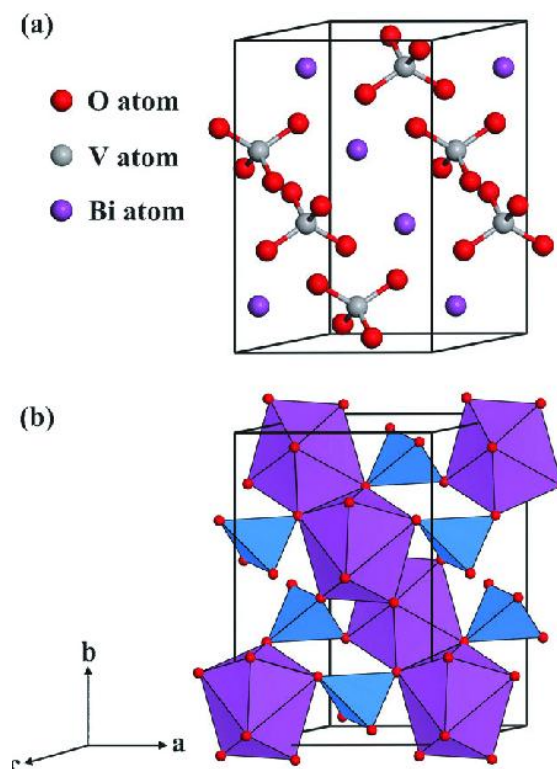


Slika 4. Shematski prikaz potencijala vodljivih i valentnih vrpca te energija zabranjenih zona različitih fotokatalizatora [26].

Najaktivniji poluvodič i najčešće korišten fotokatalizator je titanijev dioksid, TiO_2 . Nalazi se u 3 oblika: anatasni, rutilni i brukitni. Fotokatalitički najaktivniji oblik je anatasni. TiO_2 je kemijski stabilan, prihvatljive cijene te nije toksičan. Najveći nedostatak TiO_2 fotokatalizatora je aktivacija UV, a ne vidljivim zračenjem. Širina zabranjene zone TiO_2 iznosi $3,2 \text{ eV}$, što odgovara valnim duljinama UV spektra. Spektar Sunčevog zračenja sastoji se od ultraljubičastog, infracrvenog i vidljivog dijela spektra, gdje ultraljubičasti dio zauzima tek oko 4% [27]. Kako bi se povećala fotokatalitička aktivnost TiO_2 u vidljivom području, pristupa se modifikaciji fotokatalizatora. Katalizator se modifikira dopiranjem metalnim ionima, ugradnjom metalnih iona, nemetalnim dopiranjem te sintezom kompozitnih poluvodiča. Primjeri poluvodiča koji s TiO_2 tvore kompozite su ZnO, grafen oksid, SnS_2 , SnO_2 , Au, Ag, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , WO_3 i BiVO_4 . Radi svojih jedinstvenih svojstava, BiVO_4 fotokatalizator je od posebnog interesa.

2.3.2. BiVO₄ fotokatalizator

Metalni oksidi su najistraživaniji poluvodiči za fotokatalitičku primjenu. Mnoštvo metalnih oksida, poput najčešće korištenog TiO₂, ima visoku vrijednost energije zabranjene zone stoga ne mogu biti aktiviranim vidljivim zračenjem. S ciljem razvoja novih katalizatora, koje je moguće aktivirati vidljivim zračenjem, mnogo istraživanja usmjereno je na metalne okside koji u svom sastavu sadrže bizmut: BiVO₄, Bi₂WO₆, Bi₂MoO₆, Bi₄Ti₃O₁₂, BiFeO₃, Bi₂Fe₄O₉, Bi₅FeTi₃O₁₅, BiOX (X= Cl, Br, I) [28]. Među njima se ističe bizmut vanadat, BiVO₄. Karakterizira ga uža zabranjena zona te visoka fotokatalitička aktivnost pod zračenjem vidljivog spektra, nije toksičan, otporan je na koroziju te je prihvatljive cijene. BiVO₄ je prah žute boje. U prirodi se javlja kao mineral ortorompske kristalne strukture. Laboratorijskom sintezom moguće je sintetizirati BiVO₄ monoklinske strukture te dva oblika tetragonalne kristalne strukture. Kristalna struktura BiVO₄ uvelike ovisi o načinu sinteze. Monoklinski BiVO₄, klinobizvanit, pokazuje najbolju fotokatalitičku aktivnost. Učinkovit je za razgradnju širokog spektra organskih spojeva (organski spojevi topljivi u vodi, hlapljivi organski spojevi, mnoštvo organskih bojila).



Slika 5. Monoklinska kristalna struktura BiVO₄ prikazana a) modelom kuglica b) poliedarskim modelom [29].

Pod utjecajem vidljivog zračenja BiVO_4 ima veću fotokatalitičku učinkovitost od TiO_2 . TiO_2 je ograničen širinom zabranjene zone, koja iznosi 3,2 eV, na djelovanje u UV dijelu spektra. Energija zabranjene zone BiVO_4 iznosi 2,4-2,5 eV [30]. Energija zabranjene zone BiVO_4 odgovara valnim duljinama vidljivog spektra, što rezultira apsorpcijom 11 % spektra Sunčevog zračenja [30]. Ipak, realno iskorištenje apsorbiranog zračenja manje je od teoretskog. Uska zabranjena zona rezultira brzom rekombinacijom elektrona i šupljina te slabim prijenosom fotogeneriranih elektrona, što smanjuje fotokatalitičku aktivnost. Više je načina poboljšavanja fotokatalitičke aktivnosti BiVO_4 . Sintezom se može utjecati na veličinu čestica, kristalnu strukturu i morfologiju. Na morfologiju značajno utječu temperatura pri kojoj se provodi sinteza, pH vrijednost te dodatak surfaktanta. Tako se provode različite kontrolirane sinteze kako bi se dobile primjerice 1D i 2D nanostrukture te dendritske strukture BiVO_4 . Modificiranje površine BiVO_4 grafenom također je primjer poboljšanja svojstava BiVO_4 fotokatalizatora. Provodi se i dopiranje metalnim i nemetalnim ionima, poput La i B, N i Sm, Cu i Co, Pt, Ag, C i Fe. Primjerice, dodatak samo 1 wt% Pd katalizatoru BiVO_4 pospješuje fotokatalitičku razgradnju metil oranž bojila s 46% na 100%, uz provođenje reakcije u trajanju od 15h [31]. Uočeno je da kompozitni fotokatalizatori mogu rezultirati sinergističkim efektom te boljim svojstvima od pojedinačnih fotokatalizatora. Primjeri kompozitnih fotokatalizatora s BiVO_4 su TiO_2 , g- C_3N_4 , Cu_2O , Bi_2WO_6 i BiOCl [28].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Kemikalije

Popis kemikalija korištenih u radu prikazan je Tablicom 1.

Tablica 1. Kemikalije korištene u radu:

Naziv	Molekulska formula	Proizvođač	Čistoća
amonijev metavanadat	NH_4VO_3	Acros Organics	99%
bizmut (III) nitrat pentahidrat	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$	BDH Prolabo	/
diklofenak- natrijeva sol	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{NNaO}_2$	Sigma-Aldrich	p.a.
dušična kiselina	HNO_3	Kemika	65%
kompleksal III (EDTA)	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \times 2\text{H}_2\text{O}$	T.T.T. d.o.o.	p.a.
metanol	CH_3OH	J.T. Baker	HPLC
mravlja kiselina	HCOOH	Sigma-Aldrich	HPLC
natrijev hidroksid	NaOH	Kemika	p.a.
natrij lauril sulfat	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$	Sigma-Aldrich	99%
sumporna kiselina	H_2SO_4	Kemika	96%
titanijev dioksid (Aeroxide P25)	TiO_2	Degussa	/
Triton X-100	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$	Acros Organics	98%

3.2. Priprava otopine diklofenaka

U eksperimentalnom dijelu rada praćena je fotokatalitička razgradnja diklofenaka kao modelnog onečišćivala. Odvaga diklofenaka otopljena je u prethodno ugrijanoj ultračistoj vodi. Pripremljena je otopine koncentracije $c = 100 \mu\text{M}$ te je izmjerena pH vrijednost pripremljene otopine, $\text{pH} \approx 5,5$. Za mjerenje pH vrijednosti otopina korišten je pH metar, Handylab pH/LF 12 (Schott Instruments, Njemačka) prikazan Slikom 6.



Slika 6. pH metar Handylab pH/LF 12 (Schott, Njemačka).

3.3. Sinteza BiVO₄ fotokatalizatora

BiVO₄ fotokatalizator sintetiziran je na dva načina: hidrotermalnom metodom i metodom precipitacije. Sinteze su provedene sa i bez dodatka surfaktanta te sa i bez kalcinacije. Obje metode započinju s odvagom i otapanjem prekursora. Potrebno je pripremiti otopinu Bi(NO₃)₃×5H₂O ($c = 0,2$ M) i otopinu NH₄VO₃ ($c = 0,2$ M). Odvagano je $m(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}) = 24,2535$ g te otopljeno u 250 mL HNO₃, $c(\text{HNO}_3) = 1,5$ M. Odvagano je $m(\text{NH}_4\text{VO}_3) = 5,8499$ g te je otopljeno u 250 mL ultračiste vode, prethodno zagrijane na 80°C. Za svaku pojedinačnu sintezu, pomiješano je 25 mL otopine Bi(NO₃)₃×5H₂O i 25 mL otopine NH₄VO₃, uz konstantno miješanje. Navedeno opisuje sintezu čistog BiVO₄, bez dodatka surfaktanta. U slučaju dodatka surfaktanta, primjerice EDTA, odvagana je masa surfaktanta te otopljena u otopini Bi(NO₃)₃×5H₂O uz miješanje u trajanju od 30min. Nakon otapanja EDTA u otopini Bi(NO₃)₃×5H₂O, slijedi miješanje s otopinom NH₄VO₃.

Ukoliko se radi o metodi precipitacije, uzorak je stavljen na miješanje u trajanju od 3 h, 1 dan, 3 dana i 1 tjedan.

Ukoliko se radi o hidrotermalnoj metodi sinteze, uzorak je prebačen u autoklave volumena 150 mL. Autoklavi su zabrtvljeni te se provodi hidrotermalna sinteza pri temperaturi od 140°C i trajanju od 12 h.

Po završetku sinteze precipitacijom/ hidrotermalne sinteze, fotokatalizator je izdvojen centrifugiranjem i ispiranjem te podvrgnut sušenju i usitnjavanju. Centrifugiranje se provodi u trajanju od 3min, a za ispiranje se koristi ultračista voda. Centrifugiranje je prikazano Slikom 7.



Slika 7. Centrifugiranje katalizatora na centrifugiji EBA 21 (Hettich, Njemačka).

Centrifugiranje i ispiranje ponavlja se tri puta. Fotokatalizator se zatim suši na 80°C. Različiti katalizatori sintetizirani metodom precipitacije prikazani su u procesu sušenja Slikom 8.



Slika 8. Sušenje BiVO_4 fotokatalizatora sintetiziranih metodom precipitacije.

Po završetku sušenja fotokatalizator je usitnjen. Katalizatori pripremljeni metodom precipitacije sintetizirani su sa i bez kalcinacije. Ukoliko se provodi kalcinacija, uzorak je kalciniran u mufolnoj peći pri temperaturi od 450°C i trajanju od 2h.



Slika 9. Kalciniranje u mufolnoj peći (Instrumentaria, Hrvatska).

3.4. Karakterizacija BiVO_4 fotokatalizatora

Pretražna elektronska mikroskopija (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) provedena je na instrumentu Ultra Plus (Zeiss, Njemačka) opremljenom s EDX detektorom X-Max (Oxford, UK), pri *Fakulteta za kemiju in kemijsko tehnologiju* Sveučilišta u Ljubljani.

Rendgenska difrakcijska analiza (engl. *x-ray diffraction*, XRD) napravljena je na instrumentu Empyreem Series 3 (Malvern Panalytical, UK), Kemijsko-tehnološkog fakulteta Sveučilišta u Splitu. Uzorak krutog fotokatalizatora prethodno je usitnjen u fini prah.

Infracrvena spektroskopija provedena je pomoću infracrvenog spektrofotometra s Fourierovom transformacijom signala (engl. *Fourier-transform infrared spectrometer*, FTIR), Spectrum One (Perkin Elmer, SAD). Osnovne komponente sustava prikazanog na Slici 10 su:

- Optička jedinica
- Michelsonov interferometar
- Izvor zračenja s monokromatorom
- FR-DTGS detektor (područje rada $7800\text{-}350\text{ cm}^{-1}$)
- Softver s bazom podataka Spectrum Library L 1108721 Stadtler Hummel

Kruti uzorak fotokatalizatora usitnjen je u tarioniku i pomiješan s KBr. Okvir s uzorkom stavljen je u hidrauličku prešu kako bi se dobila pastila.



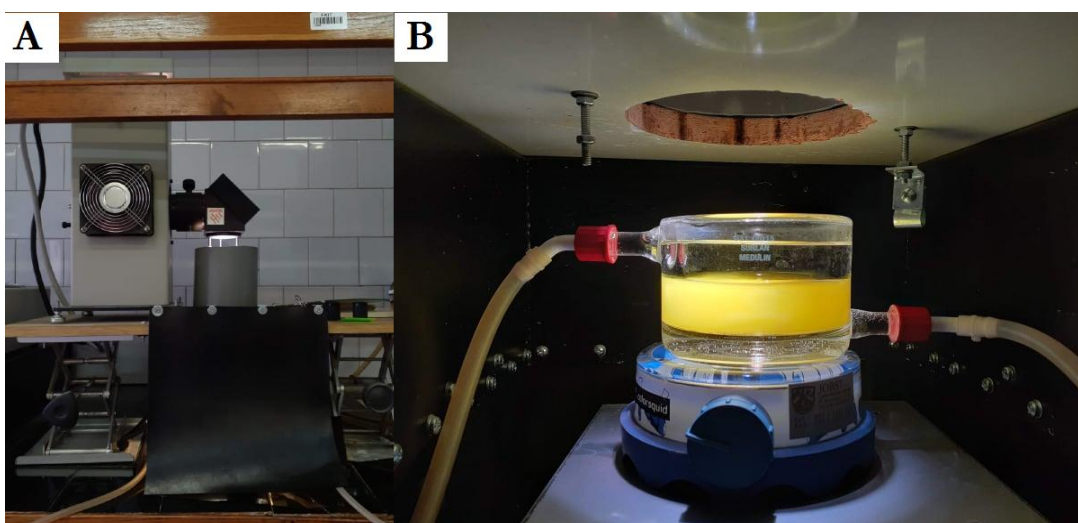
Slika 10. Spektrofotometar s Fourierovom transformacijom signala (Perkin Elmer, SAD).

Difuzna refleksijska spektrometrija (DRS) provedena je na instrumentu Lambda 950 (Perkin Elmer, SAD) na *Kemijskom inštitutu* u Ljubljani.

Određivanje specifične površine fotokatalizatora na temelju Brauner-Emmet-Teller metode provedeno je na uređaju za plinsku adsorpcijsko-desorpcijsku analizu Gemini 2380 (Micrometrics, SAD).

3.5. Fotokatalitičko uklanjanje diklofenaka

Alikvot pripremljene otopine diklofenaka ($V= 90 \text{ mL}$, $c= 100 \text{ }\mu\text{M}$) odvaja se u laboratorijsku čašicu te se podešava željena pH vrijednost pomoću razrijeđene H_2SO_4 i NaOH . Uzima se alikvot od $250 \text{ }\mu\text{L}$ uzorka ($t= -30$) i prenosi u HPLC vialu. Dodaje se odvaga BiVO_4 fotokatalizatora, $m= 0,0900 \text{ g}$, čime se postiže koncentracija fotokatalizatora $\gamma= 1 \text{ g/L}$. Ponovo se mjeri i bilježi pH vrijednost. Otopina se prenosi u fotoreaktor. Reaktor se stavlja na magnetsku mješalicu. Kroz plašt se pušta voda te se spušta zastor kako bi se u reaktoru provela ravnotežna adsorpcija u mraku u trajanju od 30 minuta. Reaktor se zatim osvjetljava zračenjem iz solar simulatora (Oriel Newport, SAD) te se uzimaju uzorci svakih 30 minuta. Uzorci se filtriraju kroz filtar za špricu te prenose u HPLC vialu. Višak uzorka vraća se u reaktor.



Slika 11. Provedba fotokatalitičke razgradnje diklofenaka: A) solar simulator i zastorom prekriven fotoreaktor B) osvijetljen fotoreaktor s otopinom diklofenaka i fotokatalizatorom, magnetska miješalica i cijevi za dovod i odvod vode kroz plašt.

Tablica 2. Eksperimentalni plan:

eksp.br.	metoda sinteze	dodatak	pH	zračenje
1	HT	/	5,5	solar
2	P	/	5,5	solar
3	HT	EDTA	5,5	solar
4	HT	TX	5,5	solar
5	HT	SLS	5,5	solar
6	P	EDTA	5,5	solar
7	P	TX	5,5	solar
8	P	TX:EDTA	5,5	solar
9	P	SLS	5,5	solar
10	P	EDTA	7,5	solar
11	P	EDTA	7,5	vis
12		TiO ₂ P25	7,5	vis

3.6. Određivanje koncentracije diklofenaka tekućinskom kromatografijom

Određivanje koncentracije diklofenaka u otopini provedeno je pomoću tekućinskog kromatografa visoke djelotvornosti. Kromatografski sustav HPLC-20 sastoji se od:

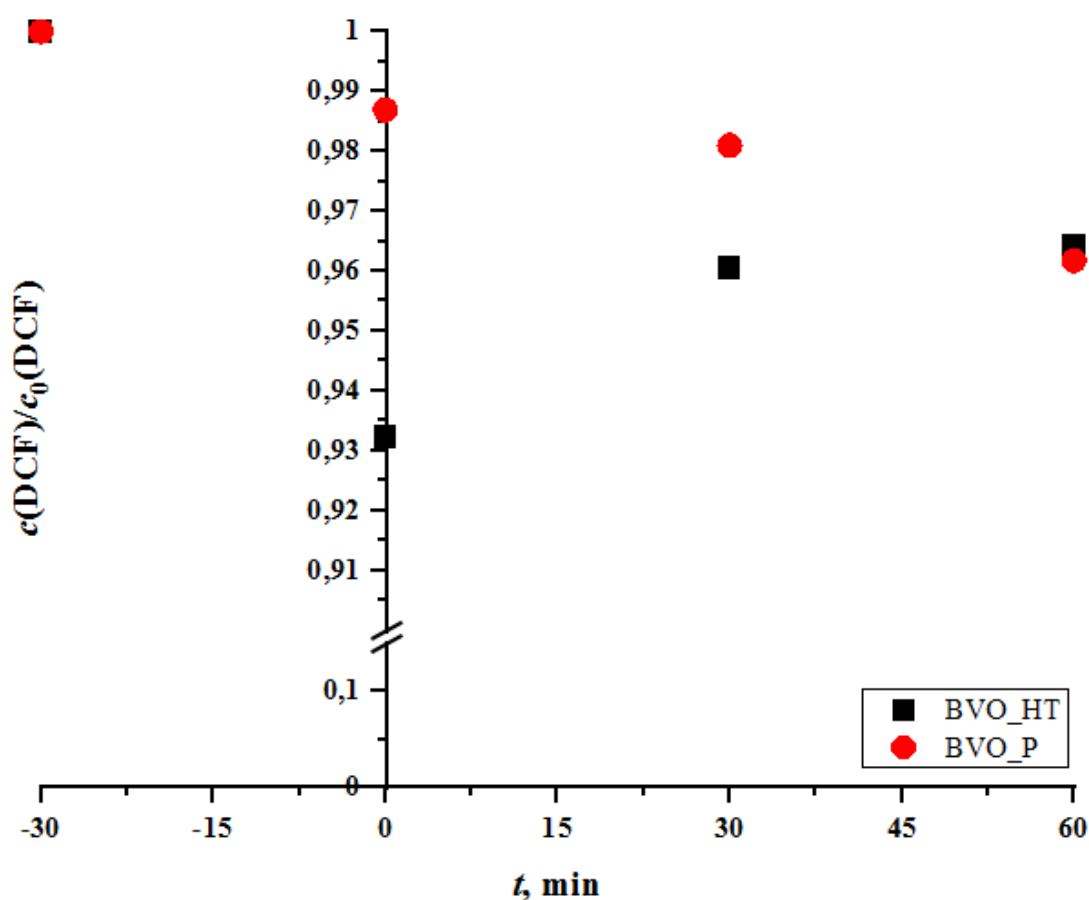
- otplinjača, DGU-20A, Shimadzu
- 2 pumpe, LC-20AD, Shimadzu
- UV detektora, diode array tipa, SPD-M20A, Shimadzu
- kolone, EC 250/4,6 120-5 C18 Nucleosil, Macherey-Nagel
- softvera, ClassVP, Shimadzu



Slika 12. Tekućinski kromatograf HPLC-20 (Shimadzu, Japan).

4. REZULTATI I RASPRAVA

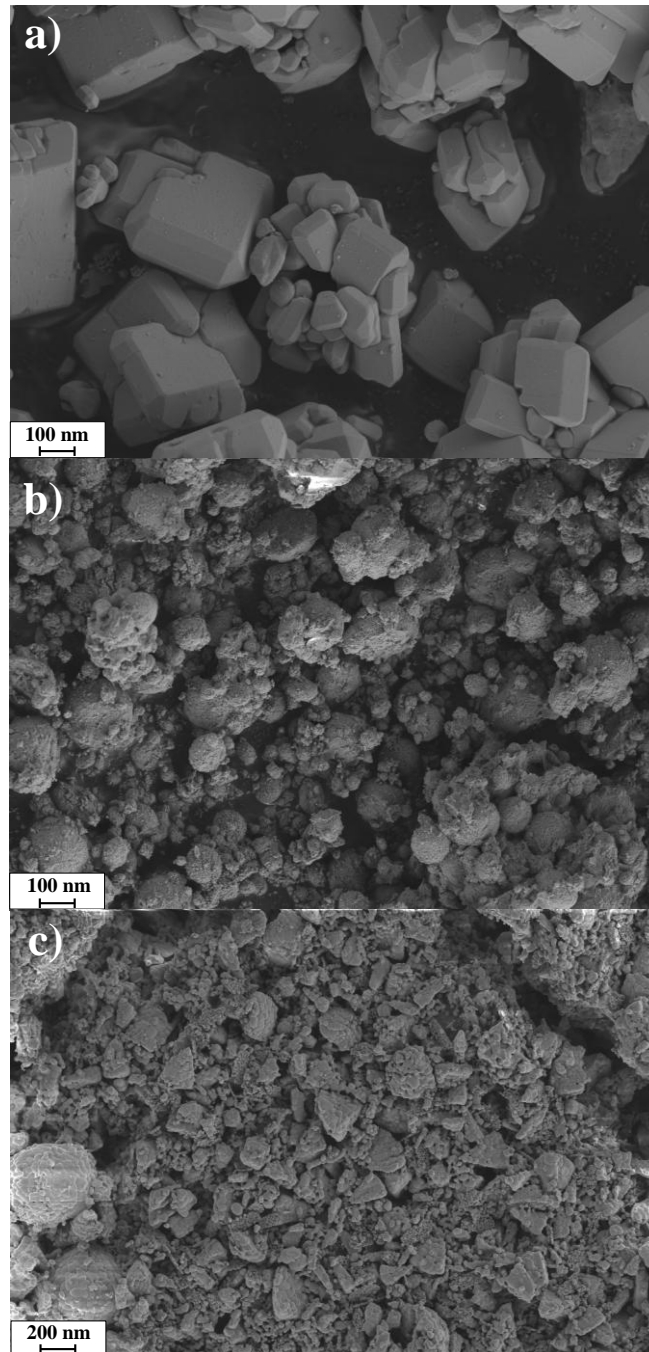
Fotokatalitička aktivnost BiVO_4 fotokatalizatora sintetiziranog metodom precipitacije i hidrotermalnom metodom ispitana je za uklanjanje diklofenaka (DCF) pri $\text{pH}= 5,5$. Ostvareno uklanjanje diklofenaka prikazana je Slikom 13. Uočljivo je da je, nakon provođenja fotokatalitičke reakcije u trajanju 1h, ostvareno približno isto uklanjanje diklofenaka za katalizator sintetiziran hidrotermalnom metodom (BVO_HT) i metodom precipitacije (BVO_P).



Slika 13. Usporedba ostvarenog uklanjanja DCF-a pod simuliranim Sunčevim zračenjem uz BiVO_4 sintetiziran metodom precipitacije (BVO_P) te hidrotermalnom metodom (BVO_HT) pri $\text{pH} 5,5$.

Morfološke značajke fotokatalizatora sintetiziranog hidrotermalnom metodom (BVO_HT) te metodom precipitacije (BVO_P prije i poslije kalcinacije) prikazane su Slikom 14. Uočavaju se monoklinske čestice. U svim slučajevima vidljive su aglomerirane čestice, osobito kod fotokatalizatora sintetiziranog precipitacijom. Kristali dobiveni hidrotermalnom metodom su

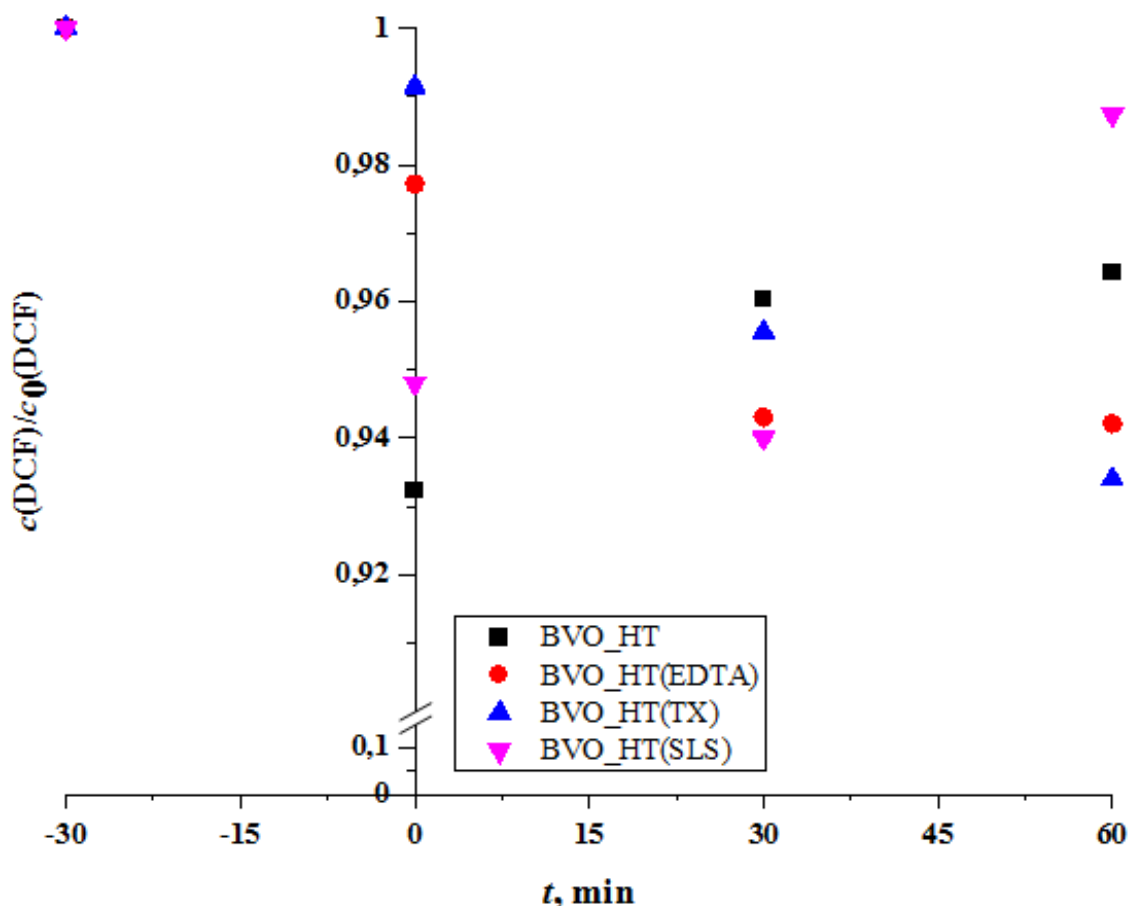
većih dimenzija te su pravilni. Kristali dobiveni precipitacijom manji su u odnosu na kristale dobivene hidrotermalnom metodom. Struktura dobivena precipitacijom prije kalcinacije je šupljikava. Nakon kalcinacije struktura je homogenija te se lakše razaznaju pojedinačni kristali.



Slika 14. Pretražne elektronske mikrografije a) BVO_HT, b) BVO_P prije kalciniranja, c) BVO_P nakon kalciniranja.

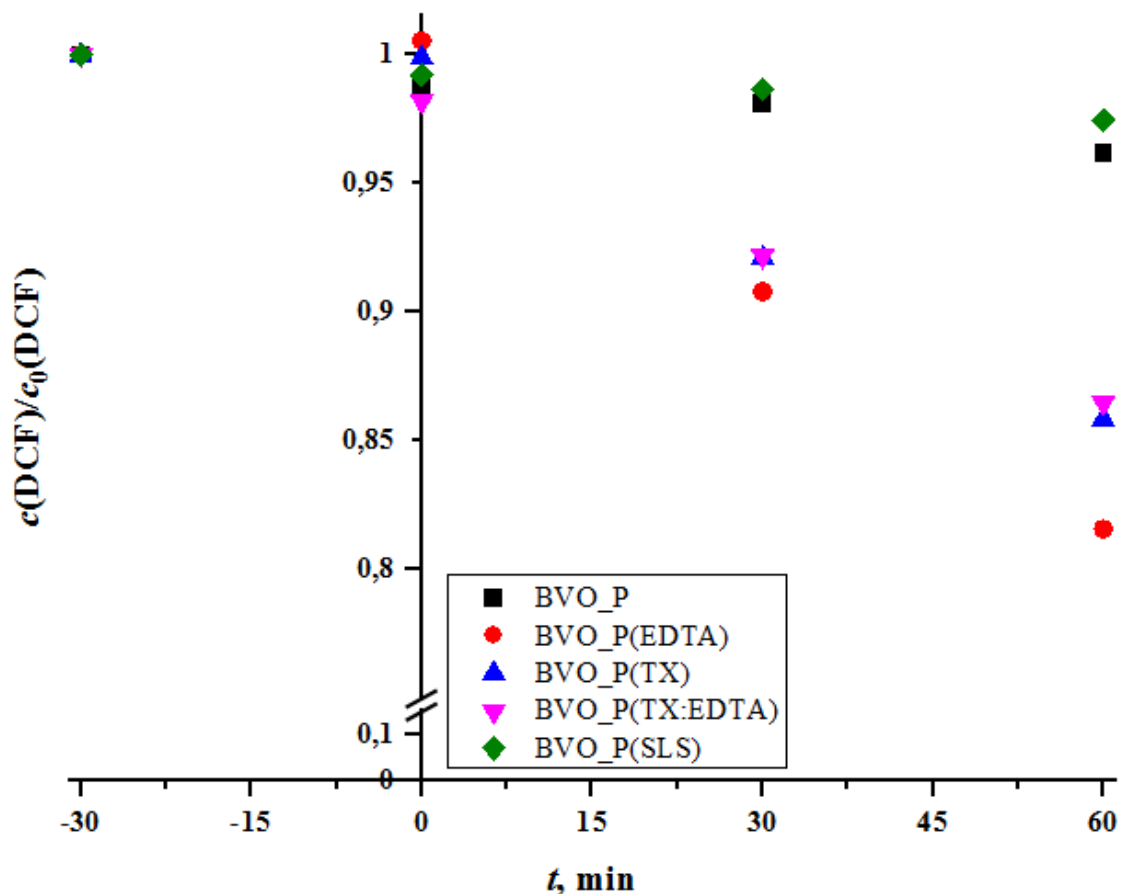
S ciljem povećanja fotokatalitičke aktivnosti BiVO_4 fotokatalizatora, pri sintezi su dodani različiti modifikatori i surfaktanti. Rezultati fotokatalitičkog uklanjanja za BiVO_4 dobiven hidrotermalnom metodom bez i sa dodatkom modifikatora prikazani su Slikom 15. Uočava se

da dodatak etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA) i surfaktanta Triton X-100 pospješuje fotokatalitičku aktivnost BiVO_4 fotokatalizatora. Dodatak natrij lauril sulfata (engl. *sodium lauryl sulfate*, SLS) smanjuje fotokatalitičku aktivnost BiVO_4 .



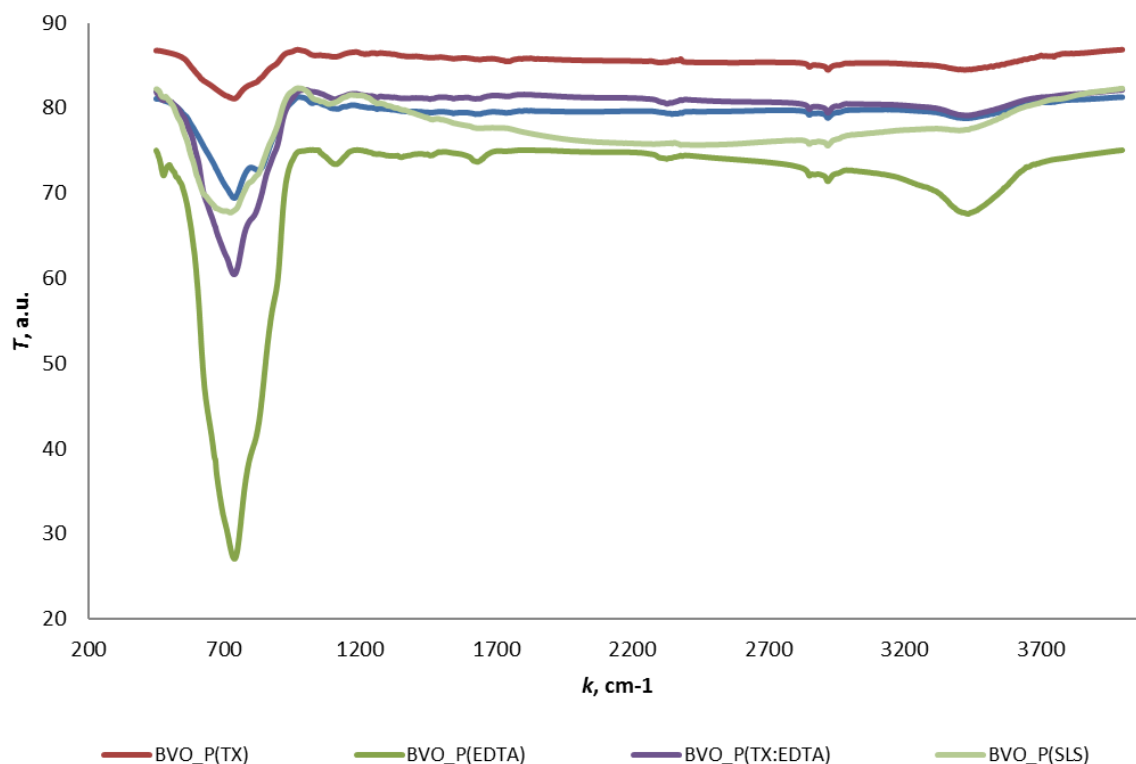
Slika 15. Usporedba uklanjanja DCF-a pod simuliranim Sunčevim zračenjem uz BiVO_4 sintetiziran hidrotermalnom metodom bez i s dodatkom modifikatora EDTA (BVO_HT(EDTA)) te surfaktantima Triton X-100 (BVO_HT(TX)) i natrij lauril sulfatom (BVO_HT(SLS)).

Rezultati fotokatalitičkog uklanjanja uz BiVO_4 dobiven precipitacijom bez i sa dodatkom modifikatora prikazani su Slikom 16. Kao što je slučaj i na Slici 15, dodatak EDTA i TX-100 povećava fotokatalitičku aktivnost, a SLS smanjuje. Usporedbom rezultata prikazanih na Slikama 15 i 16, uočeno je da se najveća fotokatalitička aktivnost postiže uz BiVO_4 fotokatalizator dobiven metodom precipitacije uz dodatak EDTA.



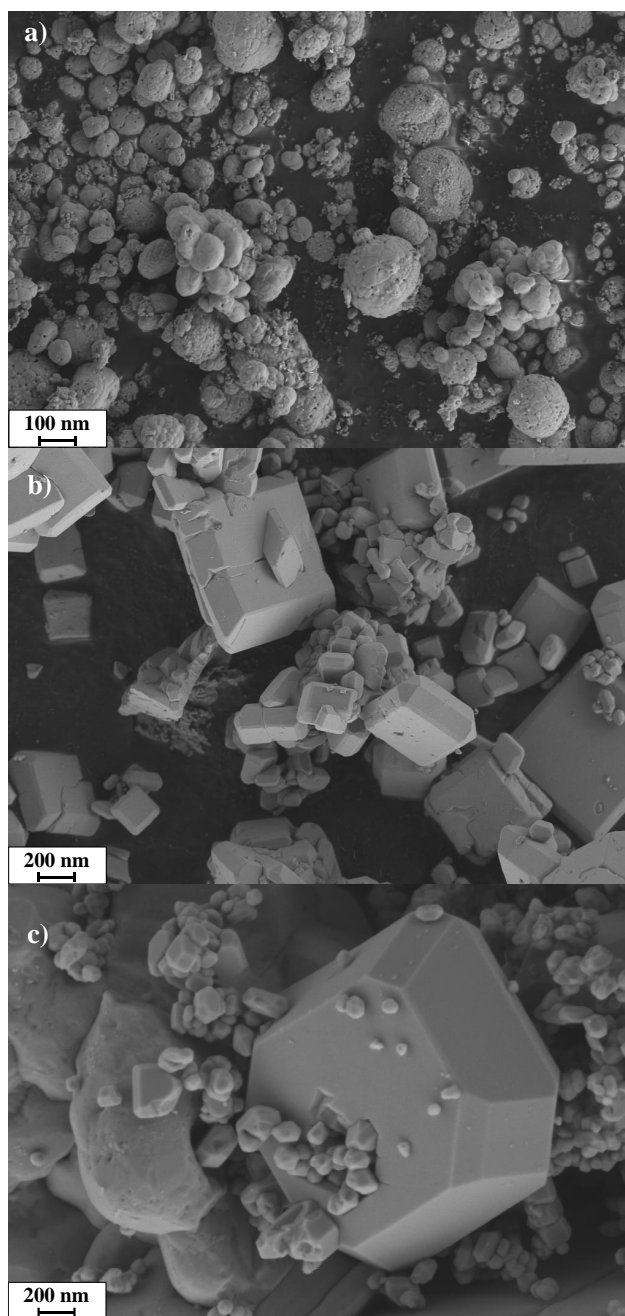
Slika 16. Usporedba ostvarenog uklanjanja DCF-a pod simuliranim Sunčevim zračenjem uz BiVO_4 sintetiziran metodom precipitacije bez modifikatora i s modifikatorima EDTA (BVO_P(EDTA), Triton X-100 (BVO_P(TX)) i natrij lauril sulfatom (BVO_P(SLS)) te TX-100 i EDTA (BVO_P(TX:EDTA)).

Infracrveni spektri dobiveni infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom signala (FTIR) prikazani su Slikom 17. Svi uzorci posjeduju apsorpcijske trake u dijelu spektra $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, koje odgovaraju asimetričnom i simetričnom rastezanju V-O veze [32]. Jače izračen pik uzorka BiVO_4 dobivenog precipitacijom uz EDTA (BVO_P(EDTA)) ukazuje na veću koncentraciju u uzorku.



Slika 17. Infracrveni spektar BiVO_4 fotokatalizatora dobivenih precipitacijom uz modifikatore EDTA (BVO_P(EDTA)), TX-100 (BVO_P(TX)) i SLS (BVO_P(SLS)).

Morfološke značajke BiVO_4 fotokatalizatora dobivenog metodom precipitacije i hidrotermalnom metodom uz dodatak EDTA prije i poslije kalcinacije prikazane su na Slikom 18. Usporedbom sa Slikom 14 uočava se značajan utjecaj dodatka EDTA na morfološke značajke katalizatora. Dodatkom EDTA dobivene su veće, pravilnije kristalne čestice. Vidljivo je sa Slike 18. A) i B) kako kalcinacija povoljno utječe na rast kristalne faze. Dodatkom EDTA BiVO_4 katalizatoru dobivenom hidrotermalnom metodom uočavaju se manje čestice veće brojnosti, što povoljno utječe na specifičnu površinu.



Slika 18. Pretražne elektronske mikrografije a) BVO_P(EDTA) prije kalcinacije b) BVO_P(EDTA) nakon kalcinacije c) BVO_HT (EDTA) prije kalcinacije.

Rezultati određivanja specifične površine katalizatora na temelju Brunauer-Emmet-Teller metode (BET) prikazani su Tablicom 3. Uočava se da katalizatori sintetizirani bez dodatka EDTA imaju manju specifičnu površinu od katalizatora s dodatkom EDTA te manju fotokatalitičku aktivnost, što je vidljivo na Slikama 15 i 16. Aktivnost katalizatora proporcionalna je broju aktivnih centara na površini katalizatora:

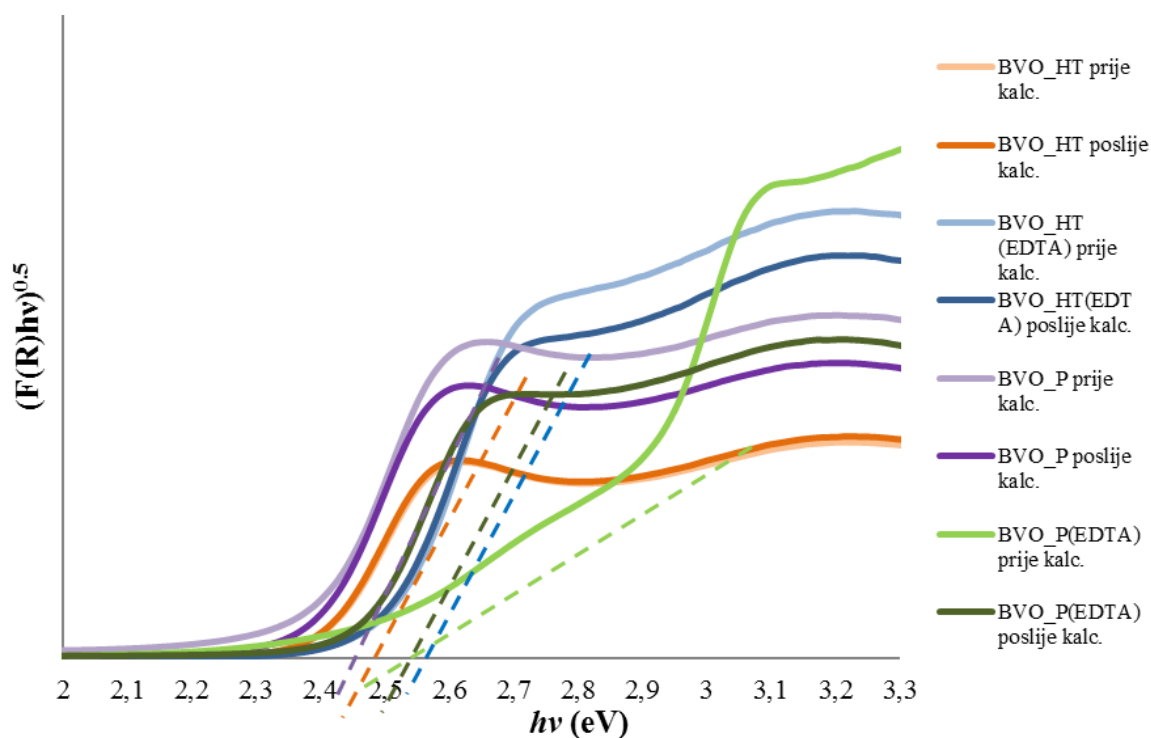
$$n_t = m \times s_{\text{BET}} \times d_s \quad (19)$$

gdje je n_t broj aktivnih centara, s_{BET} specifična površina a d_s gustoća aktivnih centara [33].

Tablica 3. Plinska adsorpcijsko-desorpcijska analiza BiVO₄ fotokatalizatora sintetiziranih precipitacijom i hidrotermalnom metodom sa i bez dodatka EDTA:

uzorak	s_{BET} , m ² /g (prije kalcinacije)	s_{BET} , m ² /g (poslije kalcinacije)
BVO_HT	0,3055	0,2777
BVO_HT(EDTA)	1,6774	1,4168
BVO_P	0,4343	0,3051
BVO_P(EDTA)	5,5017	2,6768

Rezultati difuzijske refleksijske spektrometrije (DRS) prikazani su Slikom 19. Iz Taucovog grafičkog prikaza ovisnosti moguće je odrediti energiju zabranjene zone, E_g . Linearni dijelovi dobivenih krivulja ekstrapolirani su na apscisu. Energija zabranjene zone definirana je kao sjecište pravca i apscise.



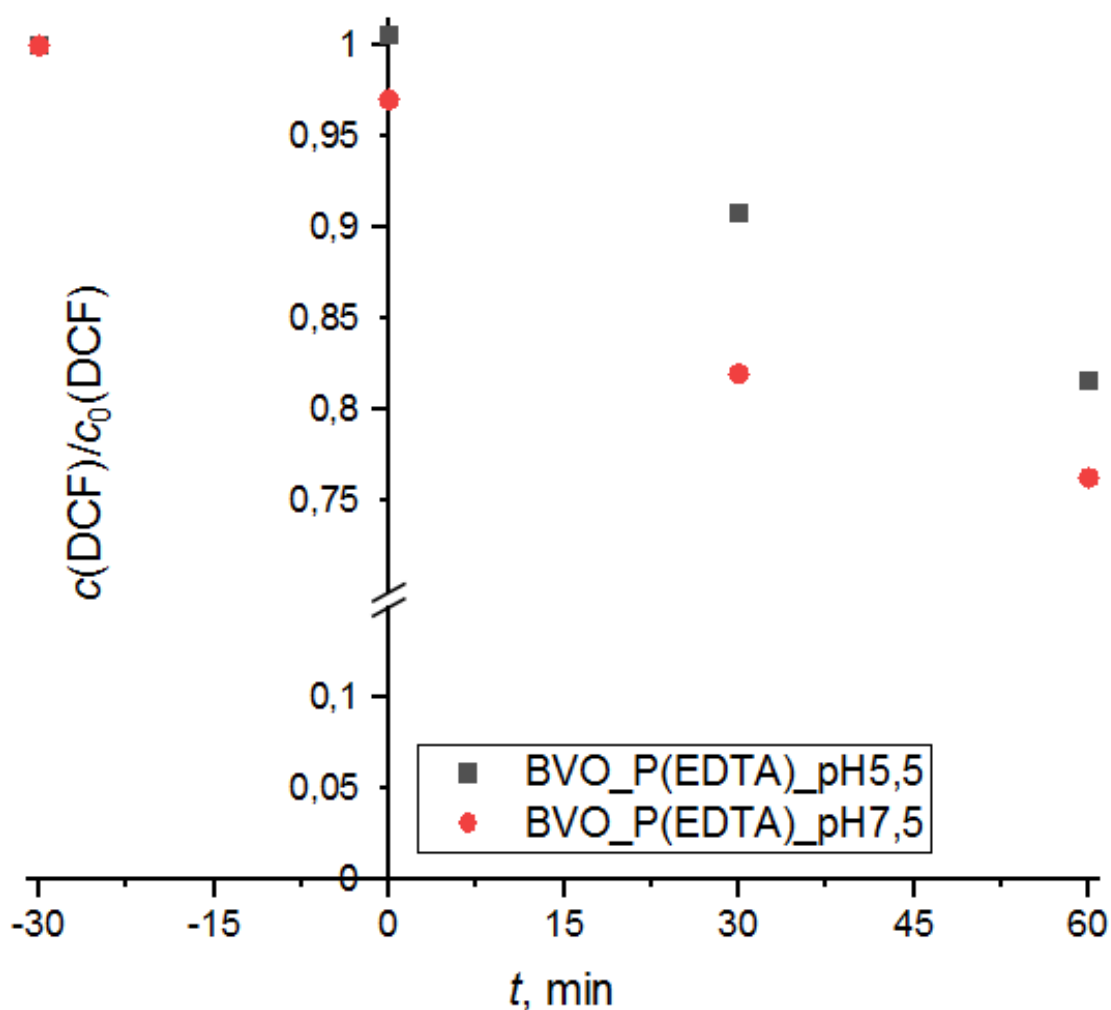
Slika 19. Difuzna refleksijska spektrometrija BiVO₄ katalizatora dobivenih precipitacijom i hidrotermalnom metodom bez i s dodatkom EDTA.

Dobivene vrijednosti energije zabranjene zone, E_g , prikazane su Tablicom 4. Uočljivo je da su ispitivani katalizatori fotoaktivni pri malim duljinama vidljive svjetlosti. Eksperimentalno dobivene vrijednosti E_g slažu s teoretskim vrijednostima, koje za BiVO_4 katalizator iznose 2,4-2,5 eV [30].

Tablica 4. Energije zabranjene zone BiVO_4 fotokatalizatora sintetiziranih precipitacijom i hidrotermalnom metodom bez i s dodatkom EDTA:

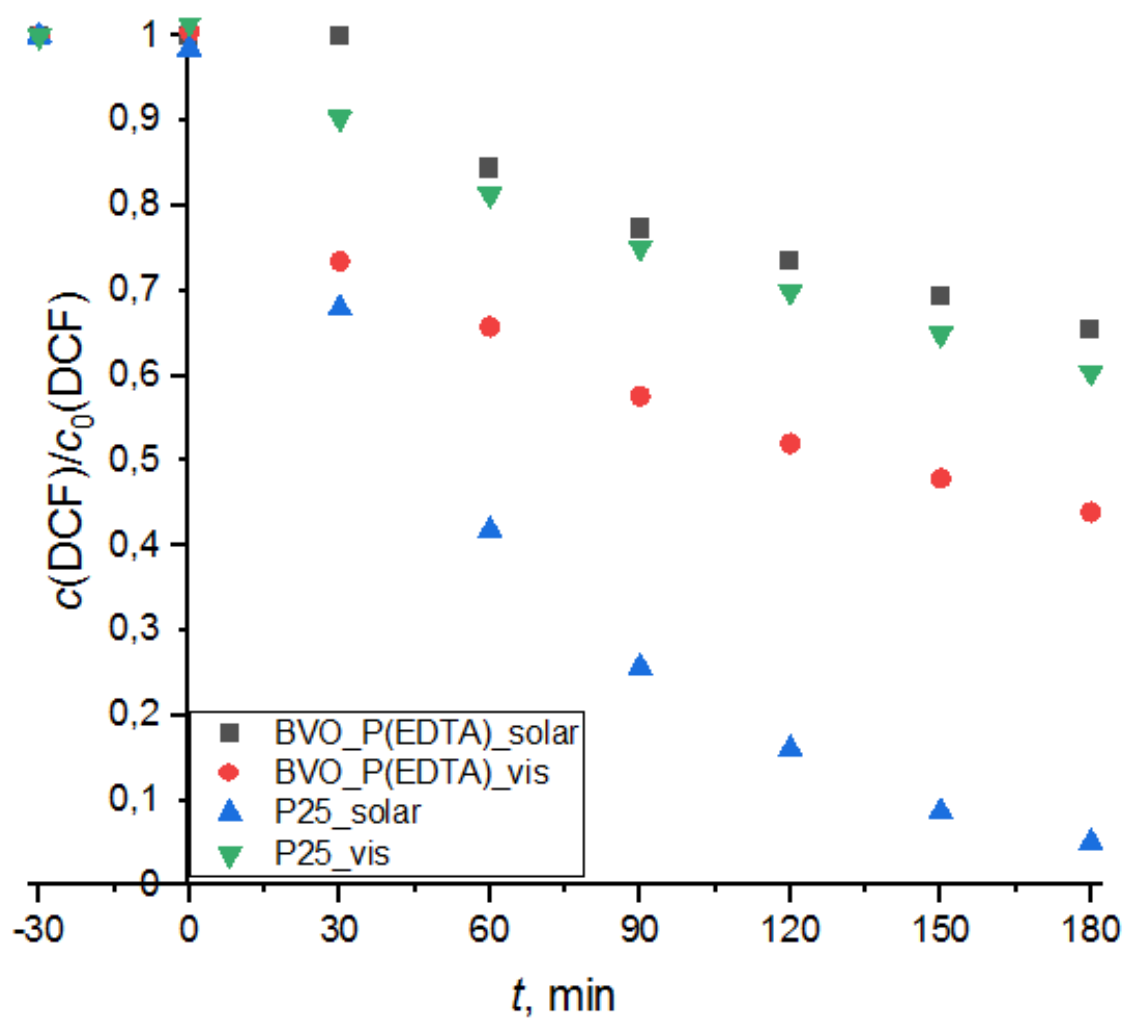
uzorak	E_{BG} , eV	E_{BG} , eV
	(prije kalcinacije)	(poslije kalcinacije)
BVO_HT	2,40	2,40
BVO_HT(EDTA)	2,50	2,50
BVO_P	2,38	2,38
BVO_P(EDTA)	2,40	2,46

Najveća fotokatalitička aktivnost uočena je za BiVO_4 katalizator sintetiziran precipitacijom (vidljivo na Slici 16), stoga su daljnja ispitivanja provedena na istom katalizatoru. Slikom 20 prikazano je ostvareno uklanjanje diklofenaka pri različitim vrijednostima pH uz BiVO_4 katalizator dobiven precipitacijom uz EDTA. Pri nižim vrijednostima pH došlo je do precipitacije diklofenaka, stoga su rezultati prikazani za pH=5,5 i pH=7,5. Uočava se da je pri višem pH ostvarena veća fotokatalitička aktivnost.



Slika 20. Usporedba ostvarenog uklanjanja DCF-a pod simuliranim Sunčevim zračenjem uz BiVO_4 sintetiziran metodom precipitacije s EDTA (BVO_P(EDTA)) pri pH= 5,5 i pH=7,5.

S obzirom na veću fotokatalitičku aktivnost pri višem pH, daljnje ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti provedeno je pri pH=7,5. Slikom 21 uspoređeno je uklanjanje diklofenaka uz BiVO_4 katalizator sintetiziran precipitacijom uz EDTA i komercijalni TiO_2 katalizator pod simuliranim Sunčevim zračenjem i zračenjem vidljivog dijela spektra. Vidljivo je da TiO_2 ima izrazito veću fotokatalitičku aktivnost pod simuliranim Sunčevim zračenjem, ali sintetizirani BiVO_4 ima bolju fotokatalitičku aktivnost pod zračenjem vidljivog dijela spektra. Upravo je aktivacija UV a ne vidljivim zračenjem najveći nedostatak TiO_2 fotokatalizatora. Uža zabranjena zona BiVO_4 katalizatora omogućuje aktivaciju vidljivim zračenjem, što je velika prednost u potencijalnoj primjeni katalizatora.



Slika 21. Usporedba ostvarenog uklanjanja DCF-a uz BiVO_4 dobiven precipitacijom uz EDTA (BVO_P(EDTA)) i komercijalni TiO_2 (P25) pod simuliranim Sunčevim (solar) i vidljivim zračenjem (vis) pri $\text{pH}=7,5$.

5. ZAKLJUČAK

BiVO₄ fotokatalizator sintetiziran je metodom precipitacije i hidrotermalnom metodom. Fotokatalizator čine aglomerirane monoklinske čestice. Pri pH= 5,5 BiVO₄ sintetiziran precipitacijom pokazuje blago veću fotokatalitičku aktivnost u odnosu na fotokatalizator sintetiziran hidrotermalnom metodom. S ciljem povećanja fotokatalitičke aktivnosti pri sintezi BiVO₄ dodani su modifikatori pri oba načina sinteze. Dodatak SLS negativno utječe na fotokatalitičku aktivnost, dok ju TX-100 i EDTA pospješuju. Najveća fotokatalitička aktivnost uočava se za fotokatalizator sintetiziran precipitacijom uz EDTA. Dodatkom EDTA uočava se promjena morfoloških značajka fotokatalizatora. Postiže se heterogenost veličina i oblika čestica. Povećava se specifična površina fotokatalizatora, što rezultira s više aktivnih centara na površini fotokatalizatora te povećanjem aktivnosti. Fotokatalitička aktivnost BiVO₄ veća je pri višem pH. Povećanjem pH raste koncentracija OH⁻ iona koji mogu doći do površine fotokatalizatora gdje sudjeluju u reakcijama s pozitivno nabijenim šupljinama dajući ·OH radikale. Ostvareno uklanjanje diklofenaka pri pH= 7,5 nakon 180 min iznosi 34,5 % pod simuliranim Sunčevim zračenjem te 56,1% uz vidljivo zračenje. Veće uklanjanje postignuto je pod vidljivim zračenjem jer uska zabranjena zona BiVO₄ odgovara energiji zračenja vidljivog dijela spektra, što je prednost pri potencijalnoj primjeni fotokatalizatora. Pod vidljivim zračenjem BiVO₄ pokazuje bolju fotokatalitičku aktivnost od P25 TiO₂, čija široka zabranjena zona rezultira aktivacijom UV zračenjem.

LITERATURA

- [1] UNESCO World Water Assessment Programme, The United Nations World Water Development Report 2019: Water for a Sustainable World, UNESCO, Pariz, 2019.
- [2] Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W., Saint, C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res.* **44** (2010) 2997-3027.
- [3] URL: <https://vodaizvorzivota.weebly.com/one268iscaron262enje-vode.html> (pristup 17. travnja 2020.)
- [4] Kaštelan-Macan, M., Petrović, M., Analitika okoliša, Hinus & Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013, str.55.
- [5] Escher, B., Leusch, F., Bioanalytical Tools in Water Quality Assessment, IWA Publishing, London, 2012, str. 2.
- [6] Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., Van der Ploeg, M., Van de Zee, S., Ritsama, C.J., Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management, *Int. Soil Water Conserv. Res.* **3** (2015) 10 57-65.
- [7] Tušar, B., Ispuštanje i pročišćavanje otpadne vode, Croatia knjiga, Zagreb, 2004, str. 39-111.
- [8] Pravilnik o graničnim vrijednostima emisija otpadnih voda NN 80/2013
- [9] Zrnčević, S., Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, *HV* **24** (2016) 109-192.
- [10] Salgado, R., Noronha, J., Marques, R. Carvalho, G., Assessing the removal of pharmaceuticals and personal care products in a full-scale activated sludge plant, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19** (2012) 1818-1827.
- [11] Thomas, K.V., Hilton, M.J., The occurrence of selected human pharmaceutical compounds in UK estuaries, *Mar. Pol. Poll.* **49** (2006) 436-444.
- [12] Jobling, S., Nolan, M., Tyler, C.R., Brighty, G., Sumpter, J.P., Widespread sexual disruption in wild fish, *Environ. Sci. Technol.* **32** (1998) 2498-2506.
- [13] Prakash, V., Bishwakarma, M.C., Chaundhary, A., Cuthbert, R., et al., The population decline of Gyps Vultures in India and Nepal has slowed since veterinary use of diclofenac was banned, *PLoS One* **7** (2012) 491-498.
- [14] Božić Luburić, Đ., Bilandžić, N., Radojčić Redovniković, I., Varenina, I., Varga, I., Solomun Kolanović, B., Nesteroidni protupalni lijekovi- svojstva, mehanizam djelovanja, primjena i kontrola, *Vet. Stn.*, **47** (2016) 523-532.
- [15] URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diclofenac> (pristup 15. srpnja 2020.)

- [16] Acuña, V., Ginebreda, A., Mor, J.R., Petrović, M., Sabater, S., Supter, J., Barceló, D., Balancing the health benefits and environmental risks of pharmaceuticals: diclofenac as an example, *Environ. Int.* **85** (2015) 327-333.
- [17] Lonappan, L., Satinder Kaur, B., Kumar Das, R., Verma, M., Surampalli, R. Y., Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity- A review, *Environ. Int.* **96** (2015) 127-138.
- [18] Juretić, H., Napredni oksidacijski postupci u obradi brodskih balastnih voda, doktorska disertacija, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007. , str. 44-91.
- [19] Armstrong, D.A., Huie, R.E., Lyman, S., Koppenol, W.H., Merényi, G., Neta, P., Stanbury, D.M., Steenken, S., Wardman, P., Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: inorganic radicals, *Biolnorg. React. Mech.* **9** (2013) 59-61.
- [20] URL: <https://water-research.net/index.php/ozonation> (pristup 6. kolovoza 2020.)
- [21] Song, W., Mechanistic studies on the advanced oxidation and photochemical transformation of cyanotoxins (microcystins), Florida International University, Miami, str. 140.
- [22] Jović, F., Tomašić, V., Heterogena fotokataliza: Osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, *Kem. Ind.* **60** (2011) 59-80.
- [23] Despotović, V., Fotolitička i fotokatalitička razgradnja odabranih herbicida u vodenoj sredini, doktorska disertacija, Prirodno- matematički fakultet, Novi Sad, 2014.
- [24] Herrmann, J.M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today* **53** (1999) 115-129.
- [25] Šojić, D.V., Anderluh, V.B., Orčić, D.Z., Abramović, B.F., Photodegradation of clopyralid in TiO₂ suspensions: Identification of intermediates and reaction pathways, *J. Hazard. Mater.* **168** (2009) 94-101.
- [26] Xie, S., Zhang, Q., Liu, G., Wang, Y., Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures, *Chem. Commun.* **52** (2016) 35-59.
- [27]. Wu, Q., Han, R.B., Chen, P.F., Qi, X.M., Yao, W.F., Novel synthesis and photocatalytic performance of BiVO₄ with tunable morphologies and macroscopic structures, *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **38** (2015) 271-277
- [28] Malathi, A., Madhavan, J., Ashokkumar, M., Arunchalam, P., A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications, *Appl. Catal. A- Gen.* **555** (2018) 47-74

- [29] Zhao, Y.Z., Li, Z., Zou, Z., Electronic structure and optical properties of monoclinic clinobisvanite BiVO₄, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 4746-4753.
- [30] Tan, H.L., Amal, R., Ng Y.H., Alternative strategies in improving the photocatalytic and photoelectrochemical activities of visible- light driven BiVO₄: a review, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 16498-16521.
- [31] Ge, L., Novel Pd/BiVO₄ composite photocatalysts for efficient degradation of methyl orange under visible light irradiation, *Mater. Chem. Phys.* **107** (2008) 465-470.
- [32] Hirota, K., Komatsu, G., Yamashita, M., Takemura, H., Yamaguchi, O., Formation, characterization and sintering of alkoxy-derived bismuth vanadate, *Mater. Res. Bull.* **27** (1992) 823-830.

ŽIVOTOPIS

Dora Crmarić [REDACTED] 2010. godine upisala je III. Gimnaziju u Splitu i maturirala 2014. s odličnim uspjehom. 2014. godine upisala je preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Stručnu praksu odradila je u istraživačkoj postaji Martinska, sastavnici Zavoda za istraživanje mora i okoliša Instituta Ruđer Bošković. Preddiplomski studij završila je 2014. sa završnim radom Uklanjanje memantina iz vode uz pomoć $\text{TiO}_2\text{-SnS}_2$ nanokompozitnih fotokatalizatora pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. Hrvoja Kušića. Diplomski studij Kemijsko inženjerstvo, modul Kemijske tehnologije i proizvodi upisala je 2018. na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Diplomski rad Fotokatalitička obrada farmaceutskih mikroonečišćivala pod simuliranim Sunčevim zračenjem izradila je 2020. na Zavodu za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju, pod mentorstvom doc.dr.sc. Marina Kovačića.