



University of Zagreb
FACULTY OF CHEMICAL ENGINEERING AND TECHNOLOGY

Marin Popović

**MODIFICATION OF BISMUTH VANADATE BY
TRANSITION METALS FOR IMPROVED
DEGRADATION OF PHARMACEUTICALS UNDER
SOLAR RADIATION**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2026



Sveučilište u Zagrebu
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJSTVA I TEHNOLOGIJE

Marin Popović

**MODIFIKACIJA BIZMUTOVA VANADATA
PRIJELAZNIM METALIMA ZA POBOLJŠANU
RAZGRADNJU FARMACEUTIKA POD SUNČEVIM
ZRAČENJEM**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2026

EXTENDED ABSTRACT

The development of science and technology has contributed to an increase in the quality of life and life expectancy throughout the world. Scientific research has proven the harmfulness of certain compounds that were widely used. The structure of compounds used in industrial production and medicines is becoming more and more complex. Such phenomena create problems when removing them from the environment, soil and water. Wastewater treatment plants, which, using certain technologies, purify catchment water and wastewater from households and industry to the level where they can be discharged into the environment, or put into the drinking water supply system. These plants use technologies designed to remove heavy metals, nitrogen and phosphorus compounds, biodegradable carbon and disinfect water. Today, new pollutants (pesticides, pharmaceuticals and their metabolites, personal care products, dyes and other substances) enter the plants in increasing concentrations, which they cannot completely remove from the water. These pollutants remain in a lower concentration in the treated water or lag behind in the technological process, whereby the plants become sources of pollution. In drinking water treatment, this is less of a problem due to multiple treatment cycles, in which the concentration of pollutants is gradually reduced. A bigger problem is in water that has been treated as water intended for release into the environment, which released into the environment, in the case of antibiotics, contributes to the appearance of pseudo-persistence of antibiotics in the environment and an increase in the resistance of bacterial strains to antibiotics. Other pollutants affect the destruction of the natural biota of the environment. The removal of such compounds is demanding and expensive (use of membrane technologies). Advanced oxidation processes appear as their alternative.

Advanced oxidation processes are a group of processes based on obtaining radicals (most often hydroxyl radicals), which are extremely reactive and in non-selective reactions could oxidize pollutants to final mineralization, i.e. to the formation of CO₂ and H₂O and inorganic ions. By applying it in the tertiary treatment of drinking and waste water, they offer a possible solution for the removal of pollutants that were not removed in the previous steps. Certain advanced oxidation processes can be used in the primary treatment of water for the purpose of disinfection. Theoretically, a large number of transformation products are formed from one pollutant that lead to complete mineralization. Advanced oxidation processes have one major drawback, which is the

formation of transformation products that may retain the activity of the starting molecules or may even be more toxic and resistant to further radical decomposition. This is why monitoring of ecotoxicological parameters is necessary when using advanced oxidation processes. Photocatalysis is one of the advanced oxidation processes.

Photocatalysis is the acceleration of a chemical reaction by the indirect action of light energy in the presence of a photocatalyst that absorbs radiation. Photocatalysts are semiconductors that absorb light and serve as catalysts for chemical reactions. Considering the phases in which the reactants are found, there are two types of photocatalysis: homogeneous and heterogeneous photocatalysis. Homogeneous photocatalysis is one in which the semiconductor and the reactant are in the same phase (gaseous, solid or liquid). In heterogeneous photocatalysis, the semiconductor and the reactant are in different phases. When the photocatalyst is exposed to light of sufficient wavelength to cross the band gap of the photocatalyst, the energy of the photon is absorbed by an electron (e^-) in the valence band, being excited towards the conduction band. This process creates a hole (h^+) in the valence band (empty electron position). Thus, photocatalysis creates an electron-hole pair. By separating that pair, the photogenerated charges travel from the bulk of the semiconductor to its surface, where they can react with pollutants directly or indirectly (via radicals that are formed in the reaction of photogenerated charges and water).

The most active photocatalyst is titanium dioxide in the form of P25 (a combination of anatase and rutile titanium dioxide polymorphs). Its biggest drawback is its inactivity in 93% of the spectrum of solar radiation. Namely, it is active in ultraviolet radiation, which makes up 7% of the Sun's radiation. Since solar radiation is a renewable source of energy, the goal is to synthesize a photocatalyst that would be active under solar radiation, with even better properties than titanium dioxide. One of the photocatalysts that is active under solar and visible radiation is bismuth vanadate. Bismuth vanadate is a non-toxic, stable photocatalyst with a suitable bandgap width (2.4 eV) to be active in the solar radiation region. It is insoluble in water and easily mixes with pollutants in the aqueous phase, while not photocorroding. Its biggest drawback is the poor separation of electrons and holes in the structure of the photocatalyst.

The photocatalytic properties of photocatalysts can be improved in several ways. These changes can be reduced to two effects, one is the improvement of radiation absorption, and the other is the improvement of the separation of electrons and holes in the structure of the photocatalyst, i.e. the reduction of recombination. Ways to improve photocatalysts are: doping, creating composites,

cocatalysis, crystal surfaces engineering and changing morphology and crystal structures. In this doctoral thesis, the photocatalytic properties of bismuth vanadate are improved in two ways: by changing the morphology using different synthesis methods and by photodeposition, which is a form of cocatalysis.

The two compounds diclofenac and ciprofloxacin were used as contaminants in this dissertation. Diclofenac is a non-steroidal anti-inflammatory drug, better known under the name Voltaren. Diclofenac was included in the first surface water Watch List of the European Commission in 2015, and was removed from that list in 2018. Ciprofloxacin is a quinolone antibiotic. Quinolone antibiotics are one of the most prescribed groups of antibiotics. Ciprofloxacin was included in the second Watch List for surface waters of the European Commission in 2018, and remained on the third iteration of the list until 2022. That's a total of maximum 4 years.

This doctoral dissertation consists of three parts. In the first part, a new form of bismuth vanadate is composed of monoclinic and tetragonal phases. This form of bismuth vanadate was obtained by combining ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) as a surfactant and the precipitation method as the chosen method of synthesis. This form of bismuth vanadate shows better degradation of diclofenac than other synthesized forms of bismuth vanadate. In the second part, a newly synthesized form of bismuth vanadate composed of monoclinic and tetragonal phases was photodeposited with silver and iron species (each separately and simultaneously) using the response surface methodology. All newly synthesized photocatalysts were characterized and their photocatalytic activity was tested for the degradation of ciprofloxacin. In the third part, ecotoxicological tests were performed on the Gram-negative bacterium *Vibrio fischeri*, the planktonic shrimp *Daphnia magna* and the algae *Raphidocelis subcapitata*. During these tests, aliquots were taken during the degradation of ciprofloxacin (0, 25%, 50%, 75% and 99%). The obtained results indicate that the transformation products formed during the degradation of ciprofloxacin are more toxic than the initial solution of ciprofloxacin.

Key words: bismuth vanadate, ciprofloxacin, diclofenac, ecotoxicological tests, photocatalysis, photocatalyst improvement, photodeposition

PROŠIRENI SAŽETAK

Razvoj znanosti i tehnologije pridonio je povećanju kvalitete života i očekivanog trajanja života u cijelom svijetu. Znanstvena istraživanja dokazala su štetnost za zdravlje određenih spojeva koji su imali široku upotrebu. Struktura spojeva koji se koriste u industrijskoj proizvodnji i lijekova postaje sve složenija. Takve pojave stvaraju probleme pri njihovim uklanjanju iz okoliša, tla i voda. Postrojenja za obradu otpadnih voda, koja upotrebom određenih tehnologija, slivne vode i otpadne vode iz kućanstava i industrije pročišćavaju do razine kada se mogu ispustiti u okoliš, odnosno staviti u sustav opskrbe pitkom vodom. Ta postrojenja koriste tehnologije koje su osmišljene za uklanjanje teških metala, dušikovih i fosforovih spojeva, biorazgradivog ugljika i dezinfekciju vode. Danas u postrojenja u sve većim koncentracijama dolaze nova onečišćivala (pesticidi, farmaceutici i njihovi metaboliti, proizvodi za osobnu njegu, bojila i druge tvari), koja ona ne mogu u potpunosti ukloniti iz vode. Ta onečišćivala ostaju u manjoj koncentraciji u obrađenoj vodi ili zaostaju u tehnološkom procesu pri čemu postrojenja postaju izvori onečišćenja. Kod obrade pitkih voda to je manji problem zbog više ciklusa obrade, u kojima se koncentracija onečišćivala postupno smanjuje. Veći problem je u vodi koji je obrađena kao voda namijenjena za ispuštanje u okoliš, koja ispuštena u okoliš, u slučaju antibiotika, pridonosi pojavi pseudopostojanosti antibiotika u okolišu i povećanju otpornosti bakterijskih sojeva na antibiotike. Druga onečišćivala utječu na narušavanje prirodne biote okoliša. Uklanjanje takvih spojeva je zahtjevno i skupo (uporaba membranskih tehnologija). Kako njihova alternativa javljaju se napredni oksidacijski procesi.

Napredni oksidacijski procesi su skupina procesa koji se temelje na dobivanju radikala (najčešće hidroksilnog radikala), koji su iznimno reaktivni i u ne selektivnim reakcijama bi mogli oksidirati onečišćivala do konačne mineralizacije, tj. do stvaranja CO_2 i H_2O te anorganskih iona. Primjenom u tercijarnoj obradi pitkih i otpadnih voda nude moguće rješenje uklanjanja onečišćivala koja se nisu uklonila u prethodnim koracima. Određeni napredni oksidacijski procesi se mogu koristiti pri primarnoj obradi vode u svrhu dezinfekcije. Teoretski iz jednog onečišćivala nastane velik broj transformacijskih produkata koji vode do potpune mineralizacije. Napredni oksidacijski procesi imaju jedan velik nedostatak, a to je nastajanje transformacijskih produkata koji mogu zadržati djelovanje polaznih molekula ili čak mogu biti toksičniji te otporniji na daljnju radikalsku

razgradnju. Zbog toga je kod upotrebe naprednih oksidacijskih procesa potrebno praćenje ekotoksikoloških parametara. Fotokataliza je jedan od naprednih oksidacijskih procesa.

Fotokataliza je ubrzavanje kemijske reakcije indirektnim djelovanjem svjetlosne energije u prisutnosti fotokatalizatora koji apsorbira zračenje. Fotokatalizatori su poluvodiči koji apsorbiraju svjetlo i služe kao katalizatori kemijske reakcije. S obzirom na faze u kojima se nalaze reaktanti postoje dvije vrste fotokatalize: homogena i heterogena fotokataliza. Homogena fotokataliza je ona u kojoj se poluvodič i reaktant nalaze u istoj fazi (plinovitoj, čvrstoj ili tekućoj). Kod heterogene fotokatalize poluvodič i reaktant se nalaze u različitim fazama. Kada se fotokatalizator izloži svjetlu valne duljine dovoljne jakosti da premosti zabranjenu zonu fotokatalizatora, energiju fotona apsorbira elektron (e^-) u valentnoj vrpici, pri čemu bude pobuđen prema vodljivoj vrpici. Tim procesom nastaje šupljina (h^+) u valentnoj vrpici (prazno elektronsko mjesto). Dakle fotokatalizom nastaje par elektron-šupljina. Razdvajanjem tog para, fotogenerirani naboji putuju iz središta poluvodiča na njegovu površinu, gdje s onečišćivalima mogu reagirati direktno ili indirektno (putem radikala koji nastaju u reakciji fotogeneriranih naboja i vode).

Najaktivniji fotokatalizator je titanijev dioksid u obliku P25 (kombinacija polimorfa titanijeva dioksida anatasa i rutila). Njegova najveća mana je njegova neaktivnost u 93 % spektra Sunčeva zračenja. Naime on je aktivan pri ultraljubičastom zračenju, što čini 7 % Sunčeva zračenja. Kako je Sunčevo zračenje obnovljiv izvor energije cilj je sintetizirati fotokatalizator koji bi bio aktivan pri Sunčevom zračenju, s još boljim svojstvima od titanijeva dioksida. Jedan od fotokatalizatora koji je aktivna pri Sunčevom i vidljivom zračenju je bizmutov vanadat. Bizmutov vanadat je neotrovan, stabilan fotokatalizator prikladne širine zabranjene zone (2,4 eV) da bi bio aktivan u području Sunčevog zračenja. Netopljiv je u vodi i lako se miješa s onečišćivalima u vodenoj fazi pri čemu ne fotokorodira. Njegov najveći nedostatak je slabo razdvajanje elektrona i šupljina u strukturi fotokatalizatora.

Fotokatalitička svojstva fotokatalizatora se mogu poboljšati na nekoliko načina. Te se promjene mogu svesti na dva efekta jedan je poboljšanje apsorpcije zračenja, a drugi je poboljšanje razdvajanja elektrona i šupljina u strukturi fotokatalizatora odnosno smanjenje rekombinacije. Načini poboljšanja fotokatalizatora su: dopiranje, stvaranje kompozita, kokataliza, inženjerstvo kristalnih površina i promjena morfologije i kristalnih struktura. U ovom doktorskom radu fotokatalitička svojstva bizmutova vanadata poboljšana na dva načina: promjenom morfologije različitim metodama sinteze i fotodepozicijom koja je oblik kokatalize.

Kao onečišćivala u ovoj disertaciji korištena su dva spoja diklofenak i ciprofloksacin. Diklofenak je nesteroidni protuupalni lijek, poznatiji pod imenom Voltaren. Diklofenak je bio uvršten na prvu listu praćenja za površinske vode Europske komisije 2015. godine, a s te liste je uklonjen 2018. Ciprofloksacin je kinolinski antibiotik. Kinolinski antibiotici su jedna od najviše propisanih skupina antibiotika. Ciprofloksacin je bio uvršten na drugu listu praćenja za površinske vode Europske komisije 2018. godine, je ostao na trećoj iteraciji liste do 2022. godine. To je ukupno maksimalnih 4 godine.

Ova doktorska disertacija sastoji se od tri dijela. U prvom dijelu je novi oblik bizmutova vanadata sastavljen od monoklinske i tetragonalne faze. Taj oblik bizmutova vanadata dobiven je kombinacijom etilendiamintetraoctene kiseline (EDTA) kao surfaktanta i metode precipitacije kao izabrane metode sinteze. Taj oblik bizmutova vanadata pokazuje bolju razgradnju diklofenaka od ostalih sintetiziranih oblika bizmutova vanadata. U drugom dijelu novosintetizirani oblik bizmutova vanadata sastavljen od monoklinske i tetragonalne faze fotodeponirane su specije srebra i željeza (svaka posebno i istovremeno) korištenjem metode odazive površine. Svi novo sintetizirani fotokatalizatori su karakterizirani i njihova fotokatalitička aktivnost je ispitana na razgradnji ciprofloksacina. U trećem dijelu provedeni su ekotoksikološki testovi na Gram-negativnoj bakteriji *Vibrio fischeri*, planktonskom račiću *Daphnia magna* i algi *Raphidocelis subcapitata*. Pri tim testovima uzimani su alikvoti tijekom razgradnje ciprofloksacina (0, 25 %, 50 %, 75 % i 99 %). Dobiveni rezultati upućuju da su transformacijski produkti nastali tijekom razgradnje ciprofloksacina više toksičniji od početne otopine ciprofloksacina.

Ključne riječi: bizmutov vanadat, ciprofloksacin, diklofenak, ekotoksikološki testovi, fotodepozicija, fotokataliza, poboljšanje fotokatalizatora