

Primjena rGO/BiVO₄ elektrode u fotoelektrokemijskoj razgradnji amoxicilina

Marković, Ivan

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

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/urn:nbn:hr:149:918483>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-28**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Marković

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U UZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Ivan Marković

Primjena rGO-BiVO₄ elektrode u fotoelektrokemijskoj razgradnji amoxicilina

ZAVRŠNI RAD

Mentor: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković

prof dr. sc. Zoran Mandić

dr. sc. Ivana Panžić, poslijedoktorand

Zagreb, rujan 2022.

Zahvaljujem se svojoj mentorici, izv. Prof. dr. sc. Marijani Kraljić Roković na pomoći prilikom izrade ovog rada te na prenijetom znanju iz područja elektrokemije.

Zahvaljujem i asistentici mag. appl. chem. Gabrijeli Radić za pomoć tijekom pisanja rada i provođenja eksperimenta.

Velike zahvale svojoj obitelji koji su bili velika podrška u svakoj situaciji prilikom pohađanja fakulteta.

Također velike zahvale svim prijateljima koji su uz mene od prvog dana studiranja.

Sažetak

Cilj ovog rada bio je ispitati fotoelektrokemijski proces degradacije amoksicilina čija je koncentracija $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$. Mjerenja su se odvijala na elektrodi sa nanokompozitom koji se sastoji od fotokatalizatora BiVO_4 čiji su slojevi nanoseni na sloj reduciranog grafenovog oksida (rGO). Mjerenja su provedena za osvijetljene i neosvijetljene elektrode, za što nam je kao izvor služila LED lampa. Za karakterizacije pojedinih elektroda korištena je metoda linearne polarizacije prije i nakon fotoelektrokemijskog procesa, dok se za praćenje samog fotoelektrokemijskog procesa koristila metoda kronoamperometrije.

Rezultati su pokazali kako u prisutnosti svjetla dolazi do pojave fotostruja što govori da je došlo do uspješnog stvaranja parova elektron-šupljina. Dobivena mjerenja su također pokazala da radikali nastali u fotoelektrokemijskom procesu oksidiraju rGO. Mjerenja provedena metodom kronoamperometrije ukazuju kako je fotostruja stabilnija pri $\text{pH} = 6$ nego pri $\text{pH} = 4$ iz čega se može zaključiti da se aktivnost elektrode značajnije smanjuje pri nižim pH vrijednostima. Praćenje koncentracije amoksicilina HPLC metodom pokazalo je kako s vremenom dolazi do degradacije amoksicilina. Iako su tijekom ispitivanja metodom linearne polarizacije dobivene veće fotostruje uz deblji sloj BiVO_4 tijekom razgradnje farmaceutika nisu zabilježene značajne razlike u brzini razgradnje kod različitih BiVO_4 slojeva.

Ključne riječi: amoksicilin, degradacija farmaceutika, elektrokemijske metode, fotokatalizator, fotoelektrokemijski proces, rGO- BiVO_4

Summary

The goal of this work was to examine the photoelectrochemical degradation of amoxicillin, whose concentration is 0.1 mmol dm^{-3} . The measurements were carried out with an electrode containing a BiVO_4 photocatalyst. The layers of BiVO_4 were applied over the reduced graphene oxide (rGO). Measurements were performed for illuminated and non-illuminated electrodes. LED lamp has been used as source of light. The linear polarisation method was used to characterize the electrodes before and after the photoelectrochemical process, while the chronoamperometry method has been used to follow the photoelectrochemical process.

The results showed that photocurrent appears in the presence of light, which indicates that there was a successful formation of electron-hole pairs. Additionally, it is evident that radicals formed in the photoelectrochemical process oxidize rGO. The chronoamperometry method shows that the photocurrent is more stable at $\text{pH} = 6$ than at $\text{pH} = 4$ indicating that the activity of electrode decreases with pH decrease. Amoxicillin degradation in photoelectrochemical process was proved by HPLC method. Although linear polarisation shows that higher photocurrents were obtained for thicker layer of BiVO_4 , photoelectrochemical degradation does not show significant differences of pharmaceuticals degradation with different electrodes.

Key words: amoxicillin, degradation of pharmaceutical, electrochemical methods, photocatalyst, photoelectrochemical process, rGO- BiVO_4

Sadržaj:

Sažetak.....	
1. Uvod.....	1
2. Teorijski uvod.....	2
2.1. Farmaceutici i zaštita okoliša.....	2
2.1.1. Onečišćenje okoliša.....	2
2.1.1.1. Atmosfersko onečišćenje.....	2
2.1.1.2. Onečišćenje voda.....	2
2.1.1.3. Ostale vrste onečišćenja.....	3
2.1.2. Farmaceutici i farmaceutska industrija.....	3
2.1.3. Amoksicilin.....	4
2.2. Materijali.....	5
2.2.1. Poluvodiči.....	5
2.2.1.1. Intrinzični poluvodiči.....	5
2.2.1.2. Ekstrinzični poluvodiči.....	5
2.2.1.2.1. n-tip poluvodiča.....	6
2.2.1.2.2. p-tip poluvodiča.....	6
2.2.2. rGO-BiVO ₄	6
2.3. Elektrokemijske i analitičke metode.....	7
2.3.1. Linearna voltometrija.....	7
2.3.2. Kronoamperometrija.....	9
2.3.3. HPLC.....	10
2.3.3.1. Princip rada HPLC-a.....	10
2.3.3.2. Dijelovi HPLC uređaja.....	11
2.3.3.3. Prednosti i nedostaci HPLC-a.....	12
2.3.3.4. HPLC u analizi farmaceutika.....	12
2.4. Fotokataliza.....	13
2.4.1. Osnove fotokatalize.....	13
3. Eksperimentalni dio.....	14
3.1. Kemikalije i otopine.....	14
3.2. Aparatura.....	14

3.3. Mjerni uvjeti.....	18
3.4. Priprema elektroda.....	19
4. Rezultati.....	19
4.1. Određivanje najboljeg potencijala za fotoelektrokemijski proces.....	19
4.2. Linearna voltametrij.....	20
4.2.1. Elektroda 1.....	20
4.2.2. Elektroda 2.....	22
4.2.3. Elektroda 3.....	24
4.3. Fotoelektrokemijski proces.....	26
4.4. HPLC analiza.....	29
5. Rasprava.....	30
6. Zaključak.....	38
7. Popis simbola i kratica.....	39
8. Literatura.....	41
9. Životopis.....	44

1. Uvod

Farmaceutici su najčešće lijekovi koji imaju pozitivan učinak na ljudsko zdravlje zbog čega je došlo do naglog širenja i razvijanja farmaceutske industrije, a samim time i povećanja zagađenja okoliša. Zbog toga se traže načini na koji se može smanjiti zagađenje okoliša od strane raznih industrija. Neke od najučinkovitijih metoda su elektrokemijske metode, ali i još uvijek traže najbolje materijale i načine provođenja.

Trenutno najistraživanije metode su fotoelektrokemijski i fotokatalitički proces koji se temelji na korištenju poluvodiča koji se pobuđuju u prisutnosti svjetla. Svjetlo određene valne duljine pobuđuje poluvodič čime dolazi do stvaranja parova elektron-šupljina. Dobiveni parovi elektron-šupljina važni su za degradaciju organskih tvari zbog toga što šupljine, kao i radikali koji nastaju, mogu oksidirati te iste organske tvari.

Za korištenje metode fotoelektrokemijskog procesa proučava se više poluvodičkih materijala, od kojih je najviše istražen TiO_2 , ali sve širu primjenu ima i BiVO_4 . BiVO_4 je fotokatalizator kojemu je potrebno elektromagnetsko zračenje vidljive svjetlosti zbog širine zabranjene zone. Problem BiVO_4 je taj što nakon pobuđivanja elektrona i stvaranja parova elektron-šupljina brzo dolazi do rekombinacije. Zbog toga se traži neki materijal koji će sprječavati rekombinaciju. Jedan od materijala je reducirani grafenov oksid koji u kombinaciji s BiVO_4 daje nanokompozit rGO- BiVO_4 .

Cilj ovog rada bilo je pratiti degradaciju amoksicilina tijekom fotoelektrokemijskog procesa kao i proučavanje utjecaja rGO u nanokompozitu rGO- BiVO_4 . Tijekom eksperimenta koristila se metoda linearne voltometrije za karakterizaciju elektroda, kronoamperometrija za praćenje fotoelektrokemijskog procesa te HPLC metodom za analizu uzorka prije i poslije provedbe fotoelektrokemijskog procesa.

2. Teorijski uvod

2.1. Farmaceutici i zaštita okoliša

2.1.1. Onečišćenje okoliša

Zagađenje je najveći problem našeg okoliša koji može uzrokovati probleme sa zdravljem kod ljudi te probleme s ekosustavom. I neki drugi problemi u okolišu povezani su sa zagađenjem, kao što su na primjer globalno zatopljenje, klimatske promjene i smanjenje bioraznolikosti uništavanjem raznih vrsta. U budućnosti se očekuje daljnji porast zagađenja okoliša zbog rasta broja stanovništva i viših životnih standarda[1]

Zagađenje okoliša predstavlja uvođenje određenih tvari u okoliš koje ga zagađuju i pri tome uzrokuju promjene. Zagađenje može doći u obliku kemijskih onečišćivača ili u nekim drugim oblicima kao što su zvuk, toplina ili svjetlo. Onečišćivači mogu potjecati iz same prirode ako se generiraju u velikim koncentracijama zbog čega predstavljaju potencijalno opasne tvari.[2] Postoji više vrsta zagađenja koji se mogu podijeliti prema vrsti okoliša koji se zagađuje ili prema vrsti onečišćivača.

2.1.1.1. Atmosfersko onečišćenje

Atmosfersko onečišćenje je mješavina krutih čestica i plinova koji se nalaze u zraku. Najčešće izvore atmosferskog zagađenja predstavljaju ispušni plinovi iz auta, kemikalije iz tvornica koji predstavljaju ljudska zagađenja, dok se u zagađenja također ubrajaju prašina u zraku i razne peludi bilja i gljiva koji predstavljaju prirodna zagađenja, a također mogu biti opasni po ljudsko zdravlje. Atmosfersko zagađenje predstavlja i prevelika koncentracija ozona u nižim predjelima atmosfere. Do ove vrste zagađenja dolazi najčešće u gradovima uz pojavu smoga.[2]

2.1.1.2. Onečišćenje voda

Vodeno onečišćenje predstavlja zagađenje vodenih otopina kao što su jezera, rijeke, oceani, podzemne vode itd. Najčešće su za onečišćenja vodenih površina uzrok ljudske aktivnosti, a ovu vrstu zagađenja predstavlja ulazak stranih tijela u prirodni okoliš. Do onečišćenja ne mora doći direktnim izlivanjem otpadnih voda u okoliš, već do zagađenja može doći i kroz tlo, iz zraka itd. [2]

Onečišćenje voda farmaceuticima predstavlja jedan od najvećih problema kod vodenih sustava. Do ovakvog onečišćenja dolazi otpuštanjem otpadnih voda u kojima se nalaze aktivne farmaceutske komponente (active pharmaceutical ingredient's – APIs). Do ovakve vrste ispuštanja dolazi iz tvornica farmaceutske industrije i može uzrokovati bolesti ekosistema i ljudi. 4 su aktivne farmaceutske komponente nađene na svih 7 kontinenata, a to su kofein, nikotin, paracetamol i katanin. Osim ove 4 komponente, njih 14 pojavljuje se na svim kontinentima osim Anktartici, a to su najviše antidepresivi (citalopram desvenlafaksin) i antibiotici (amoksicilin, streptomycin, amikacin). [3]

2.1.1.3. Ostale vrste onečišćenja

Osim navedenih vrsta zagađenja okoliša imamo i onečišćenje tla koje najčešće vidimo u obliku degradacije tla koja je uzrokovano prisustvom bioloških kemikalija ili nekih drugih onečišćivača u prirodnom okruženju. Najčešće do zagađenja tla dolazi zbog industrijske aktivnosti i poljoprivrednih kemikalija.

Također vrstu zagađenja predstavlja i nuklearni otpad. Nuklearni otpad u prirodi može biti raspršen ili koncentriran u živim bićima kroz hranu. Iako su neki radioaktivni izotopi prirodni, jako velika većina je napravljena ljudskom aktivnošću, kao što su otpadi iz nuklearnih elektrana i atomskih bombi. Ovaj otpad može uzrokovati ozbiljne posljedice na zdravlje. Tako na primjer stroncij 90 može dobro mijenjati kalcij u kostima pri čemu dolazi do krhkosti kostiju. [2]

2.1.2. Farmaceutici i farmaceutska industrija

Farmaceutici su tvari koje najčešće služe za prevenciju ili za liječenje neke bolesti. Možemo ih podijeliti u više vrsta, kao što su: antibiotici(amoksicilin, streptomycin, amikacin...), antidepresivi (citalopram, desvenlafaksin), antihiperglikemici (metformin, sitagliptin), antihistaminici (cetirizin, klaritin) itd. Antihistaminici su lijekovi koji se koriste za liječenje alergija, antidepresivi su lijekovi koji se koriste za liječenje depresije, antihiperglikemici su lijekovi koji se koriste kod suzbijanja povišenog šećera, a antibiotici su lijekovi koji se koriste kod bolesti izazvanih bakterijama.

Farmaceutska industrija predstavlja industrijsku granu koja proizvodi farmaceutike, odnosno lijekove. Ova se vrsta industrije pojavljuje još u davnijoj povijesti gdje ljudi otkrivaju da neke

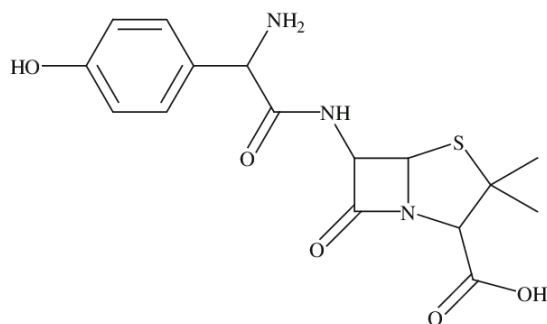
biljke imaju ljekovita svojstva. Do naglijeg razvoja industrije dolazi u 18. st. kada se počinju izolirati spojevi koji imaju ljekovita svojstva, a kasnije i sinteze tih spojeva. Najveći pomak u ovoj industriji donijeli su otkriće antibiotika i cjepiva koji drastično smanjuju smrtnost nekih bakterijskih i virusnih upala.[4]

Unatoč tome što farmaceutska industrija proizvodi lijekove za naše zdravlje, istovremeno ispušta štetne tvari u okoliš pri čemu se naše zdravlje, kao i zdravlje okoliša, narušava. Prema istraživanjima, možemo zaključiti da je farmaceutska industrija jedna od najviše odgovornih grana industrije za globalno zatopljenje. Na primjer velika tvornica antibiotika ciprofloksacina otpušta 44kg CO₂ u atmosferu[5], pri čemu dolazi do stvaranja efekta staklenika i samog zagrijavanja. Osim toga, velika šteta nanosi se i otpadnim vodama, što je napisano u naslovu 2.1.1.2. Zbog očuvanja našeg zdravlja i sprečavanja klimatskih primjena i globalnog zatopljenja, važno je razvijati razne tehnike za pročišćavanje otpadnih voda i ispušnih plinova te za njihovo skladištenje i reciklažu.

2.1.3. Amoksicilin

Amoksicilin je jedan od najčešće korištenih antibiotika kod primarne zdravstvene zaštite. To je spoj koji je dobiven spajanjem amino skupine na penicilin zbog čega ima naziv amino-penicilin ili skraćeno amoksicilin. Amoksicilin djeluje na vrlo široko područje gram pozitivnih bakterija, ali i dio gram negativnih zbog prisustva penicilina. Kao i penicilin, amoksicilin je djelotvoran na većinu bakterija vrste streptokok. [6]

Zbog široke primjene često tragove amoksicilina ili njegovih produkata degradacije možemo naći u prirodi, najčešće u vodenim otopinama. U vodenim otopinama imamo različite biotičke i abiotičke faktore koji kroz degradaciju daju različite međuprodukte, koji nadalje mogu biti otporniji na daljnju degradaciju, a mogu biti i jako otrovni. Najveći je problem što se jako puno ovih produkata nalazi u mišićima riba i nekih drugih vodenih organizama, zbog kojih onda često unosimo ove spojeve ili sami amoksicilin u organizam. Ovo može dovesti do zdravstvenih problema kod ljudi. Još jedan od problema je taj što se onda u raznim organizmima razvijaju bakterije koje su otporne na određeni antibiotik, u ovom slučaju amoksicilin.[7]



Slika 2.1. Struktura amoksilina

2.2. Materijali

2.2.1. Poluvodiči

Poluvodiči su tvari koje se pri nekim uvjetima ponašaju kao vodiči, a pri nekim drugim uvjetima kao izolatori. Vodljivost poluvodiča raste s porastom temperature zbog porasta koncentracije nosilaca naboja unatoč tome što se pokretljivost naboja smanjuje. Razlikuju se od vodiča i izolatora po zabranjenoj zoni koja se energetski nalazi između vodiča i izolatora. Kako bismo premostili zabranjenu zonu potrebno je dovesti dovoljnu količinu energije ili raditi primjese u obliku p-tipa i n-tipa poluvodiča. Onda možemo reći da poluvodiče dijelimo na intrinzične i ekstrinzične poluvodiče.[8]

2.2.1.1. Intrinzični poluvodiči

Intrinzični poluvodiči su oni koji u sebi nemaju nikakve primjese već se kod njih odvija provođenje struje dovođenjem nekih vanjskih izvora energije, kao što su termička ili svjetlosna energija. Dovođenjem energije dolazi do pucanja kovalentne veze zbog čega elektroni prelaze u vodljivu vrpču i za sobom ostavljaju prazno mjesto – šupljinu koja prividno ima pozitivan naboj te na taj način šupljina putuje po kristalnoj rešetci kao i elektron. Neki od instrinzičnih poluvodiča su germanij i silicij koji imaju po 4 elektrona u vanjskoj ljusci, a svaki atom dijeli elektrone sa susjednim atomima i tvori kovalentne veze.[8]

2.2.1.2. Ekstrinzični poluvodiči

Ekstrinzični poluvodiči su vrta poluvodiča koja sadrži malu količinu atoma nečistoća koji obično imaju jedan valentni elektron manje ili više od čistog poluvodiča. Dijele se na n-tip i p-tip

poluvodiča. Kod ovih poluvodiča koncentracija šupljina i elektrona određena je koncentracijom nečistoća[8]

2.2.1.2.1. N-tip poluvodiča

N-tip poluvodiča nastaje kada se u neki poluvodič dodaje primjesa koja ima jedan valentni elektron više, zbog čega u samom poluvodiču imamo više negativnog naboja, te se nazivaju n-tip (negativni). Ovaj tip poluvodiča smanjuje energiju zabranjene zone približavajući elektron vodljivoj vrpci. Donorski atom otpušta elektron i pri tome nastaje kation po jednadžbi:[8]



2.2.1.2.2. P-tip poluvodiča

P-tip poluvodiča nastaje dodavanjem primjese s manjim brojem valentnih elektrona, pri čemu se dani atom nečistoće ponaša kao elektron akceptor, na sebe privlači elektron i na drugom atomu ostavlja šupljinu s prividno pozitivnim nabojem. Širina energetske zone smanjuje se povećanjem broja šupljina u strukturi.[8]



2.2.2. rGO-BiVO₄

Bizmut vanadat je poluvodič koji se pobuđuje pomoću vidljivog svjetla zbog čega se može upotrijebiti kao fotokatalizator. Može se primijeniti za degradaciju nekih organskih onečišćivača, proizvodnju kisika i redukciju ugljikovog dioksida. Međutim, kao jednofaznom (intrinzičnom) poluvodiču efikasnost fotokatalize je limitirana zbog nepoželjne rekombinacije foto-pobuđenog elektrona i pozitivno nabijene šupljine. Zbog toga se razvijaju strategije za poboljšanje efikasnosti fotokatalize. Strategije se razvijaju na temelju suzbijanja rekombinacije pobuđenih elektrona i šupljina. Poboljšanje možemo provesti tako da kontroliramo morfologiju i kristalografsku strukturu BiVO₄ i stvaranjem p – n spoja između n-tipa poluvodiča BiVO₄ i nekog p-tipa poluvodiča. Stvaranjem ovih veza i kontrolom strukture uvelike povećavamo efikasnost fotokatalize. [9]

Reducirani grafenov oksid (rGO) reduciran je iz grafenovog oksida. Sami grafen nema funkcionalne skupine što mu često ograničava primjenu u praksi. Iz tog razloga se koristi rGO koji sadrži različite funkcionalne skupine kao što su alkoksi skupina, hidroksil, karboksilna, karbonilna skupina itd. rGO nalazi primjenu kod fotokatalitičkih procesa kao što su fotokatalitička degradacija onečišćivača i fotokatalitičko dobivanje vodika. Koristi se kod izrade senzora te kod izrade kompozita s poluvodičkim materijalima koji pretvaraju svjetlosnu energiju u električnu struju.[10]

rGO-BiVO₄ je nanokompozit koji može poslužiti u fotokatalizi nekih reakcija. Ovaj nanokompozit dobiva se stvaranjem n-p spoja u kojem BiVO₄ prah na kontaktu s rGO postaje pozitivno nabijen dok rGO na kontaktu s BiVO₄ postaje negativno nabijen. Da bismo dobili ovaj spoj potrebo je reducirati grafenov oksid i iskristalizirati BiVO₄ hidrotermalnim postupkom. Ovako pripremljeni rGO-BiVO₄ nanokompozit bolji je fotokatalizator od samog BiVO₄ kao i nanokompozita kod kojeg ne dolazi do formiranja sloja prostornog naboja na kontaktu rGO-BiVO₄. Pomoću više tehnika karakterizacije došlo se do zaključka da poboljšana fotokataliza nanokompozita dolazi iz sinergijskog efekta između mikroskopske strukture BiVO₄ i listova grafena.[11]

2.3. Elektrokemijske i analitičke metode

2.3.1. Linearna voltometrija (LSV)

U linearnoj voltometriji je definirane granice potencijala između kojih se provodi mjerenje u te je definirana brzina promjene potencijala. Kod ove metode potencijal se koristi kao pobuda, a kao odziv se prati struja. Brzina promjene potencijala u linearnoj voltometriji određena je nagibom pravca U/V vs t/s . Karakteristike grafičkog prikaza voltamograma ovise o nekoliko faktora kao što su brzina reakcije, reaktivnost kemijskih vrsta i brzina mjerenja. Odziv je moguće prikazati kao promjenu struje u vremenu, ali češće se koristi graf u kojem je prikazana jakost struje kao funkcija potencijala. Prije nego što se postigne potencijal pri kojem se odvija reakcija struje su jako niske i odgovaraju strujama nabijanja dvosloja. Kad se potencijal približi formalnom potencijalu redoks-reakcije struja počinje rasti nakon čega se formira strujni vrh. Kod reverzibilnih procesa odnos koncentracija oksidirane i reducirane vrste dan je Nernstvom jednadžbom, koja glasi:

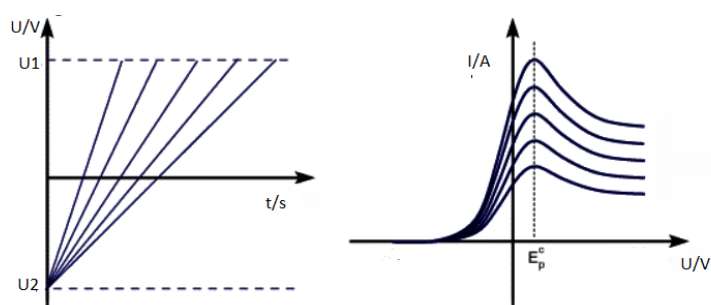
$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{oks}}{a_{red}} \quad 2.3$$

koja prikazuje omjer prirodnog logaritma aktiviteta oksidiranog i reduciranog spoja, a jednačba se najčešće koristi ukoliko u reakciji imamo visoke koncentracije. Ukoliko su koncentracije manje koristi se sljedeći oblik jednačbe:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{oks}}{c_{red}} \quad 2.4$$

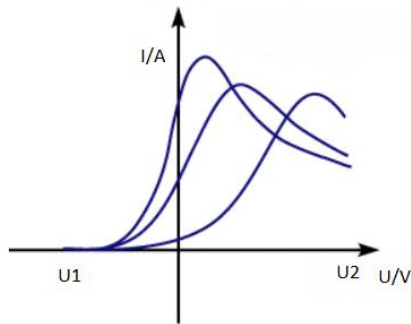
gdje je dan omjer prirodnog logaritma koncentracija oksidiranog i reduciranog spoja. U danoj jednačbi računa se E / V potencijal koji predstavlja potencijal reverzibilne redoks reakcije, potencijal E^0 / V predstavlja standardni redoks potencijal, $R / J K^{-1} mol^{-1}$ je opća plinska konstanta, T / K je termodinamička temperatura, n predstavlja broj izmijenjenih elektrona, F je Faradeyeva konstanta koja iznosi $96500 C mol^{-1}$, a_{red} i a_{oks} predstavljaju aktivitet oksidiranog odnosno reduciranog spoja, dok su c_{red} i c_{oks} koncentracije reduciranog odnosno oksidiranog spoja.

Strujni vrh mijenja se s brzinom promjene potencijala kao što je prikazano na slici 2.2. Vrh će se nalaziti uvijek na istom mjestu, ali će se mijenjati visina struje.[12]



Slika 2.2. Prikaz povećanja odziva struje s povećanjem brzine mjerenja[12]

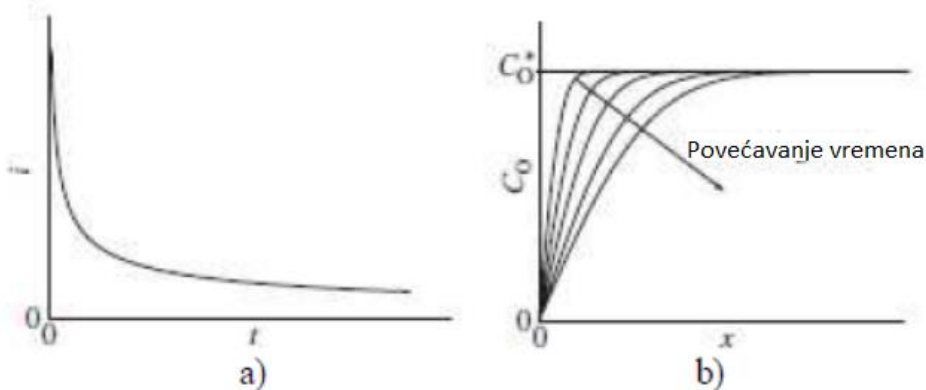
Izgled grafičkog prikaza također ovisi i o konstanti brzine reakcije. Kako se konstanta brzine reakcije smanjuje, tako će se odziv struje pomicati prema većim vrijednostima potencijala.[12]



Slika 2.3. Prikaz pomicanja odziva struje prema većim potencijalima sa smanjenjem konstante brzine reakcije [12]

2.3.2. Kronoamperometrija

Kronoamperometrija je elektrokemijska metoda kod koje je potencijal raddne elektrode konstantan, a jakost struje dana je kao funkcija vremena.[13] To je često korištena metoda u elektrokemiji zbog jednostavnosti implementacije u analizi. Metoda je jako osjetljiva, kao i većina elektrokemijskih metoda, ali je slabo selektivna. U ćeliji bez miješanja, kao odgovor na pretumbaciju koraka potencijala, elektrokemijski aktivne vrste difundiraju na površinu radne elektrode kao funkcija dovedenog potencijala. Koncentracija elektrokemijski aktivnih vrsta u blizini površine elektrode opada s udaljenošću od elektrode i dolazak aktivnih vrsta ograničen je difuzijom, a samim time doći će i do smanjenja Faradayske struje u blizini elektrode kada se dostigne granica prijenosa mase.[14]



Slika 2.4. a) Prikaz ovisnosti struje o vremenu b) koncentracijski profil u ovisnosti o vremenu[13]

Metoda kronoamperometrije temelji se na redoks reakciji po formuli:



Potencijal koji je primijenjen na radnu elektrodu mora biti dovoljno negativniji od standardnog potencijala tako da se reakcija redukcije odvija na elektrodi. Struja dovedena je limitirana difuzijom, a kada je tako tada se funkcija struje o vremenu može iskazati Cottrellovom jednačinom:

$$I(t) = \frac{nFAD_0^{\frac{1}{2}}C_0^*}{\pi^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}} \quad 2.6$$

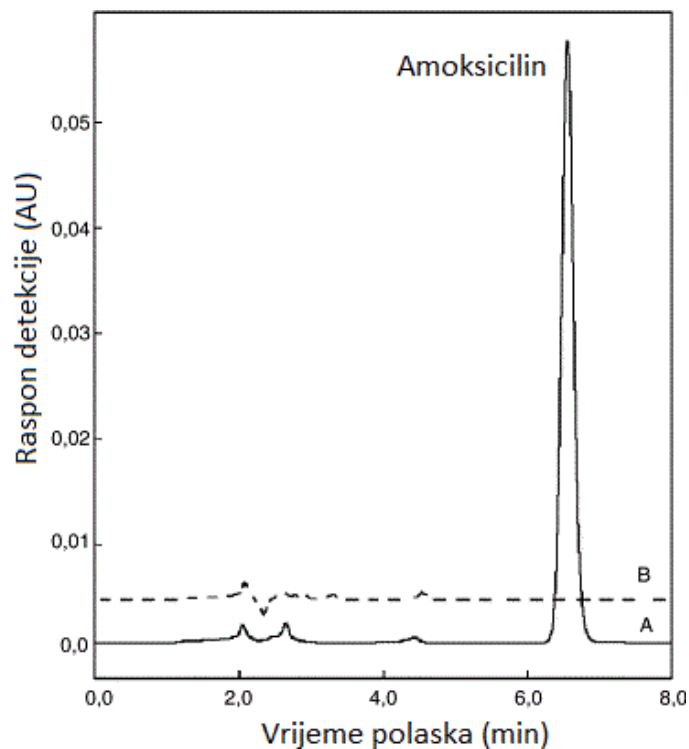
Gdje $I(t)$ predstavlja struju, n je broj elektrona, F je Faradayeva konstanta koja iznosi 96485 C mol^{-1} , A je površina elektrode, D_0 je koeficijent difuzije, C_0^* je inicijalna koncentracija, a t/s je vrijeme.

2.3.3. HPLC (High-performance liquid chromatography)

HPLC je analitička tehnika koja može koristiti za izdvajanje, identifikaciju ili kvantifikaciju neke komponente u smjesi. Smjesa se razdvaja po osnovnim principima kolonske kromatografije, a zatim se spoj identificira i kvantificira pomoću spektroskopije. [15]

2.3.3.1. Princip rada HPLC-a

Prvi korak kod HPLC-a je pročišćavanje koje se odvija u separacijskoj koloni između stacionarne i mobilne faze. Stacionarna faza je zrnasti materijal sa malim poroznim česticama, dok je mobilna faza otapalo ili smjesa otapala koja prolazi kroz separacijsku ćeliju pod visokim tlakom. Uzorak se stavlja u uređaj pomoću injekcije u mobilnu fazu koja se onda pokreće pomoću pumpe. Nakon toga individualne komponente iz uzorka prolaze kroz kolonu različitim brzinama jer se različito zadržavaju na poroznom sloju. Kada izađu iz kolone komponente se detektiraju pomoću odgovarajućeg detektora i prikazuju se kao signal na uređaju. Kromatogram dopušta identifikaciju i kvantifikaciju različitih komponenata. [15]



Slika 2.5. Grafički prikaz HPLC analize amoksicilina prikazan kao ovisnost raspona detekcije i vremena provedenog u koloni [16]

2.3.3.2. Dijelovi HPLC uređaja

Pumpa je ključni dio HPLC uređaja i po sustavu za pumpanje se HPLC razlikuje od LC-a (kolonske kromatografije) koja se temelji na gravitacijskoj sili dok se kod HPLC-a tekuća faza kreće pod visokim tlakom. Pumpa se postavlja u gornjem toku samog sustava.

Injektor se postavlja odmah kraj pumpe, a u injektor se neki uzorak najlakše unosi pomoću injekcije. Kada se injekcijom unese u sustav, tada se najčešće u uređajima nalazi autosampler koji onda dani uzorak injektira dalje u sustav.

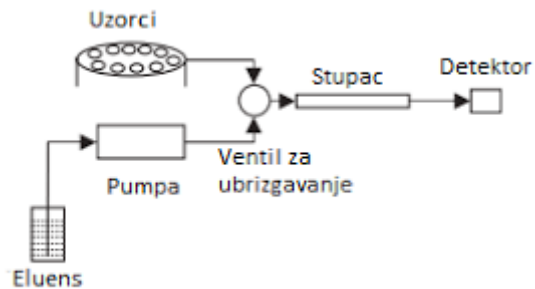
Nakon što se injektira uzorak, on ulazi u kromatografsku kolonu u kojoj dolazi do odvajanja komponenata pomoću različitog vremena zadržavanja na poroznoj krutoj tvari.

Nakon kolone dolazimo do detektora koji detektira komponente u eluatu koji dolazi na njega.

Detektor šalje podatke na rekorder koji te iste detekcije zabilježava kao električni signal. Koriste se razni detektori, od onih najjednostavnijih koji ima pisač i program za obradu teksta, do naprednijih koji imaju software dizajniran za dani sustav te se pomoću njega mogu

prilagođavati vrhovi, odrađivati korekcije osnovne linije, izračun koncentracije, određivanje molekulske mase itd.

U HPLC uređaju također se nalaze i dio za micanje plina kako bi se ustabilila bazna linija, te grijač kolone koji služi za stabilnost temperature u HPLC-u za mjerenja koja koristimo. [15]



Slika 2.6. Shematski prikaz HPLC uređaja

2.3.3.3. Prednosti i nedostaci HPLC-a

HPLC je u odnosu na ostale kromatografske tehnike izuzetno brz i efikasan zato što se koristi pumpom koja povećava tlak, a ne pomoću gravitacije. Proces može biti gotov za otprilike 10-30min i rezultate pokazuje u jako dobroj rezoluciji. Uređaj je također automatiziran te nije potrebno preveliko poznavanje uređaja i analize za rad na njemu. HPLC metoda je također jako dobra za identifikaciju i kvantifikaciju komponenata.

Najveći nedostatak HPLC analize je taj što je sami uređaj jako skup, a za analize je potrebna i velika količina skupih organskih tvari kako bi se analiza i provodila. Osim toga, do problema može doći kod razvijanja novih metoda zbog različitih modula, kolona i mobilnih faza. HPLC također ima problema kod detektiranja nekih komponenata, npr. hlapljive supstance se bolje razdvajaju zračnom kromatografijom. [17]

2.3.3.4. HPLC u analizi farmaceutika (amoksicilina)

HPLC se koristi za analiziranje amoksicilina, naročito koncentracija, zato što je potrebno imati koncentraciju nešto višu od minimalne inhibicijske koncentracije zbog toga što manje doze uzrokuju stvaranje rezistencije kod bakterija, a prevelike koncentracije mogu stvarati druge tjelesne probleme. U ovom slučaju HPLC se koristi u kombinacijama sa drugim metodama kao što su UV, fluorescencijskom ili masenom spektroskopijom. Otapalo koje se koristi u HPLC-u

je metanol, a također se može koristiti i kalijev dihidrogen fosfat. Za faznu filtraciju koriste se HV membrane s porama veličine 0,45 μ m, a za pročišćavanje se koristi mili-Q voda.[18]

2.4. Fotokataliza

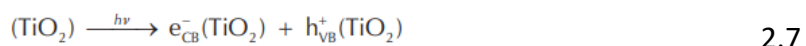
Fotokataliza je grana kemije koja proučava kemijske reakcije u prisutnosti svjetla i fotokatalizatora. Proces katalize odvija se kada je u nekoj reakciji imamo prisutne fotone, koji će imati dovoljnu energiju da pobude elektrone koji omogućavaju odvijanje redoks reakcije. To je složen polifazni proces koji se sastoji od krute faze (fotokatalizatora), tekuće faze (elektrolit) i/ili plinovite faze, a osim toga potrebno je uvoditi UV ili VIS zračenje. [19,20]

Fotokataliza predstavlja proces u kojemu se ubrzava reakcija u prisutnosti fotokatalizatora i svjetla, a neki od najpoznatijih fotokatalizatora su TiO₂, BiVO₄ itd.[19]

Fotokataliza ima više širok spektar primjene pa tako može služiti kao antibakterijski proces, za pročišćavanje zraka, za uklanjanje magle, pročišćavanje vode itd. Fotokataliza zbog navedenih svojstava spada u zelenu kemiju te je zbog toga potrebno dodatno razvijati. Najvažnija stavka je pročišćavanje vode zbog toga što zagađena voda predstavlja veliki problem za ljude i okoliš. [19]

2.4.1. Osnove fotokatalize

Elektronsku strukturu poluvodiča čine popunjena valentna vrpca i prazna vodljiva vrsta između kojih se nalazi energetsko područje zvano zabranjena zona. Pri sobnoj temperaturi malo je pobuđenih elektrona zato što nema dovoljno energije da se premosti energija zabranjene zone. Uvođenjem svjetla dovoljne energije dolazi do pobuđivanja elektrona, te će tako utjecajem fotona na poluvodič TiO₂ čija je energija zabranjene zone 3,2 eV doći do pobuđivanja elektrona u vodljivu vrpcu, a u isto vrijeme u valentnoj vrpici ostaje šupljina h^+_{VB} :



Nastale šupljine i pobuđeni elektroni mogu reagirati s elektron donorima i elektron akceptorima na površini poluvodiča ili unutar elektrokemijskog dvosloja. Na površini će elektron reducirati elektron-akceptore, a šupljina će oksidirati elektron-donatore. Proces prijenosa elektrona bit će učinkovitiji ukoliko su molekule adsorbirane na površinu elektrode,

a vjerojatnost i brzina prijenosa naboja ovisit će o širini zabranjene zone. Elektron i šupljina nakon ekscitacije mogu rekombinirati pri čemu dolazi do otpuštanja topline.[21]

3. Eksperimentalni dio

3.1. Kemikalije i otopine

Sve kemikalije koje se koriste su analitički čiste, a otopine su pripravljene s redestiliranom vodom.

Upotrijebljene kemikalije:

Amoksicilin – priprema se 0,1 mmol/L otopina u tikvici od 250 ml tako da se na analitičkoj vazi izvaže 9,135 mg amoksicilina i doda se 0,1 mol/L NaCl-a do oznake, a zatim se pusti u ultrazvučnu kupku na 10ak min. Kada je otopina napravljena, čuva se u hladnjaku.

NaCl – 0,1 mol/L otopina elektrolita koja se priprema u tikvici od 1L tako da se na vazi izvaže 5,844 g NaCl i stavi u tikvicu od 1 L te se zatim natoči voda do oznake. Onda se stavlja u ultrazvučnu kupku na 10 – 15 min.

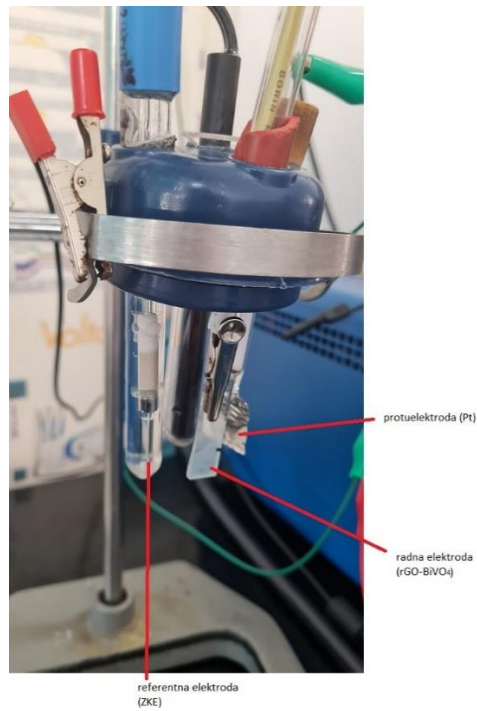
HCl – otopina HCl-a se koristila za namještanje pH vrijednosti

NaOH – otopina se koristila za namještanje pH vrijednosti

3.2. Aparatura

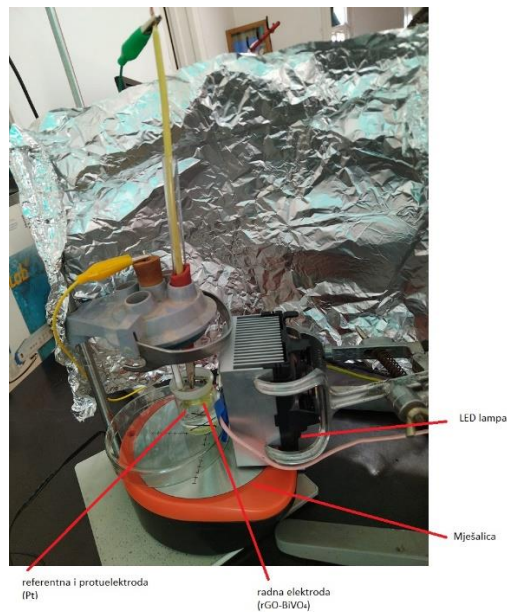
Tokom eksperimenta bilo je potrebno na početku okarakterizirati elektrode i provjeriti koji je potencijal najpovoljniji za provođenje fotoelektrokemijskog procesa. Za karakterizaciju elektroda se koristi linearna voltometrija uz korištenje troelektrodnog sustava. Nakon ispitivanja elektroda proveden je fotoelektrokemijski proces metodom kronoamperometrije pri čemu se koristi dvoelektrodni sustav.

U troelektrodnom sustavu je upotrijebljen rGO-BiVO₄ na FTO stakalcu kao radna elektroda, kao referentnu je korištena zasićena kalomel elektroda dok se kao protuelektroda koristi platinska elektroda.



Slika 3.1. Troelektrodni sustav za karakterizaciju elektrode

U dvoelektrodnom sustavu postavljenom za fotoelektrokemijski proces koristi se rGO-BiVO₄ na FTO stakalcu kao pozitivna elektroda , a Pt kao negativna elektroda.



Slika 3.2. Dvoelektrodni sustav za fotokatalizu

Osim dvoelektrodnog i troelektrodnog sustava za eksperiment koriste se i sljedeći uređaji:

potencijostat – na njega se povezuju elektrode i spaja se osobno računalo

računalo – povezano sa potencijostatom i služi za grafički prikaz podataka

amperometar – spojen na sustav, služi za kontrolu jakosti struje koja mora iznositi između 12 i 13 mA

magnetska miješalica – služi za raspodjelu koncentracije u otopini

LED lampa – za poticanje fotokatalize

pH – metar - mjerenje pH vrijednosti prije i poslije mjerenja

Također se koristi i obično kemijsko oruđe:

čaha od 100 ml – za LSV

mala kiveta – kronoamperometrija i za uzorak za TOC

automatska pipeta – uzimanje uzoraka tokom mjerenja

kapaljka – koristi se za namještanje pH vrijednosti

bočice za HPLC – uzorci prije, tokom i nakon mjerenja

magnetić – stavlja se u otopinu amoksicilina tokom mjerenja

stalak za sastavljanje aparature

filteri – za uzimanje uzoraka

Za prikaz i obradu materijala koriste se programi:

EC-Lab – program koji ispisuje rezultate u obliku krivulja tokom trajanja mjerenja, a prije samog mjerenja koristi se za namještanje mjernih uvijeta.

Origin – Program koji služi za obradu podataka i uređivanje grafičkih prikaza



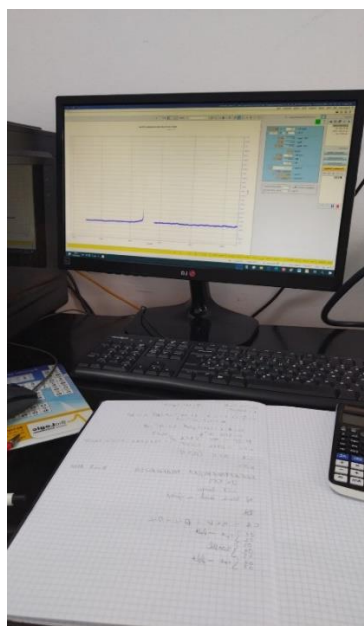
Slika 3.3. Amperometar



Slika 3.4. SP-150 potencijostat



Slika 3.5. Automatska propipeta



Slika 3.6. Računalo s programom EC-Lab

3.3. Mjerni uvjeti

Linearna voltometrija

Prije samog mjerenja linearne voltometrije, na 15s pusti se proces kronokulometrije na oko -0,5V nakon čega započinje mjerenje pri mjernim uvjetima:

početni potencijal: $E = -0,5 \text{ V}$

brzina promjene potencijala: $v = 20 \text{ mv/s}$

konačni potencijal: $E = 1,5 \text{ V}$

Kronoamperometrija

Kronoamperometriju smo provodili za 6 rGO-BiVO₄, po dvije sa po 1, 2 i 3 sloja BiVO₄ i jednim slojem rGO. U svakom paru se radi jedna elektroda na mjernim uvjetima uz pH=6 i jedna na pH=4. Mjerni podatci za kronoamperometriju su:

vrijeme provođenja: $t = 1 \text{ h} : 30 \text{ min}$

potencijal mjerenja: $0,3 \text{ V}$

3.4. Priprema elektroda

Za elektrode se koristi FTO stakalce na koji se prvo nanosi sloj rGO, a nakon toga određeni broj slojeva BiVO₄. Nanošenje sloja rGO na FTO stakalce odvija se pomoću cikličke voltametrije u prethodno pripremljenoj otopini 1 mg mL⁻¹ GO koja se pripremlja dodavanjem 10 mL GO koncentracije 4 mg mL⁻¹ u 30 mL fosfatnog pufera pH 7 čiji se pH dalje pomoću otopine NaOH namješta na 10. U otopinu se nadalje uranja troelektrodni sustav te se započinje proces cikličke voltametrija koja se provodi pri rasponu potencijala 0,6 V do -1,5 V tokom 10 ciklusa uz brzinu promjene potencijala 50 mV s⁻¹. Sloj rGO se nanosio na površinu koja je iznosila 2 cm², a nakon toga se metodom rotacijskog nanošenja dodavao BiVO₄ po 1, 2 ili 3 sloja gdje se za svaki sloj BiVO₄ utrošilo 200 μL otopine. Dobivene tanke3 filmove potrebno je nakon postupka nanošenja toplinski obraditi pri 200 °C u trajanju od 2 h.

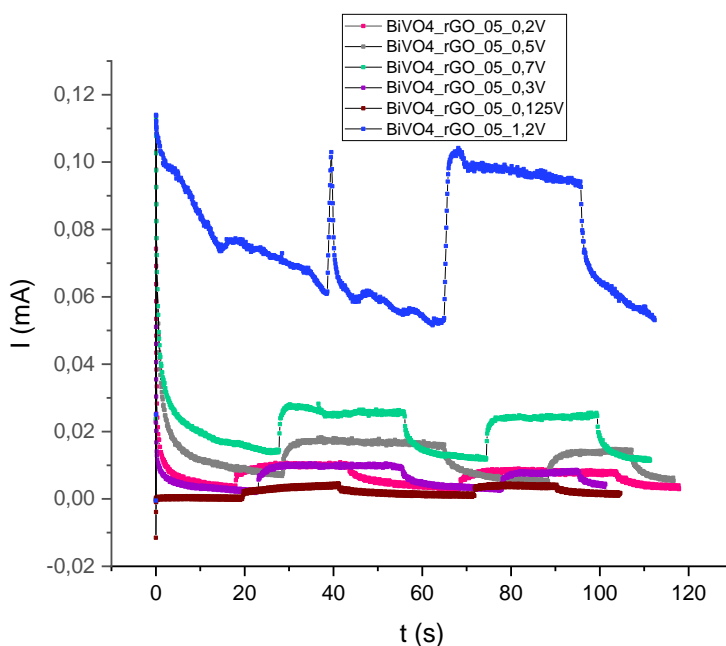
Tablica 1. Elektrode pripravljene prethodno opisanim postupkom

Naziv elektrode	Sloj na elektrodi
Elektroda 1	1 sloj rGO + 1 sloj BiVO ₄
Elektroda 2	1 sloj rGO + 2 sloj BiVO ₄
Elektroda 3	1 sloj rGO + 3 sloj BiVO ₄

4. Rezultati:

4.1. Određivanje najboljeg potencijala za fotoelektrokemijski procesa

Nakon što su elektrode pripremljene bilo je potrebno odrediti optimalni potencijal za provođenje fotoelektrokemijskog procesa pri čemu je korištena elektroda 2.

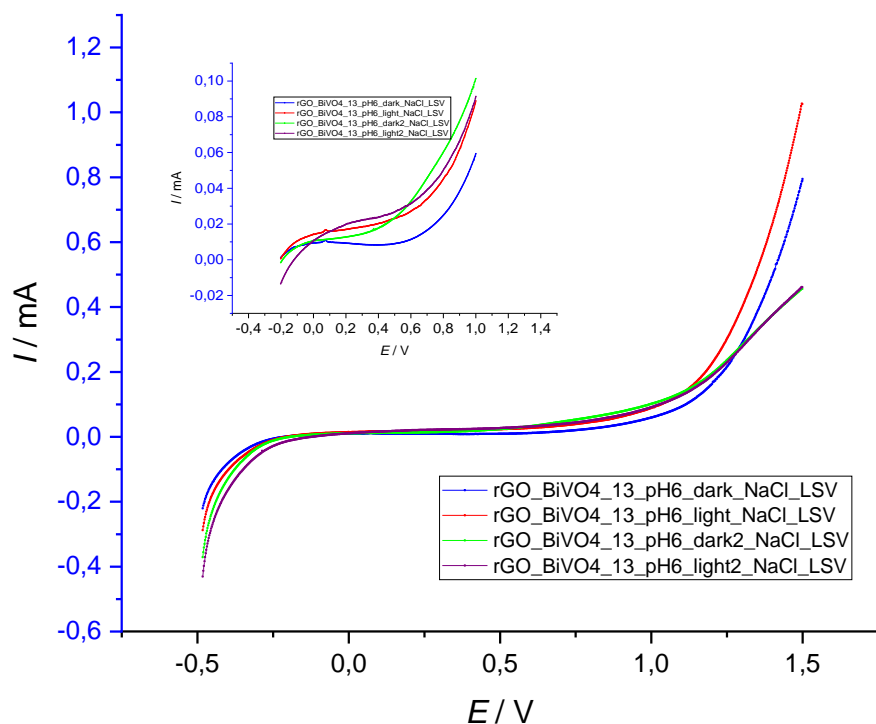


Slika 4.1. Određivanje potencijala za fotoelektrokemijski proces

Krivulje na grafičkom prikazu na **slici 4.1.** dobivene su polarizacijom elektrode kod različitih potencijala te primjenom isprekidanog osvjetljenja. Krivulje su dobivene ispitivanjem elektrode 2. Kod mjerenja pri različitim potencijalima struje će biti veće kako se potencijal povećava, a struja dodatno raste kada se elektroda izlaže svjetlu. Najbitnija stavka za daljnja mjerenja jest potencijal pri kojem će se mjerenje provoditi, a taj potencijal je zapravo onaj kod kojeg je najveći udio fotostruje.

4.2. Linearna voltametrij

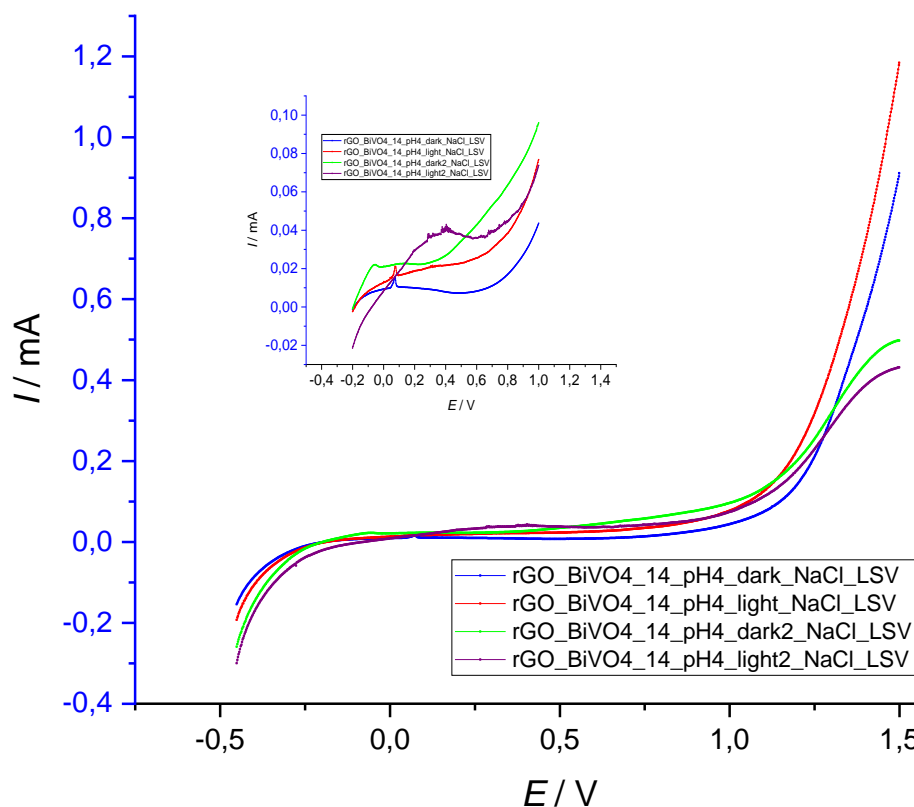
4.2.1. Elektroda 1



Slika 4.2. Voltamogram elektrode 1 zabilježen uz osvjetljenje i bez osvjetljenja u otopini NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti 6.

Na **slici 4.2.** prikazan je voltamogram koji daje ovisnost struje o potencijalu u otopini NaCl uz $\text{pH}=6$. Na umetnutoj slici koja prikazuje krivulje u području $-0,2 \text{ V}$ do $1,0 \text{ V}$ može se primijetiti da elektroda pod osvjetljenjem daje veće struje nego elektroda bez osvjetljenja, što nam govori da je dana elektroda fotoaktivna. Također se može vidjeti da su veće razlike struja dobivene prije provedbe fotoelektrokemijskog procesa nego nakon istog. U području potencijala od 0 V do $0,8 \text{ V}$ veće struje su zabilježene nakon provedbe fotoelektrokemijskog procesa, što je posebno izraženo za neosvjetljene elektrode

Na glavnom prikazu se zapaža da su struje nakon $0,8 \text{ V}$ veće prije provođenja fotoelektrokemijskog procesa nego nakon istog.

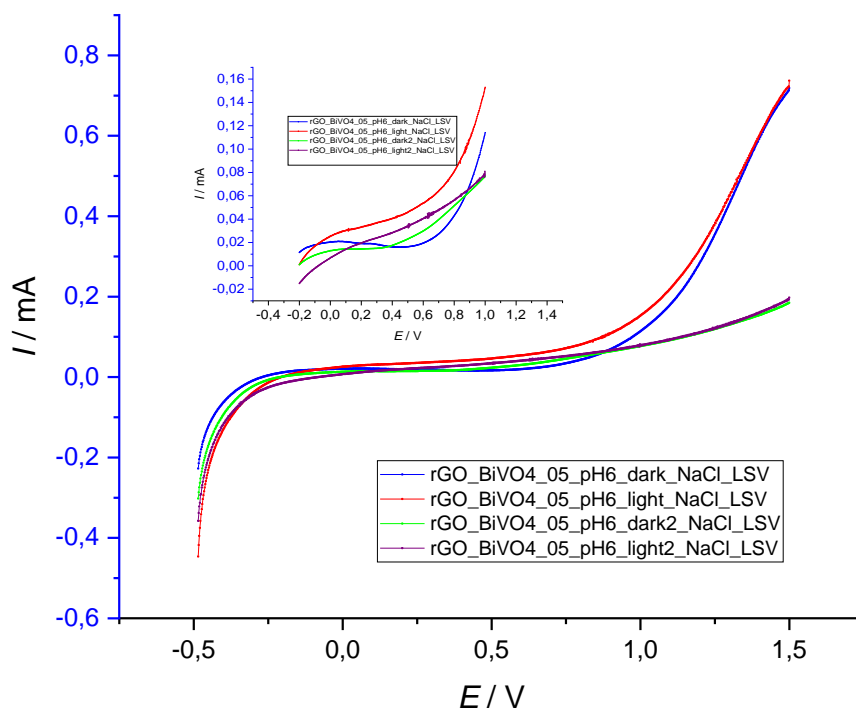


Slika 4.3. Voltamogram elektrode 1 zabilježen uz osvjetljenje i bez osvjetljenja u otopini NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti 4

Na **slici 4.3.** prikazan je voltamogram koji nam daje ovisnosti struje o potencijalu. Na umetnutoj slici se vidi da u rasponu potencijala od $-0,2 \text{ V}$ do $1,0 \text{ V}$ veće struje daje elektroda pod osvjetljenjem iz čega se može zaključiti da je elektroda fotoaktivna. Vidi se da prije fotoelektrokemijskog procesa postoji veća razlika između struja osvjetljene i neosvijetljene elektrode, a također elektroda pod osvjetljenjem pokazuje kontinuiran porast struje, dok je nakon fotoelektrokemijskog procesa formiran strujni vrh u području potencijala 0 V do $0,6 \text{ V}$. Nakon fotoelektrokemijskog procesa elektroda pod osvjetljenjem ima veću struju samo u intervalu $0,1\text{-}0,5 \text{ V}$ i razlika između tih struja manja je nego prije fotoelektrokemijskog procesa.

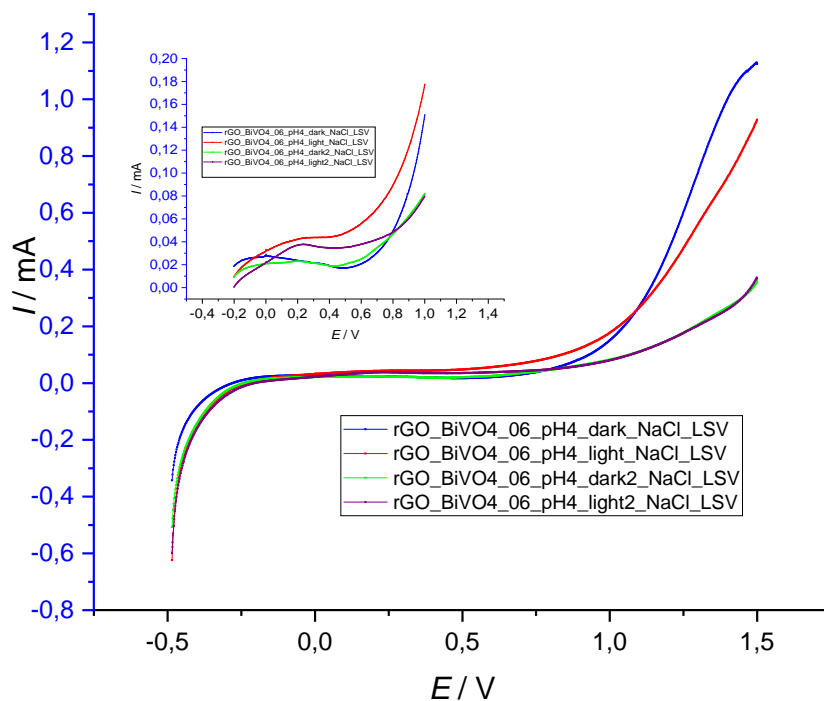
Na širokom području potencijala vidi se da nakon $0,8 \text{ V}$ dolazi do naglog porasta struje, što je izraženije kod elektroda prije fotoelektrokemijskog procesa. Odziv osvjetljene elektrode

4.2.2. Elektroda 2



Slika 4.4. Voltamogram elektrode 2 zabilježen uz osvjetljenje i bez osvjetljenja u otopini NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti 6

Na slici 4.4. prikazan je voltamogram koji prikazuje ovisnost jakosti struje o potencijalu u otopini NaCl $c=0,1 \text{ M}$ i pri $\text{pH}=6$. Na umetnutoj slici prikazano ponašanje dobiveno je u području potencijala od $-0,2 \text{ V}$ do 1 V . Za osvjetljenu elektrodu su dobivene veće struje što ukazuje da je elektroda fotoaktivna. Osim toga uočava se da je prije provođenja fotoelektrokemijskog procesa dobivene veće struje osvjetljene i neosvjetljene elektrode nego nakon fotoelektrokemijskog procesa. Prikaz odziva u širokom području potencijala ukazuje da struja značajnije raste od $0,8 \text{ V}$ prema većim vrijednostima potencijala. Razlika osvjetljene i neosvjetljene elektrode smanjuje se s porastom potencijala. Nakon fotoelektrokemijskog procesa manja je razlika kod osvjetljene i neosvjetljene elektrode, a isto tako struje značajnije padaju u području potencijala pozitivnijih od $0,8 \text{ V}$.

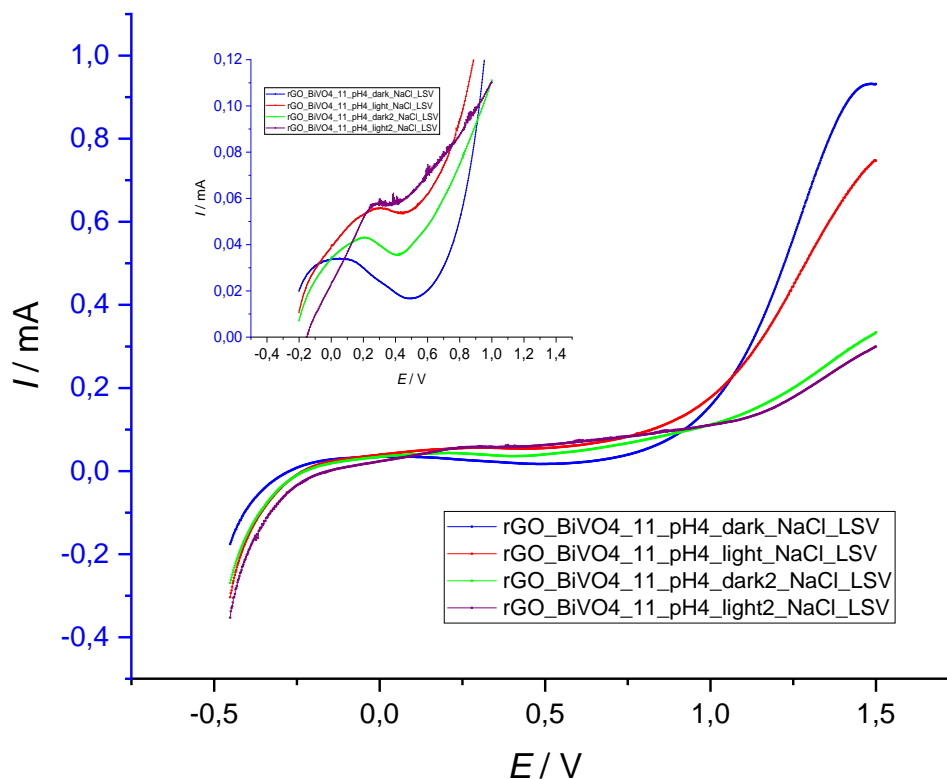


Slika 4.5. Voltamogram elektrode 2 zabilježen uz osvjetljenje i bez osvjetljenja u otopini NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti 4

Na **slici 4.5.** prikazuje se voltamogram u kojem je dana ovisnost struje o potencijalu u $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini NaCl pri $\text{pH} = 4$. Na umetnutoj slici u samom grafu dan je prikaz krivulja u granicama potencijala od $-0,2 \text{ V}$ do $1,0 \text{ V}$. U danom prikazu vidljivo je kako struje pri osvjetljenju imaju veće iznose što nam govori da je ispitivana elektroda fotoaktivna. Osim toga primjećuje se i veća razlika između osvjetljene i neosvijetljene krivulje prije fotoelektrokemijskog procesa.

Na povećanom prikazu voltamograma vidi se nagli porast struje na $0,6 \text{ V}$. Taj nagli porast struje razlikuje se prije i poslije fotoelektrokemijskog procesa, gdje je uočljivo kako su prije samog procesa puno veće struje nego nakon fotoelektrokemijskog procesa.

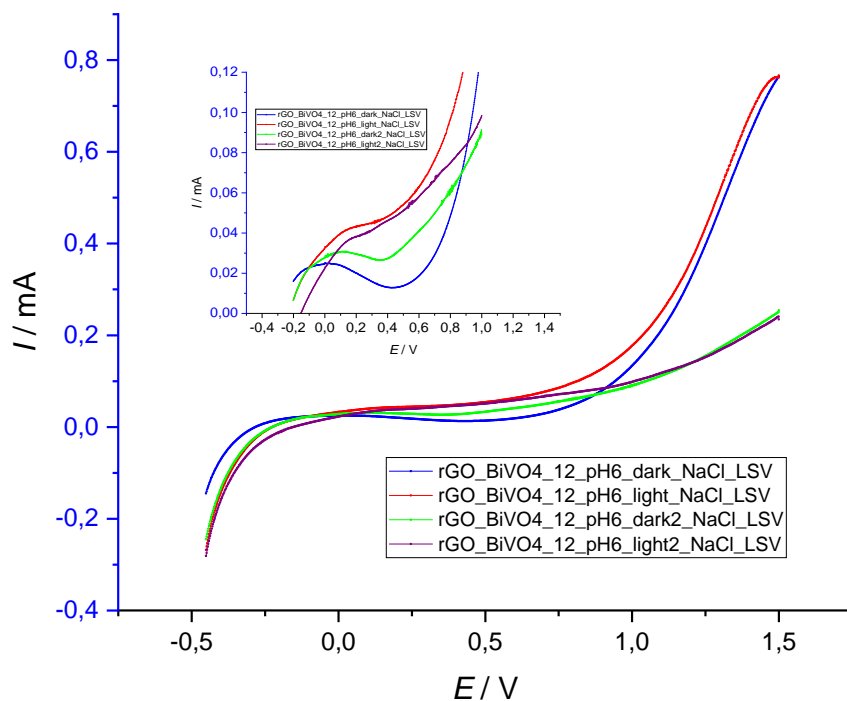
4.2.3. Elektroda 3



Slika 4.6. Voltamogram elektrode 3 zabilježen uz osvjetljenje i bez osvjetljenja u otopini NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti 4.

Na prikazanom voltamogramu na **slici 4.6.** dan je odnos struje o potencijalu u otopini NaCl pri pH vrijednosti 4. Na umetnutoj slici dan je odnos u intervalu od $-0,2 \text{ V}$ do $1,0 \text{ V}$ gdje se vidi da elektroda pod osvjetljenjem daje veće iznose struje nego bez osvjetljenja što znači da je elektroda fotoaktivna. Osim toga, vidljivo je i da su razlike između struja osvjetljene i „neosvjetljene elektrode veće prije provođenja fotoelektrokemijskog procesa. Struja kod ove elektrode veća je nakon fotoelektrokemijskog procesa nego prije istog.

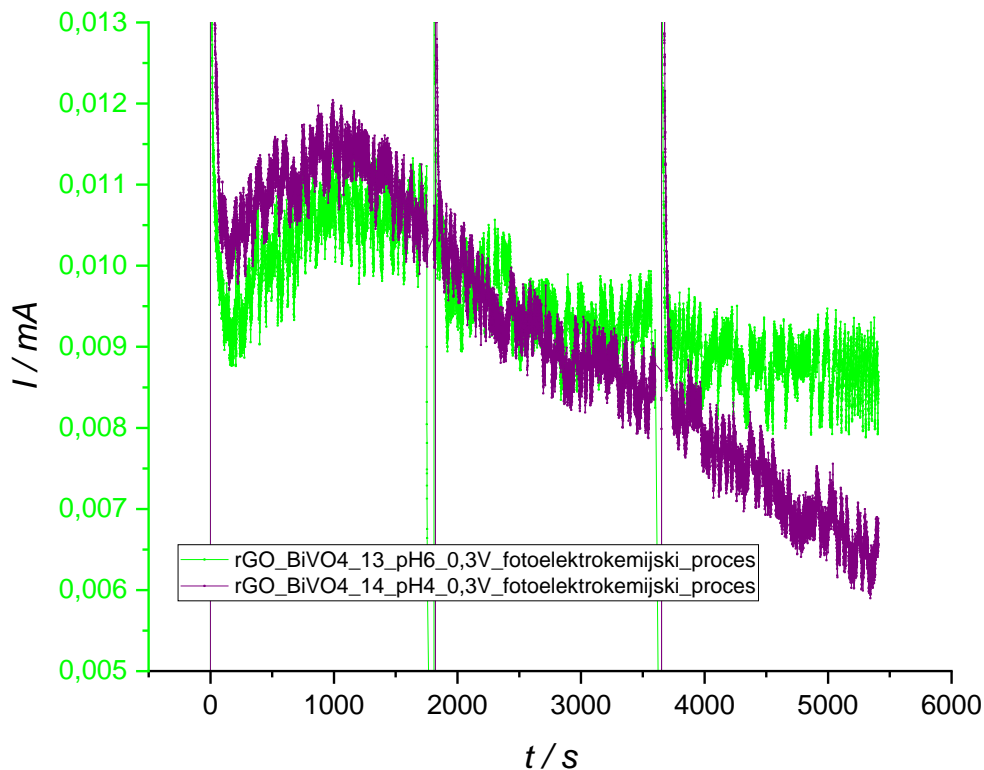
Na široko postavljenom intervalu potencijala vidi se da struje počinju naglo rasti nakon $0,6 \text{ V}$ te da su veće struje dobivene prije fotoelektrokemijskog procesa nego nakon njega.



Slika 4.7. Voltamogram elektrode 3 zabilježen uz osvjetljenje i bez osvjetljenja u otopini NaCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i pH vrijednosti 6.

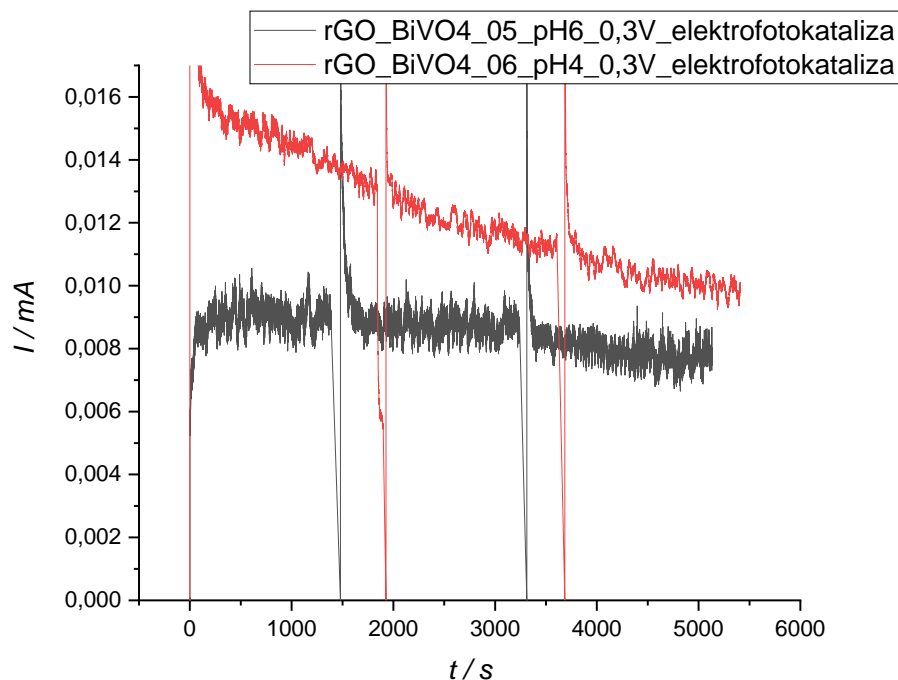
Na danom voltamogramu na **slici 4.7** prikazuje se odnos struje o potencijalu sa osvjetljenom i neosvijetljenom elektrodom u otopini NaCl uz $\text{pH} = 4$. Na umetnutoj slici dan je interval potencijala od $-0,2$ do $1,0 \text{ V}$. Na danoj slici vidi se da osvjetljena elektroda daje veće struje što znači da je dana elektroda fotoaktivna. Također se vidi veća razlika između struja prije provedbe fotoelektrokemijskog procesa nego nakon istog. Kod neosvijetljene elektrode struja je veća nakon fotoelektrokemijskog procesa dok je kod osvjetljene nešto niža nakon fotoelektrokemijskog procesa. U širokom spektru potencijala vidljiv je nagli rast struje nakon $0,5 \text{ V}$. Struje kod potencijala od 1 V znatno su niže nakon fotoelektrokemijskog procesa.

4.3. Fotoelektrokemijski proces



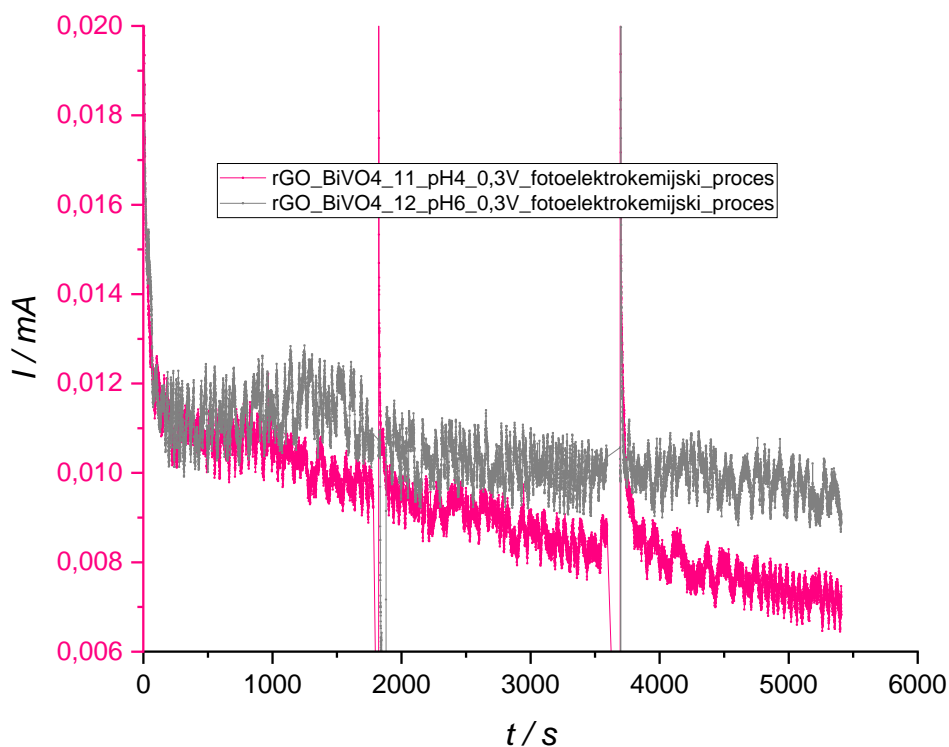
Slika 4.8. Grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za fotoelektrokemijski proces uz elektrodu 1

Na danom grafičkom prikazu vide se krivulje dobivene tijekom provođenja fotoelektrokemijskog procesa za elektrode s jednim slojem BiVO_4 pri pH 6 i pH 4. Na **slici 4.8** vidi se da je fotostruja stabilnija pri pH 6 nego na pH 4. U ovom prikazu struja raste prvih 1000 s, nakon čega dolazi do pada fotostruje i za pH=6 i za pH=4. Razlike u strujama relativno su male. Kod pH 6 struja raste od 0,009 mA do 0,0105 mA nakon čega dolazi do pada fotostruje na početnih 0,009 mA. Pri pH 4 također je vidljiv rast fotostruje od 0,0105 mA do 0,0115 mA, nakon čega dolazi do naglog pada struje do 0,0065 mA. Fotostruja pri pH=4 pada ispod fotostruje pri pH=6.



Slika 4.9. Grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu u fotoelektrokemijskom procesu za elektrodu 2

Na grafičkom prikazu **4.9.** vidljivi su odzivi fotostruja zabilježeni tijekom fotoelektrokemijskog procesa za elektrodu 2 na pH 6 i pH 4. Iz krivulja se može iščitati kako je fotostruja veća pri pH 4 i na početku mjerenja iznosi 0,015 mA, ali kako proces teče kroz vrijeme vidi se pad jakosti fotostruja do 0,011 mA što može biti posljedica bržeg trošenja fotokatalizatora kod nižih pH vrijednosti. Kod elektrode koja je korištena pri pH 6 početna fotostruja iznosi 0,009 mA, a s vremenom padne do 0,008 mA što pokazuje da je fotostruja manja pri pH 6, ali je istovremeno elektroda stabilnija pri ovoj pH što ukazuje da je fotokatalizator tijekom procesa bolje očuvan.



Slika 4.10. Grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za fotoelektrokemijski proces elektrode 3

Na **slici 4.10** je dan grafički prikaz ovisnosti struje o vremenu za fotoelektrokemijski proces elektroda s tri sloja BiVO_4 pri $\text{pH}=6$ i $\text{pH}=4$. Razlika fotostruja kod $\text{pH}=6$ i $\text{pH}=4$ nije velika, ali ponovno je vidljiv veći pad struje pri $\text{pH}=4$, što znači da se elektroda pri $\text{pH} 4$ brže troši. U ovom slučaju struje su na samom početku jednake. Fotostruja pri $\text{pH}=6$ bilježi lagani rast prvih 1000 s od 0,011 mA do 0,012 mA nakon čega dolazi do laganog pada do 0,010 mA. Kod fotostruje pri $\text{pH}=4$ nema rasta već struja odmah kreće padati i pada sa 0,011 mA do 0,007 mA. Kod elektrode s 3 sloja BiVO_4 fotostruje pri $\text{pH} 6$ su u cijelom vremenskom rasponu veće nego pri $\text{pH} 4$.

4.4. HPLC analiza

Tablica 4.1. Tablični prikaz podataka dobivenih na HPLC-u, koncentracije u $\mu\text{g ml}^{-1}$ te postotci degradacija za svaku elektrodu, opis pojedine elektrode dan je u **tablici 3.1**

elektroda 1		elektroda 2		elektroda 3	
NaCl, pH 6 LED + 0,3V	NaCl, pH 4 LED + 0,3V	NaCl, pH 6 LED + 0,3V	NaCl, pH 4 LED + 0,3V	NaCl, pH 4 LED + 0,3V	NaCl, pH 6 LED + 0,3V
1+1sloj	1+1sloj	2+1sloj	2+1sloj	3+1sloj	3+1sloj
22,14%	17,83%	12,25%	16,11%	15,40%	24,30%

U **tablici 4.1.** su dane koncentracije u $\mu\text{g ml}^{-1}$ te postotci degradacije amoksicilina. Koncentracije su se dobivale iz uzoraka od kojih su 2 uzimana prije samog procesa, 1 se uzima nakon pola sata mješanja otopine amoksicilina u mraku, po 1 uzorak nakon pola sata i sat vremena fotoelektrokemijskog procesa te 2 uzorka na kraju samog procesa. Iz tablice je vidljivo kako koncentracije kod elektrode 2 pri pH=4 i pH=6 jako odstupaju, što nam govori da je vjerojatno došlo do greške tokom postupka.

5. Rasprava

Farmaceutici su kemikalije koje se koriste zbog njihove specifične biološke aktivnosti, te su zbog toga često prisutni u svakodnevnom životu. Farmaceutici poboljšavaju moderan način života, a najviše pridonose zdravlju i visokom životnom standardu. U ranom razdoblju su se proizvodili bez većih ograničenja, međutim, unatoč tome što poboljšavaju zdravlje uočeno je da su izuzetno veliki onečišćivači okoliša i kao takvi mogu izazvati probleme sa zdravljem. [22] Ovim onečišćivačima najviše je izložena voda. Voda je osnova za održavanje zdravog života kao i ekonomske konstrukcije, zbog čega je izuzetno važno održavati ju čistom. Stoga je potrebno pronaći metode pomoću kojih možemo pročišćavati otpadne vode. [23]

Onečišćenja se u vodi mogu nalaziti u krutom, tekućem ili plinovitom stanju, a za svako onečišćenje potrebno je znati fizikalno-kemijska svojstva kako bi se odabrala prava metoda. Postoji više načina za obradu vodenih otopina, a neki od njih su spaljivanje (proces izgaranja organskih spojeva), kemijska precipitacija (uklanjanje metala), adsorpcija (uklanjanje zagađivača pomoću selektivnih adsorbensa – najpoznatiji aktivni ugljik). Osim danih metoda postoje i elektrolitički načini obrade vode, a u njih se ubrajaju elektrodijaliza (služi za uklanjanje iona iz otopine, ograničenje je što ne uklanja velike čestice i slabo ionizirane kontaminante) te elektrokoagulacija (služi za uklanjanje teških metala, organskih i anorganskih spojeva koji se teško uklanjaju iz vode). [24] Jedna od najistraživanijih metoda pročišćavanja jest fotokatalitička metoda. Fotokatalitička metoda temelji se na poluvodičkim nanokompozitima koji se pokreću apsorpcijom svjetlosti čija je energija jednaka ili veća od zabranjene zone poluvodiča. Ovaj proces dovodi do izlaženja elektrona iz valentne vrpce te ulaska u vodljivu čime dolazi do stvaranja parova elektron šupljina. Fotoizbijanje elektrona ostavlja šupljinu u valentnoj vrpci koja je u mogućnosti oksidirati vodu stvarajući hidroksilni radikal OH^* , a taj radikal je jako oksidacijsko sredstvo koje dovodi do degradacije organskih zagađivača. Zagađivači se također mogu direktno oksidirati s nastalim šupljinama, ovisno o njihovoj oksidacijskoj prirodi. Elektroni iz vodljive vrpce mogu reducirati H^+ ione ili stvoriti superoksidni anion radikal O_2^{*-} ili hidroperoksidni radikal $^*\text{OOH}$ koji također mogu sudjelovati u razgradnji organskih onečišćenja. Glavni nedostatak fotokatalitičkog procesa je nestabilnost fotogeneriranih vrsta koje se mogu rekombinirati pomoću raznih procesa te izgubiti apsorbiranu energiju u obliku topline i samim time dovesti do niske fotokatalitičke učinkovitosti. Stoga se pokušava na različite načine poboljšati fotokatalizatore na način da se

dopiraju heteroatomima, plemenitim metalima, upotrebom kompozita poluvodiča te stvaranjem nanokompozita s ugljičnom bazom kao što je grafen. [25]

Unatoč pokušajima pronalaženja idealnog fotokatalizatora i dalje je jedan od najboljih fotokatalitičkih materijala titanijev (IV) oksid koji se aktivira uz prisustvo UV zračenja. Problem ovoga poluvodiča je uski adsorpcijski spektar valnih duljina kao i veliki investicijski i operativni troškovi procesa. [26] Osim TiO_2 kao fotokatalizatori su se koristili i ZnO , ZrO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 te BiVO_4 koji je proučavan u ovom radu.

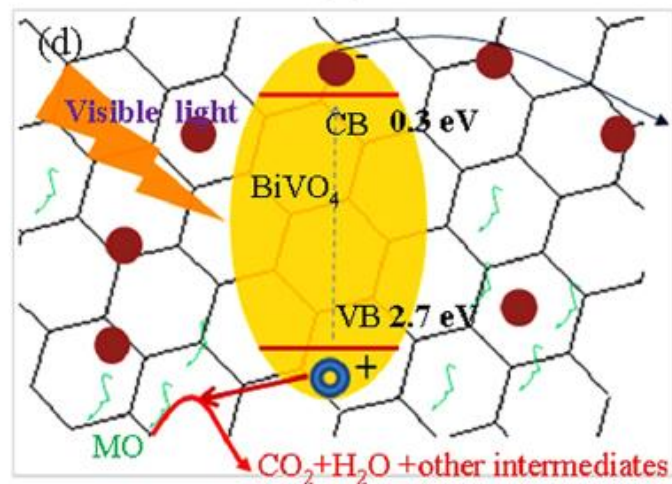
Nanokompoziti fotokatalizatora i reduciranog grafenovog oksida posebno privlače pozornost kod fotokatalitičkih procesa jer posjeduju nekoliko izvanrednih svojstava koji im daju prednost nad ostalim materijalima, a te prednosti su:

- Velika specifična površina fotoaktivnog materijala s velikim brojem aktivnih mjesta za ubrzavanje fotokatalitičkih reakcija u usporedbi s praškastim oblikom fotokatalizatora.
- π -konjugirane strukture koje dovode do brzog transfera elektrona u vodljivu vrpcu te stvaranja elektron-šupljina parova na fotokatalitičkoj površini
- Izvrsna potporna matrica za metale, metalne oksidne poluvodiče i ostale nanomaterijale koja stvara dobar kontakt između različitih materijala.

Od svog otkrića 2004. grafen privlači veliku pažnju zbog odličnih električnih, termalnih, optičkih i mehaničkih svojstava. Grafen se sastoji od sp^2 hibridiziranih ugljikovih atoma koji tvore 2D strukturu saća. π -konjugirana struktura u grafenu pruža ultrabrze transfere elektrona ($200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), jako veliku specifičnu površinu ($2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) i visoku termalnu kondukciju ($5000 \text{ W w}^{-1} \text{ K}^{-1}$). Također, grafen ima veliku prozirnost, visoki stupanj elastičnosti ($\approx 1 \text{ TPa}$), visoku mehaničku jakost ($\approx 1060 \text{ GPa}$) i optičku prenosivost ($\approx 97.7\%$). Ove superiorne mogućnosti grafena postavljaju ga za kandidata za mnoge tehnološke primjene kao što su optička elektronika, fotosenzori i fotokataliza. Pošto je grafen materijal bez zabranjene zone i podložan oksidativnim reakcijama često ga se kombinira s drugim poluvodičima i metalnim nanostrukturama da bi se stvorio kompozit za različite primjene gdje spada i fotokataliza. Zbog odličnih električnih, termalnih, optičkih i mehaničkih svojstava grafen pomaže u poboljšanju fotokatalize kao odličan elektron-akceptor i transporter elektrona kroz nanokompozit. Također povećava adsorpciju zagađivača i time poboljšava njihovu degradaciju. Razvijeno je nekoliko metoda za proizvodnju grafena i nanokompozita na bazi grafena. Jedna od metoda

sinteze grafena je Hummerova metoda koja uključuje oksidaciju grafita u formu grafenova oksida (GO). GO sadrži karboksilnu, epoksidnu i hidroksilnu grupu koje su kovalentno vezane na grafenov list. Te grupe dovode do nedostatka električne vodljivosti i ograničava primjenu GO u mnogim područjima. Međutim, prisutnost polarnih funkcionalnih skupina čini ga hidrofilnim što mu omogućuje dobro raspršenje u mnogim otapalima među kojima je voda. Tako je i u ovom radu sloj grafena na FTO stakalcu formiran iz vodene otopine GO. Redukcijom grafenova oksida u različitim redukcijskim uvjetima formira se reducirani grafenov oksid (rGO) kod kojeg je električna vodljivost djelomično regenerirana.[25]

Fotokataliza je proces katalize u kojem dolazi do ubrzavanja neke kemijske reakcije u prisutnosti svjetla. Kod fotoelektrokemijskog procesa se primjenom napona smanjuje rekombinacija elektrona i šupljina koji su formirani u poluvodiču uslijed apsorpcije svjetla. Stoga se očekuje da će fotoelektrokemijski proces biti djelotvorniji u odnosu na fotokatalitički.

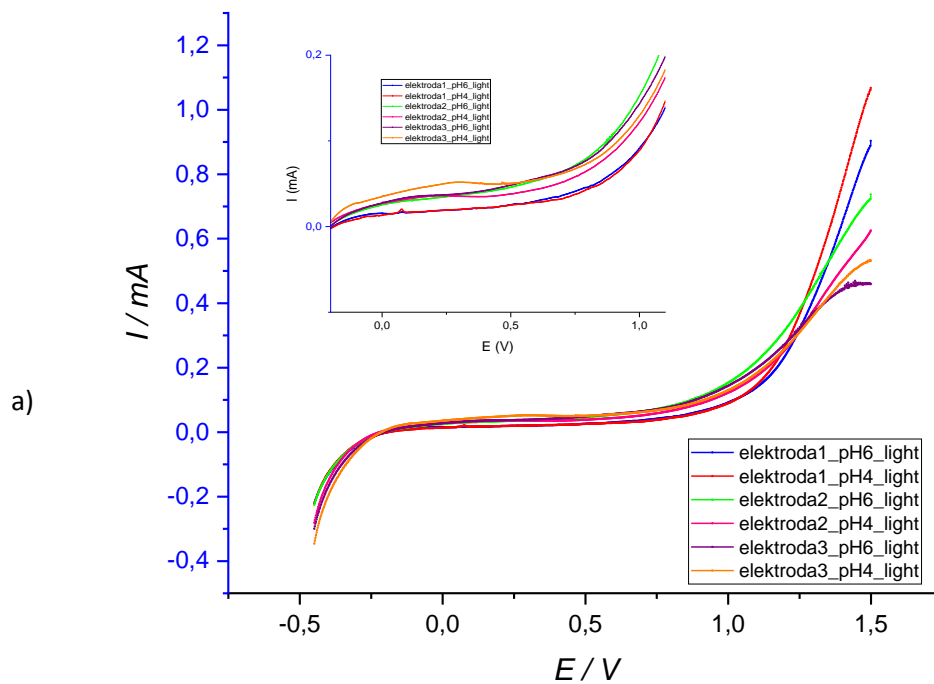


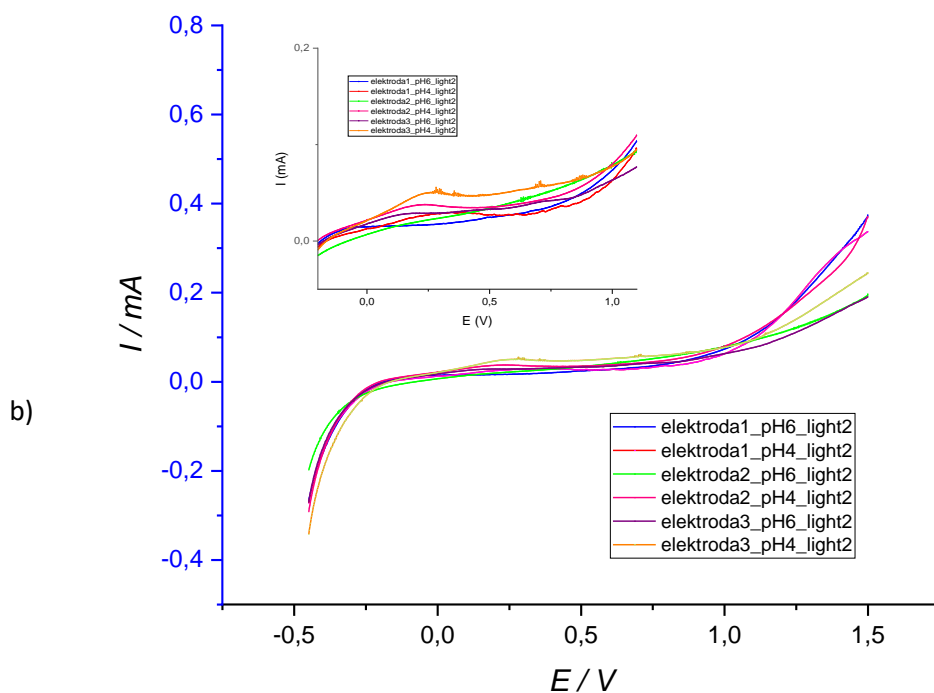
Slika 5.1. Shematski dijagram osvijetljene površine rGO₂-BiVO₄ u procesu razgradnje metil oranž bojila [28]

U prethodnom radu je pokazano da rGO-BiVO₄ kompozit pokazuje veću djelotvornost razgradnje amoksicilina u odnosu na čisti BiVO₄ [29] što je posljedica prelaska elektrona na rGO čime je smanjena rekombinacija parova elektron-šupljina (slika 5.1). Na taj način je poboljšana fotoelektrokemijska djelotvornost. Stoga je cilj ovog rada bio ispitati fotokatalitičko djelovanje rGO-BiVO₄ dvoslojnog kompozita u fotoelektrokemijskom procesu te odrediti optimalni sastav elektrode tj. odnos između količine BiVO₄ i rGO. Zbog toga su na

FTO elektrodi priređeni fotoaktivni slojevi s različitim količinama BiVO_4 . Pri tome su jedan, dva ili tri sloja BiVO_4 nanosena na FTO stakalce metodom rotacijskog oblaganja. Prije nego se pristupilo nanošenju BiVO_4 na FTO stakalce je nanosena ista količina rGO kod svih elektroda. rGO je nanosen elektrokemijskim putem.

Provedeno je ispitivanje svih priređenih elektroda metodom linearne polarizacije prije i nakon provedbe fotoelektrokemijskog procesa.



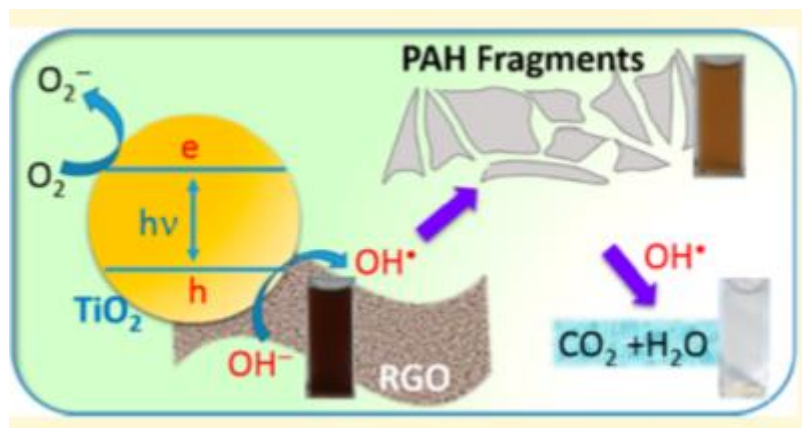


Slika 5.2. Voltamogrami osvijetljenih elektroda **a)** prije i **b)** nakon fotoelektrokemijskog procesa

Na **slikama 4.2.-4.7.** uočava se da su sve elektrode fotoaktivne jer su struje osvijetljene elektrode veće u odnosu na struje neosvijetljene elektrode. Fotoaktivnost se uočava u području potencijala od -0,1 V do 1,0 V, a fotostruja se nakon provedbe fotoelektrokemijskog procesa smanjuje što znači da je došlo do smanjenja aktivnosti fotokatalitičkog materijala. Na **slici 5.2.** se zapaža da struje rastu kako raste broj lojeva deponiranog BiVO_4 .

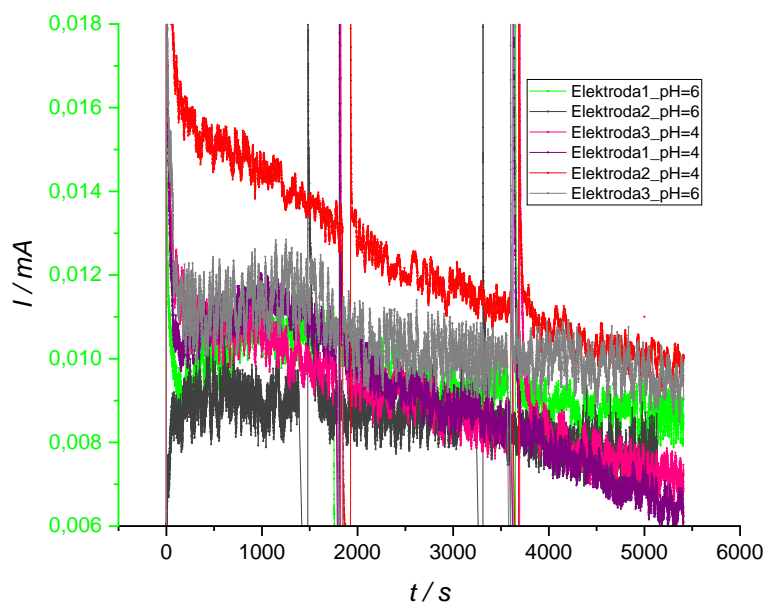
Iz odziva dobivenih metodom linearne polarizacije uočava se također da se nakon provedbe fotokatalitičkog procesa smanjuju struje zabilježene iznad 0,8 V. Ove struje nisu zabilježene kod čistog BiVO_4 [29] pa su one najvjerojatnije posljedica oksidacije rGO iz čega proizlazi da se rGO ireverzibilno oksidira tijekom fotoelektrokemijskog procesa. Porast struja neosvijetljene elektrode u području 0 V – 0,8 V također može kazati da su tijekom fotoelektrokemijskog procesa nastali produkti oksidacije rGO [30]. Osim toga ove struje mogu biti posljedica adsorpcije farmaceutika na površinu elektrode pri čemu bi dobiveni rast struje odgovarao redoks reakciji farmaceutika prisutnih na elektrodi. S obzirom da je fotoelektrokemijski proces

proveden uz polarizaciju kod 0,3 V ne očekuje se elektrokemijska oksidacija rGO. [31] Međutim s obzirom da se u fotokatalitičkom procesu formiraju HO^* radikali moguća je oksidacija rGO u prisustvu radikala. P. Kamat i suradnici [32] su pokazali da se rGO razgrađuje u prisustvu TiO_2 i UV zračenja što je u suglasnosti sa zaključkom iz ovog rada. Sa slike 5.2 se uočava da su najveće struje iznad 0,8 V zabilježene kod jednoslojnog BiVO_4 kod kojeg je očito najveća površina sloja rGO izložena elektrolitu u kojem nastaju radikali koji ulaze u reakciju s rGO. Naime, P. Kamat i suradnici [32] su pokazali da će jedino radikali reagirati s rGO te da se direktna reakcija šupljina i rGO ne odvija. Bilo bi za očekivati da će uz veću količinu BiVO_4 biti formirano više radikala pa će i razgradnja rGO biti veća, međutim to očito nije slučaj u ovom istraživanju. Radikali koji nastanu na većoj udaljenosti od rGO neće reagirati s njime već isključivo s nečistoćama u otopini.



Slika 5.3. Razgradnja rGO u prisustvu TiO_2 i UV zračenja [32]

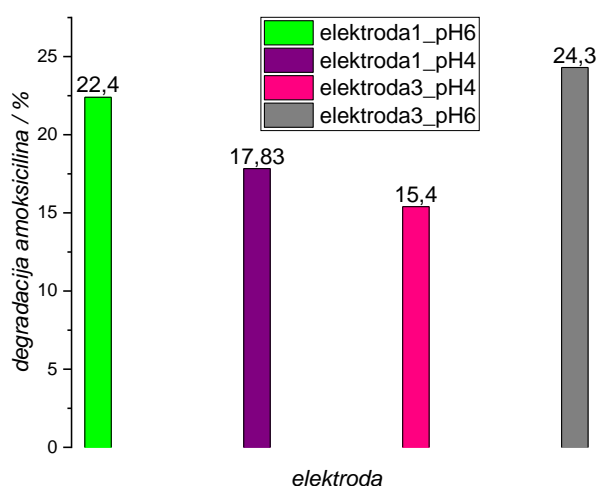
Prije nego što se pristupilo procesu razgradnje farmaceutika fotoelektrokemijskim procesom određen je optimalan potencijal razgradnje (slika 4.1.). Kao optimalan potencijal uzeta je vrijednost 0,3 V jer je struja zabilježena na svjetlu veća u odnosu na struju zabilježenu u mraku što ukazuje da je veći dio struje zabilježen na svjetlu fotostruja. Kod 0,6 V i 1,2 V izražene su struje u mraku koje su posljedica odvijanja elektrokemijske reakcije tako da pri ovim potencijalima proces nije isključivo fotoelektrokemijski. Kod 0,3 V struja u mraku je $2,7 \mu\text{A}$, a na svjetlu $11 \mu\text{A}$ dok je kod 1,2 V struja u mraku $7,3 \mu\text{A}$, a na svjetlu $16,4 \mu\text{A}$. Iz navedenih rezultata vidljivo je da je kod 0,3 V znatno veći udio fotostruje u ukupnoj struji. Osim toga veći potencijali zahtijevaju veću potrošnju energije pa je stoga odabrana manja vrijednost potencijala.



Slika 5.4. Grafički prikaz svih fotostruja dobivenih tokom fotoelektrokemijskih procesa

Usporedba struje u vremenu zabilježene tijekom fotoelektrokemijskog procesa (**slike 4.8.-4.10., slika 5.4.**) ukazuju da se vrijednost struje značajnije mijenja s vremenom kod pH=4 što može ukazati da kod ovog pH s vremenom dolazi do smanjenja aktivnosti BiVO_4 . Veća struja zabilježena za dva sloja kod pH=4, a za jedan i tri sloja kod pH=6. Taj rezultat je u suglasnosti s rezultatima dobivenih HPLC analizom otopine prije i nakon fotoelektrokemijskog procesa (**Tablica 4.1.**). Kod elektrode 2 veći postotak amoksicilina je uklonjen pri pH = 4, dok je kod elektrode 1 i elektrode 3 veći postotak uklonjen kod pH = 6.

U slučaju dva sloja BiVO_4 dobivena je najlošija razgradnja amoksicilina, kod pH=4 uklonjeno je 16,11% amoksicilina dok je kod pH=6 uklonjeno 11,28%. Za ostale dvije elektrode dobiveno je suprotno ponašanje. Kod jednog i tri sloja BiVO_4 uz pH=4 stupanj razgradnje 17,83% i 15,40%, a uz pH=6 stupanj razgradnje je 22,14% i 24,13%.



Slika 5.5. Grafički prikaz degradacije amoksicilina za elektrode 1 i 3 nakon fotoelektrokemiskog procesa

Nije u potpunosti jasno zašto rezultati za dva sloja odstupaju od ostalih rezultata. Jedno od objašnjenja je da je došlo do pogreške pri provedbi eksperimenta kod elektrode 2 i pH=6. U slučaju da je doista došlo do pogreške moglo bi se zaključiti da djelotvornost razgradnje ne ovisi značajno o debljini BiVO_4 sloja te da je razgradnja povoljnija kod pH=6 u odnosu na pH=4. Bolja djelotvornost kod pH=6 može se objasniti strukturom molekule amoksicilina. Ovaj farmaceutik ima tri funkcionalne skupine čiji naboj ovisi o pH, a to su $-\text{COOH}$ ($\text{pK}_a=3,99$), $-\text{NH}_2$ ($\text{pK}_a=6,71$) i $-\text{OH}$ ($\text{pK}_a=9,41$). U otopini pH vrijednosti 4 karboksilna skupina će djelomično biti disocirana i sadržavat će negativan naboj. BiVO_4 ima vrijednost točke nultog naboja (PZC) 3 pa će kod pH=4 njegova površina biti negativno nabijena. Stoga u ovoj otopini neće biti izražena adsorpcija amoksicilina na površinu katalizatora te će njegova djelotvornost biti lošija. U otopini farmaceutika kod pH=6 karboksilna skupina neće imati negativan naboj pa će adsorpcija biti više izražena te će se postići bolja razgradnja farmaceutika. Osim pK_a vrijednosti i PZC na brzinu razgradnje utječe veća količina radikala koja će nastati kod veće vrijednosti pH [33].

6. Zaključak

U ovom radu cilj je bio pratiti degradaciju amoksisilina pomoću fotoelektrokemijskog procesa u kojem je fotokatalizator bio nanokompozit rGO-BiVO₄. Testiranje elektrode provedeno je pomoću linearne voltametrije gdje je dokazano da su uspješno priređene fotoelektrode. Iz rezultata ove metode također proizlazi kako pH nema značajan utjecaj na struju, ali je vidljiv utjecaj broja slojeva BiVO₄. Iznad potencijala 0,8 V uočava se nagli porast struje koji je značajno manji nakon fotoelektrokemijskog procesa. Razlog porasta struje je najvjerojatnije elektrokemijska oksidacija rGO. Aktivnost rGO se smanjuje nakon fotoelektrokemijskog procesa jer tijekom pobuđivanja poluvodiča u otopini dolazi do stvaranja radikala koji oksidiraju rGO i smanjuju njegovu aktivnost. Pomoću kronoamperometrije pratila se ovisnost struje o vremenu tijekom razgradnje amoksisilina fotoelektrokemijskim procesom. Značajniji pad struje zabilježen je pri pH = 4, dok je na pH = 6 struja stabilna. Usporedbom odziva elektroda s različitim brojem slojeva BiVO₄ utvrđeno je da je najveća struja dobivena na elektrodi 3, dok su na elektrodama 1 i 2 dobivene podjednake struje. Izuzetak je elektroda 2 pri pH = 4 pa je zaključeno da je kod ove elektrode došlo do pogreške. Iz ovisnosti struje o vremenu moguće je pratiti stabilnost elektrode pa se tako zapaža da struja u vremenu pri pH = 6 lagano pada, dok na pH = 4 pada znatno brže, što ukazuje da je elektroda nestabilnija na toj pH vrijednosti. Prije i nakon fotoelektrokemijskog procesa provedena je HPLC analiza. Pokazano je da do veće razgradnje dolazi, kod elektroda 1 i 3, pri pH = 6 dok je na elektrodi 2 bolja razgradnja pri pH=4. Iz rezultata fotoelektrokemijske razgradnje također je vidljivo kako na stupanj degradacije puno više utječe pH vrijednost nego broj slojeva BiVO₄.

7. Popis simbola i kratica

A / m^2 – površina

A_c - elektron akceptor

a_{OKS} – aktivitet oksidiranog elementa

a_{RED} – aktivitet reduciranog elementa

C_0^* - inicijalna koncentracija

c_{OKS} – koncentracija oksidiranog elementa

c_{RED} – koncentracija reduciranog elementa

D – elektron donor

D_0 – koeficijent difuzije

e^- - elektron

E / V – potencijal elektrode

E^0 / V – standardni elektrodni potencijal

e^-_{CB} – pobuđeni elektron

F – Faradeyeva konstanta 96500 C mol^{-1}

h – Planckova konstanta $6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$

h^+_{vb} – nastala šupljina

I / A – jakost struje

n – broj izmijenjenih elektrona

O – oksidirani oblik

p^+ - proton

R – opća plinska konstanta $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

R – reducirani oblik (redoks reakcija)

T / K – Termodinamička temperatura

t / s – vrijeme

U / V – napon / potencijal

ν / s^{-1} – frekvencija

CA – kronoamperometrija

FTO – stakalce kositrova(IV)oksida dopiranog fluorom

LED – svjetleća dioda

LSV – linearna voltometrija

rGO – reducirani grafenov oksid

8. Literatura

- [1] Alloway, B., Ayres, D. C., Chemical Principles of Environmental Pollution, Second Edition, CRC press, London 1997., Preface
- [2] [https://www.sbsc.in/pdf/resources/1587639123_Unit_5_English\(1\).pdf](https://www.sbsc.in/pdf/resources/1587639123_Unit_5_English(1).pdf) (pristup 1. srpnja 2022.)
- [3] Wilkinson, J. L., Boxal, A. B. A, Kolpin, D. W., Pharmaceutical pollution of the world's rivers, PNAS, 119 no.8 (2022), e2113947119
- [4] <https://www.britannica.com/technology/pharmaceutical-industry#ref260283> (pristup 1. srpnja 2022.)
- [5] <https://www.hallandpartners.com/us/thinking/sustain/why-is-big-pharma-still-overlooking-its-colossal-negative-impact-on-climate-change/> (pristup 2. srpnja 2022.)
- [6] <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK482250/> (pristup 2. srpnja 2022.)
- [7] elizade-Velazquez, A., Gomez-Olivan, L. M., Galar-Martinez, M., *et. al.*, Amoxicillin in the Aquatic Environment, Its fate and Environmental Risk, u: Iarramendy, M. L., Soloneski, S., Environmental Health Risk – Hazardous Factors to Living Species, InTechOpen, 2016, 248-267
- [8] elektrokemija prezentacija predavanje 3
- [9] Nguyen, T. D., Nanda, S., Nguyen, V. H., BiVO₄ photocatalysis design and applications to oxygen production and degradation of organic compounds: a review, Environmental chemistry letters 18 no 6 (2020) 1779-1801
- [10] Mondal, A., Prabhakaran, A., Gupta, S., Subramanian, V. R., Boosting Photocatalytic Activity Using Reduced Graphene Oxide (RGO)/ Semiconductor Nanocomposites: Issues and Future Scope, ACS Omega 6 (2021) 8734 – 8743
- [11] Wang, Y., Wang, W., Mao, H., *et. al.*, Electrostatic Self-Assembly of BiVO₄-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Activities, ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 15 (2014), 12698 – 12706
- [12] <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles> (pristup 5. srpnja 2022.)

- [13] Alen Lutvica, Diplomski rad, FKIT, Zagreb, 2015.
- [14] <https://pineresearch.com/shop/kb/software/methods-and-techniques/potentiostatic-methods/chronoamperometry-ca/> (pristup 6. srpnja 2022.)
- [15] <https://microbenotes.com/high-performance-liquid-chromatography-hplc/> (pristup 7. srpnja 2022.)
- [16] Douša, M., Hosmanova, R., Rapid determination of amoxicillin in premixes by HPLC, Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 27, 2 (2005) 373-377
- [17] <https://sciencing.com/disadvantages-advantages-hplc-5911530.html> (pristup 7. srpnja 2022.)
- [18] Chen, X.-K., Shi, H.-Y., Kou, C., et al, A Suitable Therapeutic Drug Monitoring Method for Amoxicillin in Plasma by High Performance Liquid Chromatography-UV (HPLC-UV) in Neonates, LCGC North America 40, (2022) 130-135
- [19] Rakshit, A., Solanki, M. S., Surbhi, B., Suresh C., A., Chapter 6 – Photocatalysis, Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment, Emerging Green Chemical Technology, 2018, 135-137
- [20] <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471238961.1608152019051816.a01.pub3> (Pristup 8. srpnja 2022.)
- [21] Tomašić, V., Jović, F., Hetrogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka, Kem. Ind. 60 (2011) 387-403
- [22] Kümmerer, K., pharmaceuticals in the Environment, Annual Review of Environment and Resources 35 (2010) 57-75
- [23] He, Z., Cheng, X., Kyzas, G. Z., Fe, J., Pharmaceuticals pollution of aquaculture and its management in China, Journal of Molecular Liquids, 223 (2016) 781-789
- [24] Tušek, D., Cetina, I., Procesi fizikalne i kemijske obrade voda i njihova primjena u oružanim snagama, Strategos, 3 (2019) 59-97
- [25] Zrinčević, S., Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, Hrvatske vode, 24 (2016) 119-136

- [26] Kumar, S., Kumar, A., Bahuguna, A., Sharma, V., Krishnan, V., Two-dimensional carbon-based nanocomposites for photocatalytic energy generation and environmental remediation applications, *Beilstein J. Nanotechnol*, 8 (2017) 1571-1600
- [27] Radetić, E., Radetić, L., Melnjak, I., Grčić, I., Fotokatalitička oksidacija tragova herbicida u zraku, *Inženjerstvo okoliša*, 5 (2018) 17-25
- [28] Fang, D., Li, X., Liu, H. *et al.* BiVO₄-rGO with a novel structure on steel fabric used as high-performance photocatalysts. *Sci Rep* 7 (2017) 7979
- [29] KIV vježbe
- [30] Yuan, B., Xing, W., Hu, Y., *et. al.* Boron/phosphorus doping for retarding the oxidation of reduced graphene oxide, *Carbon*, 101 (2016) 152-158
- [31] Denis Sačar, Doktorski rad, Fkit, Zagreb, 2018
- [32] Radich, E. J., Krenselewski, A. L., Zhu, J., Kamat, P.V., Is Graphene a Stable Platform for Photocatalysis? Mineralization of Reduced Graphene Oxide With UV-Irritated TiO₂ Nanoparticles, *Chem. Mater.*, 26 (2014) 4662-4668
- [33] Pingmuang, K., Chen, J., Kangwansupamonkon, W., *et. al.*, Composite Photocatalysis Containing BiVO₄ fo degradation of Cationic Dyes, *Scientific reports* 7, (2017) 8929

9. Životopis

Ivan Marković [REDACTED] Osnovnu školu završava u Ličkom Osiku 2014 te iste godine upisuje Opću Gimnaziju gospić. Srednju školu završava 2018. godine kada upisuje smjer primijenjena kemija na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije na Sveučilištu u Zagrebu. Stručnu praksu je odradio na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, u laboratoriju za fiziku mora i vodenih sustava na zavodu za istraživanje mora i okoliša. Sudjelovao je na 11th ISE Satellite Student Regional Symposium on Electrochemistry kao koautor na radu Application of the electroanalytical methods for characterization of reduced sulfur species (HS^- , S^0 , S_x^{2-} , RSH , $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) in natural waters. Od stranih jezika govori engleski jezik.