

Razvoj fotokatalitičkoga nanokompozita na bazi titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida

Kocijan, Martina

Doctoral thesis / Disertacija

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:424929>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-13**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Martina Kocijan

**RAZVOJ FOTOKATALITIČKOGA
NANOKOMPOZITA NA BAZI TITANIJEVA
DIOKSIDA I REDUCIRANOGA GRAFENOVA
OKSIDA**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2023.



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet strojarstva i brodogradnje

Martina Kocijan

**RAZVOJ FOTOKATALITIČKOGA
NANOKOMPOZITA NA BAZI TITANIJEVA
DIOKSIDA I REDUCIRANOGA GRAFENOVA
OKSIDA**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Prof. dr. sc. Lidija Ćurković

Zagreb, 2023.



University of Zagreb

Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture

Martina Kocijan

DEVELOPMENT OF PHOTOCATALYTIC NANOCOMPOSITE BASED ON TITANIUM DIOXIDE AND REDUCED GRAPHENE OXIDE

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor:
Prof. Lidija Čurković, PhD

Zagreb, 2023.

Podaci za bibliografsku karticu

UDK:	549.5
Ključne riječi:	titanijev dioksid, reducirani grafenov oksid, nanokompozit, metilensko modriilo, fotokataliza
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje
Mentor rada:	Prof. dr. sc. Lidija Ćurković
Broj stranica:	156
Broj tablica:	29
Broj slika:	64
Broj korištenih bibliografskih izvora:	307
Datum obrane:	17. 11. 2023.
Povjerenstvo:	Izv. prof. dr. sc. Hrvoje Juretić, predsjednik
	Prof. dr. sc. Ivan Brnardić, Metalurški fakultet, član
	Doc. dr. sc. Marin Kovačić, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, član
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje

Zahvale

Zahvaljujem se mentorici prof. dr. sc. Lidiji Ćurković na ukazanom povjerenju i podršci tijekom doktorskog studija.

Zahvaljujem se predsjedniku Povjerenstva za ocjenu i obranu doktorskog rada, izv. prof. dr. sc. Hrvoju Juretiću te članovima povjerenstva, prof. dr. sc. Ivanu Brnardiću i doc. dr. sc. Marinu Kovačiću na komentarima i sugestijama koji su doprinijeli kvaliteti doktorskog rada.

Zahvaljujem se svim djelatnicima Fakulteta strojarstva i brodogradnje, Sveučilišta u Zagrebu s kojima sam imala priliku surađivati, a ponajviše kolegicama i kolegama sa Zavoda za materijale.

Zahvaljujem se ljubaznom osoblju Instituta „Jožef Stefan“ posebno Tini Radošević, Damjanu Vengustu, Darku Eteroviću i dr. sc. Mariu Kurtjaku na pomoći tijekom provedbe značajnog dijela doktorskog istraživanja.

Veliko hvala dr. sc. Matejki Podlogar na uloženom trudu, volji i vremenu kojim je uvelike doprinijela kvaliteti doktorskog rada.

Zahvaljujem se dr. sc. Gilu Gonçalvesu, dr. sc. Igoru Bdikinu, prof. dr. sc. Katherine Huddersman, prof. dr. sc. Ottu Horvath i izv. prof. dr. sc. Erzsébet Szabó-Bárdos na pomoći i savjetima koje su mi pružili tijekom doktorskog studija.

Hvala dr. sc. Balázs Zsirka sa Sveučilišta Panonia (Veszprem, Mađarska) za Raman mjerenja.

Zahvaljujem se svim svojim prijateljima, a posebno Renatu Šuštiću, Tajani Horvat i dr. sc. Milanu Vukšiću bez čije podrške i motivacije sve ovo ne bi ostvarila.

Veliko hvala prof. dr. sc. Hrvoju Jasku na pomoći i savjetima.

Nadalje, zahvaljujem se svim kolegama i prijateljima iz Portugala, Velike Britanije, Mađarske i Slovenije na velikoj podršci.

Najveće hvala mojim roditeljima i braći na neizmjerne podršci i povjerenju koje su mi ukazali tijekom studija.

Sažetak

U ovom radu pripremljen je grafenov oksid (GO) oksidacijom prirodnog grafita ($\leq 50 \mu\text{m}$) koristeći Hummersovu metodu. Hidrotermalnom/solvotermalnom metodom te naknadnom toplinskom obradom pri $300 \text{ }^\circ\text{C}$ pripremljene su nanočestice nanokompozita na bazi titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida ($\text{TiO}_2@\text{rGO}$) s masenim udjelom rGO od 4, 8 i 16 mas.%. Sintetizirani fotokatalizatori karakterizirani su različitim strukturnim, morfološkim i optičkim metodama karakterizacije nanomaterijala. Adsorpcija i fotokatalitička aktivnost pripremljenih nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita ispitana je na procesu djelotvornosti razgradnje vodene otopine bojila metilenskog modrila. Praćen je utjecaj početne koncentracije i pH vrijednosti otopine bojila, koncentracije katalizatora, vodene matrice i izvora zračenja. Ispitana je mogućnosti ponovne upotrebe $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ fotokatalizatora u tri ciklusa.

Dobiveni rezultati karakterizacije pripremljenih materijala ukazuju na postojanje interakcija između TiO_2 i rGO odnosno Ti–O–C veze što potvrđuje uspješnu pripremu $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita. Nadalje, dodatkom rGO povećana je specifična površina, smanjen je energetski procjep i povećana je djelotvornost fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila u odnosu na nanočestice TiO_2 . Određena je optimalna količina (8 mas.%) reduciranoga grafenova oksida u nanokompozitu na bazi titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida za učinkovitu fotokatalitičku razgradnju metilenskog modrila. Utvrđeno je da je optimalna fotokatalitička djelotvornost razgradnje metilenskog bojila postignuta 99,20 % za početnu koncentraciju bojila od $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i početnu koncentraciju katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$. Ustanovljeno je da je model pseudo prvog reda prihvatljiv za opis kinetike fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila primjenom pripremljenih fotokatalizatora. Rezultati su pokazali da se pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ 8 mas.% nanokompozit može koristiti u tri uzastopna ciklusa uz zadržavanje fotokatalitičke aktivnosti preko 90 %.

Ključne riječi: titanijev dioksid, reducirani grafenov oksid, nanokompozit, metilensko modrilo, fotokataliza

Summary

In this study, graphene oxide was prepared by the oxidation of natural graphite flakes ($\leq 50 \mu\text{m}$) using Hummer's method. Nanoparticles of nanocomposites based on titanium dioxide and reduced graphene oxide ($\text{TiO}_2@\text{rGO}$) with percentage weights of rGO of 4, 8, and 16 wt.%, were prepared by the hydrothermal/solvothermal synthesis method and thermally treated at 300°C . The synthesised photocatalysts were characterised by various structural, morphological, and optical characterisation methods for nanomaterials. The adsorption and photocatalytic activity of the prepared $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanocomposite were tested on their efficacy in the removal of methylene blue dye from water. Furthermore, the photocatalytic efficiency of the prepared photocatalysts was tested by changing various parameters such as the irradiation source, the concentration of the catalyst, the initial concentration of the dye model solution, the pH of the dye solution and the water matrix. The possibility of reusing $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ photocatalyst for three cycles was tested.

The results obtained for the characterisation of the prepared materials indicate the existence of interactions between TiO_2 and rGO, i.e., the Ti–O–C bond, which confirms the successful preparation of $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanocomposites. The addition of rGO increased the specific surface area, decreased the band gap energy, and increased the photocatalytic efficiency of methylene blue removal from water compared to TiO_2 nanoparticles. The results of photocatalytic activity indicate that the amount of rGO in the prepared $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanocomposites plays a significant role in the application of different photocatalytic parameters. The optimal amount (8 wt.%) of reduced graphene oxide in the nanocomposite for the efficient photocatalytic decomposition of methylene blue was determined. It was determined that the optimal photocatalytic efficiency of methyl dye degradation was achieved 99.20 % for an initial dye concentration of $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and an initial catalyst concentration of $0.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ at $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$. It was found that the pseudo first-order model is acceptable for describing the kinetics of the photocatalytic decomposition of methylene blue using the prepared photocatalysts. The results showed that the $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8 \text{ wt.}\%$ nanocomposite can be used for three consecutive cycles while maintaining photocatalytic activity over 90 %.

Keywords: titanium dioxide, reduced graphene oxide, nanocomposite, methylene blue, photocatalysis

Extended summary

The main objective of this scientific research was to develop a TiO₂@rGO nanocomposite for the efficient degradation of methylene blue dye in water under simulated solar irradiation. Emerging contaminants such as dyes and their transformation products can have adverse impacts on human health and the environment. The textile is a rapidly growing industry, and the usage of dyes results in large volumes of wastewater from the dyeing process. Dyeing wastewater has become a serious environmental issue because of its low biodegradability and the high toxicity of its transformation products. The main challenge in the removal of dyes is their chemical stability, and the difficulty in breaking bonds within the dye molecules. Conventional wastewater treatment methods are not efficient in degrading the aromatic and heterocyclic structures of dye molecules. Therefore, extensive efforts have been directed globally toward the development of suitable, efficient, and eco-friendly removal process for persistent pollutants. Advanced oxidation processes (AOPs) can completely convert pollutants into non-hazardous molecules such as CO₂ and H₂O. Heterogeneous photocatalysis is a method that uses light and a catalyst to produce reactive oxygen species (ROS). The resultant radicals have a high redox potential, e.g., hydroxyl radicals $E^\circ=2.72$ V, which can easily attack the molecular structure of various pollutants and completely convert hazardous organic pollutants into harmless products. Furthermore, TiO₂@rGO nanocomposite photocatalysts have the potential to break structural bonds in organic pollutants with the assistance of light.

In this doctoral dissertation, the preparation of graphene oxide, reduced graphene oxide, and TiO₂@rGO nanocomposites was carried out, whereby the TiO₂@rGO nanocomposite with the optimal ratio of TiO₂ and rGO showed efficient photocatalytic degradation of methylene blue dye from water under simulated solar irradiation. Besides the efficient removal of methylene blue dye in comparison to the bare TiO₂ nanoparticles, the TiO₂@rGO nanocomposites were investigated on degradation of pollutants by varying the parameters of the photocatalytic reaction to determine their influence on the removal efficiency. In this way, the main aim of the prepared TiO₂@rGO nanocomposite was achieved for its practical implementation of saving energy and reducing environmental footprint by exploiting renewable solar irradiation.

This scientific research was conducted according to the following hypothesis:

Using hydrothermal/solvothermal synthesis and the optimization of the photocatalyst composition, it is possible to synthesize nanocomposites based on titanium dioxide and reduced

graphene oxide for the efficient usage in the photocatalytic process of dye degradation under simulated solar irradiation.

The scientific research in this study is presented as follows:

Chapter 1 presents the motivation and the detailed explanation of the scientific research about the preparation of nanocomposite photocatalysts for wastewater treatment. The research objective is stated, and a hypothesis is formed. The research methodology and the expected scientific contribution of the doctoral dissertation are outlined.

Chapter 2 presents the literature review on dyes and their presence in the environment. Methylene blue dye is presented in detail, including its structural and chemical properties and its wide application areas, followed by its impact on the environment. Methods of removing organic pollutants from water and the mechanism of advanced oxidation processes are described. A comparison between various conventional and advanced oxidation processes is presented. Then, the role of hydroxyl radicals in the degradation of organic pollutants using advanced oxidation processes is described. Furthermore, heterogeneous photocatalysis is presented and the advantages of using catalysts for the removal of organic pollutants are included in this subchapter. The structural, morphological, chemical, and photocatalytic properties of TiO_2 catalyst are presented. The possibilities to overcome the limitations of TiO_2 photocatalysts and enhance their photocatalytic efficiency in the removal of organic pollutants from water are described. The literature review of graphene-based materials is presented, followed by their unique properties and wide application areas. The synthesis methods of graphene oxide, along with their advantages and disadvantages, are described. Additionally, the reduction methods of graphene oxide and their impact on the formation of defects in the rGO structure are explained. Importantly, the synthesis methods and precursors used for the preparation of TiO_2 @rGO nanocomposites, as well as the synthesis parameters, are presented. For the photocatalytic activity, the impact of various parameters on photocatalytic reactions is explained. Subsequently, the following parameters are described in detail: the ratio of TiO_2 to rGO in the nanocomposite, the amount of catalyst, the initial concentration and pH of the pollutant solution, the irradiation source, and the water matrices.

Chapter 3 describes the experimental procedure of preparation of graphene oxide, reduction of graphene oxide, and synthesis of TiO_2 @rGO nanocomposites. Characterisation techniques used in the research are included and the parameters of conducted photocatalytic tests are described.

Chapter 4 presents the experimental results and a detailed discussion of the results obtained from synthesised graphene oxide, reduced graphene oxide, and TiO₂@rGO nanocomposites characterisation with the photocatalytic activity of pure TiO₂ and TiO₂@rGO nanocomposites under different experimental conditions.

Chapter 5 summarizes the conclusions of the research conducted for this doctoral dissertation and confirms that the main objective and the hypothesis are achieved. This dissertation also presents the original scientific contribution and proposes potential directions for future research.

The scientific research conducted in this study on the preparation of graphene oxide using the Hummers method and the hydrothermal/solvothermal method of nanocomposite synthesis based on titanium dioxide and reduced graphene oxide resulted in the following scientific contributions:

- ✓ A nanocomposite based on titanium dioxide and reduced graphene oxide was prepared with good structural, morphological, and optical properties and with effective photocatalytic activity for the removal of methylene blue dye from an aqueous solution under ultraviolet light, simulated solar, and natural Sunlight irradiation.
- ✓ The optimal amount (8 wt.%) of reduced graphene oxide in the nanocomposite for the efficient photocatalytic degradation of methylene blue was determined.
- ✓ The influence of the different parameters of the photocatalytic process on the degradation of methylene blue dye from aqueous solution was evaluated by imitating the real environmental conditions for future practical implementation.

SADRŽAJ

Podaci za bibliografsku karticu.....	I
Zahvale.....	II
Sažetak	III
Summary	IV
Extended summary.....	V
POPIS SLIKA.....	XI
POPIS TABLICA	XVIII
POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA.....	XXII
POPIS KRATICA.....	XXIV
1. UVOD.....	1
1.1. Motivacija i obrazloženje istraživanja.....	2
1.2. Cilj i hipoteza istraživanja.....	3
1.3. Metodologija i plan istraživanja.....	4
1.4. Znanstveni doprinos	6
2. OPĆI DIO	7
2.1. Bojila	8
2.2. Bojila u okolišu	10
2.2.1. Metilensko modrilo.....	12
2.3. Metode obrade vode	14
2.4. Napredni oksidacijski procesi	16
2.4.1. Heterogena fotokataliza.....	18
2.4.1.1. Titanijev dioksid	22
2.5. Poboljšanje fotokatalitičke učinkovitost TiO ₂	25
2.6. Struktura, svojstva i primjena grafena i njegovih derivata.....	26
2.7. Metode sinteze grafenova oksida	30
2.8. Redukcija grafenova oksida	32
2.9. TiO ₂ @rGO nanokompozit	36
2.10. Metode sinteze nanočestica TiO ₂ @rGO nanokompozita.....	37
2.11. Utjecaj procesnih parametara na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje	39
2.11.1. Omjer TiO ₂ i rGO u nanokompozitu	39
2.11.2. Utjecaj koncentracije katalizatora	40
2.11.3. pH otopine	41
2.11.4. Početna koncentracija otopine bojila.....	43

2.11.5. Izvor zračenja	44
2.11.6. Vodena matrica.....	45
2.12. Sažetak poglavlja.....	46
3. EKSPERIMENTALNI DIO	48
3.1. Odabir polaznih kemikalija	49
3.2. Priprava nanočestica TiO ₂ i TiO ₂ @rGO nanokompozita.....	50
3.3. Metode karakterizacije pripremljenih fotokatalizatora	52
3.3.1. Rendgenska difrakcija praha	52
3.3.2. Vibracijska spektroskopija	53
3.3.2.1. FTIR.....	53
3.3.2.2. Ramanova spektroskopija	54
3.3.3. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija	54
3.3.4. UV–Vis difuzna refleksijska spektroskopija	55
3.3.5. Pretražna elektronska mikroskopija s energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom.....	55
3.3.6. Transmisijska elektronska mikroskopija	56
3.3.7. Dušikove adsorpcijsko–desorpcijske izoterme.....	56
3.3.8. Fotoluminiscencija.....	56
3.4. Postupci praćenja adsorpcije, fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje bojila metilensko modrilo	56
4. REZULTATI I RASPRAVA	60
4.1. Karakterizacija sintetiziranoga grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida.....	61
4.2. Karakterizacija sintetiziranih nanočestica TiO ₂ i TiO ₂ @rGO nanokompozita.....	70
4.3. Fotokatalitička razgradnja bojila metilensko modrilo.....	88
4.3.1. Razgradnja metilenskog modrila pomoću simuliranog Sunčevog zračenja.....	88
4.3.2. Utjecaj koncentracije fotokatalizatora	92
4.3.3. Utjecaj početne koncentracije bojila.....	100
4.3.4. Izvor zračenja	107
4.3.5. Utjecaj pH otopine bojila metilensko modrilo	114
4.3.6. Utjecaj vodene matrice	117
4.4. Ponovna uporaba fotokatalizatora	122
5. ZAKLJUČCI.....	124
5.1. Mogući smjerovi nastavka istraživačkog rada	127
LITERATURA	128
PRILOZI	143

ŽIVOTOPIS.....	151
BIOGRAPHY	152
POPIS PUBLIKACIJA.....	153
Radovi u časopisima.....	153
Radovi u zbornicima skupova.....	153
Sažeci sa skupova.....	154

POPIS SLIKA

Slika 2.1. Klasifikacija bojila na temelju podrijetla i njihove topljivosti u vodi.....	8
Slika 2.2. Ravnoteža između sintetskih i prirodnih bojila.....	9
Slika 2.3. Korištenje sintetskih bojila u tekstilnoj industriji i ekotoksikološki utjecaj tekstilnih otpadnih voda.....	12
Slika 2.4. Strukturna formula bojila metilensko modriilo [45].	13
Slika 2.5. Karakteristike $\cdot\text{OH}$ radikala [36].	17
Slika 2.6. Shematski prikaz mehanizma fotoaktivacije TiO_2 poluvodičkog materijala [110].	20
Slika 2.7. Mehanizam stvaranja hidroksilnih radikala na anatas fazu TiO_2 (A–D) i rutilnu fazu TiO_2 (E–H) [125].	24
Slika 2.8. Slojevita struktura grafita [143].	27
Slika 2.9. Struktura grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida [157].	29
Slika 2.10. Shematski prikaz odozgo prema dolje i odozdo prema gore modela sinteze grafena i njegovih derivata [170], [171].	31
Slika 2.11. Shematski prikaz toplinske redukcije grafenova oksida [189].	33
Slika 2.12. Shematski prikaz razlike u strukturi i funkcionalnosti grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida dobivenog iz grafita različitih veličina [162].	36
Slika 2.13. A) Hidrotermalni/solvotermalni reaktor od nehrđajućeg čelika i teflonskog autoklava, B) parametri sinteze i njihov utjecaj na sintetizirane nanomaterijale [228].	38
Slika 2.14. Shematski prikaz utjecaja niske i visoke koncentracije rGO na fotokatalitička svojstva TiO_2 @rGO nanokompozita [237].	40
Slika 2.15. Shematski prikaz apsorpcije kationskih i anionskih molekula bojila na površini fotokatalizatora u A) kiselim i B) alkalnim uvjetima [244].	42
Slika 2.16. Shematski prikaz prisutnosti iona u različitim vodenim medijima A) morska voda, B) voda iz slavine i C) destilirana voda [260].	45
Slika 3.1. Shematski prikaz pripreme nanočestica TiO_2 i TiO_2 @rGO nanokompozita s različitim količinama GO.....	52
Slika 3.2. Shematski prikaz fotokatalitičkoga ispitnog sustava.	57
Slika 4.1. Difraktogrami grafita (Gr), grafenova oksida (GO) i reduciranoga grafenova oksida (rGO).	62
Slika 4.2. FTIR spektar pripravljenoga grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida. .	64
Slika 4.3. Raman spektri GO i rGO.....	65

Slika 4.4. A) Pregledni XPS spektri GO i rGO te B) C 1s spektri visoke rezolucije te dekonvoluirani vrhovi za GO i rGO.	67
Slika 4.5. SEM mikrografije uzoraka A) grafenova oksida i B) reduciranoga grafenova oksida.	68
Slika 4.6. Spektar fotoluminiscencije GO i rGO te dekonvoluirani spektri fotoluminiscencije GO i rGO.....	69
Slika 4.7. Difraktogrami uzoraka nanočestica TiO ₂ i TiO ₂ @rGO nanokompozita.....	70
Slika 4.8. FTIR spektri pripremljenih TiO ₂ i TiO ₂ @rGO nanokompozita s različitim udjelima rGO.	72
Slika 4.9. Ramanovi spektri uzoraka A) TiO ₂ i B) TiO ₂ @rGO nanokompozita s različitim količinama reduciranoga grafenova oksida.	74
Slika 4.10. A) Pregledni XPS spektri i B) C1s spektri visoke rezolucije za uzorke koji sadrže Ti.	75
Slika 4.11. C 1s spektar visoke rezolucije dobiven postupkom oduzimanja čistog TiO ₂ i TiO ₂ @rGO_16 mas.% nanokompozita.	76
Slika 4.12. Dekonvolucija Ti 2p i O 1s XPS spektra uzoraka pripremljenih TiO ₂ i TiO ₂ @rGO s različitim sadržajem rGO.	77
Slika 4.13. SEM mikrografija uzoraka A) nanočestica TiO ₂ te nanokompozita: B) TiO ₂ @rGO_4 mas.%, C) TiO ₂ @rGO_8 mas.% i D) TiO ₂ @rGO_16 mas.%.....	78
Slika 4.14. EDS mapiranje površine uzorka TiO ₂ @rGO_8 mas.%. analiza površine i raspodjela C, O i Ti po analiziranoj površini.....	79
Slika 4.15. TEM mikrografije A) nanočestica TiO ₂ te nanokompozita: B) TiO ₂ @rGO_4 mas.%, C) TiO ₂ @rGO_8 mas.% i D) TiO ₂ @rGO_16 mas.%.....	81
Slika 4.16. Raspodjele veličina čestica pripremljenih A) nanočestica TiO ₂ te nanokompozita: B) TiO ₂ @rGO_4 mas.%, C) TiO ₂ @rGO_8 mas.% i D) TiO ₂ @rGO_16 mas.%.....	82
Slika 4.17. A) UV–Vis DRS spektri i B) Taucovi grafički prikazi za indirektni prijelaz elektrona pripremljenih uzoraka nanočestica TiO ₂ i TiO ₂ @rGO nanokompozita.	83
Slika 4.18. Raspodjela veličina pora uzoraka A) nanočestica TiO ₂ te nanokompozita: B) TiO ₂ @rGO_4 mas.%, C) TiO ₂ @rGO_8 mas.% i D) TiO ₂ @rGO_16 mas.%.....	85
Slika 4.19. Dušikove adsorpcijsko-desorpcijske izoterme za A) nanočestice TiO ₂ te nanokompozite: B) TiO ₂ @rGO_4 mas.%, C) TiO ₂ @rGO_8 mas.% i D) TiO ₂ @rGO_16 mas.%.....	86

- Slika 4.20.** Spektri fotoluminiscencije te dekonvoluirani spektri fotoluminiscencije pripremljenih uzoraka A) nanočestica TiO_2 te nanokompozita: B) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, C) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i D) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.%.88
- Slika 4.21.** UV–Vis spektar otopine metilenskog modrila koncentracije $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$89
- Slika 4.22.** UV–Vis spektri razgradnje bojila metilenskog modrila u vremenskom periodu od 0, 30, 60, 90 i 120 min kod reakcijskih uvjeta: γ_0 (metilensko modriilo)= $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, V (otopine)=30 mL, m (fotokatalizatora)=15 mg, $T=22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, simulirano Sunčevo zračenje, uz primjenu fotokatalizatora A) TiO_2 , B) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, C) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i D) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.%.90
- Slika 4.23.** Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila (aromatske strukture pri 292 nm i obezbojenja pri 664 nm) u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom A) TiO_2 , B) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, C) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i D) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje.91
- Slika 4.24.** A) Adsorpcija (75 min: ultrazvuk + miješanje) i djelotvornost fotokatalitičke razgradnje i B) promjena relativne apsorbancije otopine metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za masenu koncentraciju katalizatora od $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ i γ_0 (metilensko modriilo)= $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$93
- Slika 4.25.** A) Adsorpcija (75 min: ultrazvuk + miješanje) i djelotvornost fotokatalitičke razgradnje i B) promjena relativne apsorbancije otopine metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za masenu koncentraciju katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ i γ_0 (metilensko modriilo)= $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$95
- Slika 4.26.** A) Adsorpcija (75 min: ultrazvuk + miješanje) i djelotvornost fotokatalitičke razgradnje i B) promjena relativne apsorbancije otopine metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za masenu koncentraciju katalizatora od $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ i γ_0 (metilensko modriilo)= $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$97
- Slika 4.27.** A) Doseg adsorpcije (nakon 75 min) pripremljenih katalizatora i B) djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila (nakon 120 min) koristeći 0,1;

0,5 i 1 g·L⁻¹ masene koncentracije katalizatora i γ_0 (metilensko modrilo)=10 mg·L⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C.....99

Slika 4.28. A) Adsorpcija (75 min: ultrazvuk + miješanje) i djelotvornost fotokatalitičke razgradnje i B) promjena relativne apsorbancije otopine metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom TiO₂, TiO₂@rGO_4 mas.%, TiO₂@rGO_8 mas.% i TiO₂@rGO_16 mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od 5 mg·L⁻¹ i masene koncentracije katalizatora od 0,5 g·L⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C..... 101

Slika 4.29. A) Adsorpcija (75 min: ultrazvuk + miješanje) i djelotvornost fotokatalitičke razgradnje i B) promjena relativne apsorbancije otopine metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom TiO₂, TiO₂@rGO_4 mas.%, TiO₂@rGO_8 mas.% i TiO₂@rGO_16 mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od 10 mg·L⁻¹ i masene koncentracije katalizatora od 0,5 g·L⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C..... 103

Slika 4.30. A) Adsorpcija (75 min: ultrazvuk + miješanje) i djelotvornost fotokatalitičke razgradnje i B) promjena relativne apsorbancije otopine metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom TiO₂, TiO₂@rGO_4 mas.%, TiO₂@rGO_8 mas.% i TiO₂@rGO_16 mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od 15 mg·L⁻¹ i masene koncentracije katalizatora od 0,5 g·L⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C..... 105

Slika 4.31. A) Doseg adsorpcije (nakon 75 min) pripremljenih katalizatora i B) djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila (nakon 120 min) koristeći 5, 10 i 15 mg·L⁻¹ početne koncentracije metilenskog modrila i masene koncentracije katalizatora od 0,5 g·L⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C. 107

Slika 4.32. A) Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila (obezbojenja pri 664 nm) u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje i B) djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila nakon 120 min ultraljubičastog zračenja s rasponom valnih duljina između 300 i 400 nm za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od 10 mg·L⁻¹ i masene koncentracije katalizatora od 0,5 g·L⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C..... 108

Slika 4.33. A) Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila (obezbojenja pri 664 nm) u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje i B) djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila nakon 120 min zračenja prirodnim Sunčevim

- zrakama za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i masene koncentracije katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ 111
- Slika 4.34.** A) Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila (obezbojenja pri 664 nm) u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje i B) djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila nakon 120 min zračenja simuliranim Sunčevim zračenjem za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i masene koncentracije katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ 113
- Slika 4.35.** Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila nakon 120 min osvjetljavanja ultraljubičastim, simuliranim i prirodnim Sunčevim zračenjem za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i masene koncentracije katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ 114
- Slika 4.36.** A) Ukupna adsorpcija (ultrazvuk + miješanje) metilenskog modrila nakon 75 min i B) djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila nakon 120 min, γ_0 (metilensko modrilo)= 10 mg L^{-1} , $V=30 \text{ mL}$, m (katalizatora)= 15 mg pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ uz simulirano Sunčevo zračenje za pH vrijednosti 2, 5, 7, 9 i 12. 115
- Slika 4.37.** Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila, γ_0 (metilensko modrilo)= 10 mg L^{-1} , $V=30 \text{ mL}$, m (katalizatora)= 15 mg pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ za pH vrijednosti 2; 5; 6,77; 7; 9 i 12: A) TiO_2 , B) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, C) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i D) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.%. 116
- Slika 4.38.** Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila (obezbojenja pri 664 nm) u ovisnosti o vremenu fotolitičke razgradnje u različitim vodenim medijima nakon 120 min osvjetljavanja, γ_0 (metilensko modrilo)= 10 mg L^{-1} , $V=30 \text{ mL}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ uz simulirano Sunčevo zračenje. 118
- Slika 4.39.** Ukupna adsorpcija (ultrazvuk + miješanje) metilenskog modrila nakon 75 min u različitim vodenim medijima za TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% za γ_0 (metilensko modrilo)= 10 mg L^{-1} , $V=30 \text{ mL}$, m (katalizatora)= 15 mg pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ 120
- Slika 4.40.** Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila (obezbojenja pri 664 nm) u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje u različitim vodenim medijima za A) TiO_2 i B) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za γ_0 (metilensko

modrilo)=10 mg L ⁻¹ , V=30 mL, m (katalizatora)=15 mg pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C.	121
Slika 4.41. Uklanjanje bojila tijekom tri uzastopna ciklusa A) adsorpcije i B) djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila za pripravljene uzorke nanočestica TiO ₂ i TiO ₂ @rGO_8 mas.% nanokompozita tijekom tri uzastopna ciklusa (γ ₀ (metilensko modrilo)=10 mg·L ⁻¹ , V=30 mL, m (katalizatora)=15 mg pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C uz simulirano Sunčevo zračenje).	123
Prilog 3. Raman uvećanje od 20x za A) TiO ₂ , C) TiO ₂ @rGO_4 mas.%, E) TiO ₂ @rGO_8 mas.% i G) TiO ₂ @rGO_16 mas.% te njihove mjerne točke (plava boja) B), D), F) i H).	144
Prilog 4. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje za γ ₀ (metilensko modrilo)=10 mg·L ⁻¹ i 0,5 g·L ⁻¹ koncentracije pripremljenih katalizatora pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C uz simulirano Sunčevo zračenje A) λ _{max} =292 nm i B) λ _{max} =664 nm.....	145
Prilog 5. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila iz ultračiste vode za A) 0,1 g·L ⁻¹ ; B) 0,5 g·L ⁻¹ i C) 1 g·L ⁻¹ koncentraciju pripremljenih katalizatora i γ ₀ (metilensko modrilo)=10 mg·L ⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C uz simulirano Sunčevo zračenje.	145
Prilog 7. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila iz ultračiste vode za A) 5 mg·L ⁻¹ , B) 10 mg·L ⁻¹ i C) 15 mg·L ⁻¹ početne koncentracije zagađivala i 0,5 g·L ⁻¹ koncentracije pripremljenih katalizatora pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C uz simulirano Sunčevo zračenje.	146
Prilog 9. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje tijekom ozračivanja UV svjetiljkom s valnim duljinama između 300 i 400 nm za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od 10 mg·L ⁻¹ i masene koncentracije katalizatora od 0,5 g·L ⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C.....	147
Prilog 10. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje tijekom ozračivanja prirodnim Sunčevim zračenjem za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od 10 mg·L ⁻¹ i masene koncentracije katalizatora od 0,5 g·L ⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C.....	148
Prilog 11. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu razgradnje primjenom A) fotolize, B) TiO ₂ i C) TiO ₂ @rGO_8 mas.%.	149

Prilog 12. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila tijekom tri ciklusa za A) nanočestice TiO_2 i B) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% nanokompozit (ρ (metilensko modrilo)= $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V=30 \text{ mL}$, m (katalizatora)= 15 mg pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ uz simulirano Sunčevo zračenje).....150

POPIS TABLICA

Tablica 2.1. Opći podaci o metilenskom modrilu [44], [45].....	13
Tablica 2.2. Prednosti i nedostaci metoda redukcije koje se koriste u pripravi reduciranoga grafenova oksida [200].	35
Tablica 3.1. Popis korištenih kemikalija.	49
Tablica 3.2. Specifikacije korištenih svjetiljki.....	58
Tablica 3.3. pH vrijednosti i vodljivosti vodenih medija.....	58
Tablica 4.1. Podaci dobiveni iz difraktograma Gr, GO i rGO o položaju difrakcijskog maksimuma (2θ), punoj širini na pola maksimuma (FWHM), veličini kristalita ($D_{K(002)}$), međuplošnoj udaljenosti ($d_{(002)}$) i broju listova (N).	63
Tablica 4. 2. Karakteristične apsorpcije za grafenov oksid i reducirani grafenov oksid s vrstom veze pripadajuće funkcionalne skupine.	64
Tablica 4.3. Parametri dobiveni iz Ramanovih spektara GO i rGO.	66
Tablica 4.4. Izračunate srednje veličine kristalita ($D_{K(srednje)}$) pomoću Scherrerove jednadžbe te međuplošne udaljenosti ($d_{(srednje)}$) izračunate pomoću Braggove jednadžbe za ravnine (004), (200), (204) i (215) pripremljenih nanočestica TiO_2 i $TiO_2@rGO$ nanokompozita.....	71
Tablica 4.5. Parametri dobiveni iz Ramanovih spektara TiO_2 i $TiO_2@rGO$ nanokompozita.	74
Tablica 4.6. Prikaz atomske koncentracije elemenata C, O i Ti te omjer O/Ti.	76
Tablica 4.7. Dekonvoluirane površine za Ti 2p i O 1s vrhove.	78
Tablica 4.8. Maseni udjeli elemenata ugljika, kisika i titanija dobiveni EDS analizom.	79
Tablica 4.9. Parametri poroznosti i energija zabranjenog procjepa ispitivanih uzoraka nanočestica TiO_2 i $TiO_2@rGO$ nanokompozita.....	86
Tablica 4.10. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za koncentraciju katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, γ_0 (metilensko modriilo)= $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i svjetiljku koja simulira Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – Prilog 4 A) i B)).....	92
Tablica 4.11. Reakcijski uvjeti određivanja optimalne količine katalizatora za razgradnju metilenskog modrila pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ uz simulirano Sunčevo zračenje.	92
Tablica 4.12. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2)	

<p>procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za koncentraciju katalizatora od $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ i γ_0 (metilensko modrilo)=$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ uz svjetiljku koja simulira Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – slika 4.24. B)).</p>	94
<p>Tablica 4.13. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za masenu koncentraciju katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ i γ_0 (metilensko modrilo)=$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ uz svjetiljku koja simulira Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – slika 4.25. B)).</p>	96
<p>Tablica 4.14. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za masenu koncentraciju katalizatora od $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ i γ_0 (metilensko modrilo)=$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ uz svjetiljku koja simulira Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – slika 4.26. B)).</p>	98
<p>Tablica 4.15. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila (γ_0 (metilensko modrilo)=$5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V=30 \text{ mL}$, m (katalizatora)=15 mg) pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, uz svjetiljku koja simulira Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – slika 4.28. B)).</p>	102
<p>Tablica 4.16. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila (γ_0 (metilensko modrilo)=15 mg L^{-1}, $V=30 \text{ mL}$, m (katalizatora)=10 mg) pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ uz simulirano Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – slika 4.29. B)).</p>	104
<p>Tablica 4.17. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila (γ_0 (metilensko modrilo)=15 mg L^{-1}, $V=30 \text{ mL}$, m (katalizatora)=15 mg) pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ uz simulirano Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – slika 4.30. B)).</p>	106
<p>Tablica 4.18. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila (γ_0 (metilenskog modrila)=10 mg L^{-1},</p>	

$V=30$ mL, m (katalizatora)=15 mg) pri temperaturi od $22 \pm 0,5$ °C uz UV zračenje (izračunato iz nagiba pravca – Prilog 9).	109
Tablica 4.19. Vrijednosti djelotvornosti fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') te pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila (γ_0 (metilensko modrilo)=10 mg·L ⁻¹ , $V=30$ mL, m (katalizatora)=15 mg) pri temperaturi od $22 \pm 0,5$ °C uz prirodno Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – Prilog 10).	112
Tablica 4.20. Vrijednosti djelotvornosti fotolitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za različite vodene medije, γ_0 (metilensko modrilo)=10 mg L ⁻¹ , $V=30$ mL pri temperaturi od $22 \pm 0,5$ °C uz simulirano Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – Prilog 11. A))......	119
Tablica 4.21. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za različite vodene medije, γ_0 (metilensko modrilo)=10 mg·L ⁻¹ , $V=30$ mL, m (katalizatora)=15 mg pri temperaturi od $22 \pm 0,5$ °C, uz simulirano Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – Prilog 11 B) i C)).	122
Prilog 1. Položaj dekovoluiranih pikova fotoluminiscencijskih mjerenja.	143
Prilog 2. XRD parametri, 2θ , FWHM vrijednosti, veličine kristalita (D_K) izračunate pomoću Scherrerove jednadžbe te međuplošne udaljenosti izračunate pomoću Braggove jednadžbe za nanočestice TiO ₂ i TiO ₂ @rGO nanokompozite za ravnine (004), (200), (204) i (215).	143
Prilog 6. Postignuta adsorpcija metilenskog modrila iz ultračiste vode prilikom ultrazvučne homogenizacije (15 min) i miješanja (60 min) te ukupna adsorpcija za 0,1; 0,5 i 1 g·L ⁻¹ koncentraciju pripremljenih katalizatora i γ_0 (metilensko modrilo)=10 mg·L ⁻¹ pri temperaturi od $22 \pm 0,5$ °C uz simulirano Sunčevo zračenje.....	146
Prilog 8. Postignuta adsorpcija metilenskog modrila iz ultračiste vode prilikom ultrazvučne homogenizacije (15 min) i miješanja (60 min) te ukupna adsorpcija za 5, 10 i 15 mg·L ⁻¹ početne koncentracije zagađivala metilensko modrilo i 0,5 g·L ⁻¹ koncentracije pripremljenih katalizatora pri temperaturi od $22 \pm 0,5$ °C uz simulirano Sunčevo zračenje.	147

POPIS OZNAKA I MJERNIH JEDINICA

LATINIČNE OZNAKE

Oznaka	Mjerna jedinica	Značenje oznaka
e^-		elektron
h^+		šupljina
mas.%	%	maseni udio
pK_a		konstanta disocijacije kiseline
T_m	°C	temperatura tališta
E°	V	oksidacijski potencijal
E_g	eV	energija energetskeg procjepa
V_e	$S \cdot m^{-1}$	električna vodljivost
M	$g \cdot mol^{-1}$	molarna masa
n		red difrakcije
d	nm	međuplošni razmak
d_k	nm	srednji međuplošni razmak
N		broj grafenskih listova
D_k	nm	veličina kristalita
$D_{K(srednje)}$	nm	srednja veličina kristalita
k		konstanta ($\approx 0,94$ za sferične kristalite)
La	nm	veličina kristalita paralelnog s bazalnim ravninama
I_D		Raman intenzitet D vrpce
I_G		Raman intenzitet G vrpce
R_∞		reflektancija beskonačno debelog uzorka
$F(R_\infty)$		Kubelka–Munk funkcija
E		energija fotona
h	J·s	Planckova konstanta ($6,62607015 \cdot 10^{-34}$)
c	$m \cdot s^{-1}$	koeficijent brzine svjetlosti
S_{BET}	$m^2 \cdot g$	specifična površina
V_p	nm	volumen pora
V_{uk}	$cm^3 \cdot g$	ukupni volumen
V	mL	volumen otopine metilenskog modrila
t	min	vrijeme
k'	min^{-1}	konstanta brzine razgradnje pseudo prvog reda
A_t		apsorbancija u vremenu t (min)
A_0		početna apsorbcija
R^2		koeficijent determinacije

GRČKE OZNAKE

Oznaka	Mjerna jedinica	Značenje oznaka
ζ	mV	zeta potencijal
θ	°	Braggov kut
λ	nm	valna duljina
β	nm	širina na pola visine difrakcijskog maksimuma
λ_l	nm	valna duljina laserske ekscitacije

ν	Hz	frekvencija
η	%	djelotvornost razgradnje
λ_{\max}	nm	valna duljina s maksimalnom apsorbancijom
γ_0	mg·L ⁻¹	početna koncentracija metilenskog modrila
γ	g·L ⁻¹	masa katalizatora

POPIS KEMIJSKIH SIMBOLA I FORMULA

Oznaka	Značenje oznaka
TiO ₂	titanijev dioksid
·OH	hidroksilni radikal
SO ₄ ^{·-}	sulfatni radikal
CO ₃ ^{·-}	karbonatni radikal
H ₂ O ₂	vodikov peroksid
Fe ²⁺	željezov(II) ion
Fe ³⁺	željezov(III) ion
O ₃	ozon
O ₂ ^{·-}	superoksidni radikal
HO ₂ [·]	hidroperoksilni radikali
ZnO	cinkov oksid
WO ₃	volframov(VI) oksid
Fe ₂ O ₃	željezov(III) oksid
CdS	kadmijev(II) sulfid
SnO ₂	kositrov(IV) oksid
CeO ₂	cerijev(IV) oksid
MoO ₃	molibden trioksid
H ₂ O	voda
CO ₂	ugljičkov(IV) oksid
KClO ₃	kalijev klorat
SiO ₂	silicijev dioksid
HNO ₃	dušična kiselina
H ₂ SO ₄	sumporna kiselina
NO ₂	dušikov dioksid
N ₂ O ₄	didušikov tetroksid
ClO ₂	klorov(IV) oksid
KMnO ₄	kalijev permanganat
NaNO ₃	natrijev nitrat
CO	ugljičkov(II) oksid
Cr ⁶⁺	heksavalentni krom
H ⁺	vodikov ion
OH ⁻	hidroksidni ion
Cl ⁻	kloridni ion
SO ₄ ²⁻	sulfatni ion

PO₄³⁻	fosfatni ion
NO₃⁻	nitratni radikal
Cl⁻	kloridni radikal
PO₄²⁻	fosfatni radikal
CO₃⁻	karbonatni radikal
HCl	klorovodična kislina
Ti(C₃H₅O₁₂)	titanijev(IV) izopropoksid
C₃H₇OH	2-propanol
C₁₆H₁₈N₃ClS	metilensko modrilo
CH₃(CO)CH₂(CO)CH₃	acetilaceton
BaSO₄	barij sulfat
NaOH	natrijev hidroksid
N₂	dušik
Ti³⁺	titanijev(III) ion
Ti⁴⁺	titanijev(IV) ion

POPIS KRATICA

Kratika	Značenje kratika
GO	Grafenov oksid (engl. <i>graphene oxide</i>)
rGO	Reducirani grafenov oksid (engl. <i>reduced graphene oxide</i>)
NOP	Napredni oksidacijski procesi (engl. <i>advanced oxidation process, AOP</i>)
MB	Metilensko modriilo (engl. <i>methylene blue</i>)
UV	Ultraljubičasto (engl. <i>ultraviolet</i>)
XRD	Rendgenska difrakcija (engl. <i>X-ray diffraction</i>)
FTIR	Infracrvena spektroskopija s Furierovom transformacijom (engl. <i>fourier transform infrared spectroscopy</i>)
ATR	Prigušna totalna refleksija (engl. <i>attenuated total reflectance</i>)
XPS	Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)
SEM	Pretražni elektronski mikroskop (engl. <i>scanning electron microscopy</i>)
TEM	Transmisijski elektronski mikroskop (engl. <i>transmission electron microscopy</i>)
EDS	Energijski razlučujuća rendgenska spektroskopija (engl. <i>energy dispersive X-ray analysis</i>)
UV-Vis DRS	UV-Vis difuzna spektroskopija (engl. <i>UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy</i>)
BET	Brunauer-Emmett-Teller metoda
PL	Fotoluminiscencija (engl. <i>photoluminescence</i>)
RNA	Ribonukleinska kiselina (engl. <i>ribonucleic acid</i>)
HIV	Virus humane imunodeficijencije (engl. <i>human immunodeficiency virus</i>)
BOD	Biološka potrošnja kisika (engl. <i>biological oxygen demand</i>)
COD	Kemijska potrošnja kisika (engl. <i>chemical oxygen demand</i>)
CI	Indeks bojila
VB	Valentna vrpca (engl. <i>valence band</i>)
CB	Vodljiva vrpca (engl. <i>conduction band</i>)
ROS	Reaktivne vrste kisika (engl. <i>reactive oxygen species</i>)
CVD	Kemijsko taloženje iz plinovite faze (engl. <i>chemical Vapour Deposition</i>)
TTIP	Titanijev(IV) izopropoksid (engl. <i>titanium isopropoxide</i>)
P25	Komercijalni naziv za titanijev dioksid
PZC	Točka nultog naboja (engl. <i>point of zero charge</i>)
IPA	2-propanol
AcAc	Acetilaceton

Gr	Grafit (engl. <i>graphite</i>)
P1, P2 i P3	Pik 1, 2 i 3
IUPAC	Međunarodna unija za čistu i primijenjenu kemiju (engl. <i>The International Union of Pure and Applied Chemistry</i>)
FWHM	Puna širina pika na pola maksimuma (engl. <i>full width at half maximum</i>)

1. UVOD

1.1. Motivacija i obrazloženje istraživanja

Voda je najvažnija komponenta za život na Zemlji koja kontrolira dobrobit cijelog ekosustava. Međutim, kakvoća vode postaje sve ugroženija zbog zagađenja različitim organskim i anorganskim spojevima koji proizlaze iz rastuće urbanizacije i industrijalizacije [1]. Dostupnost čiste vode i izvori energije danas su među najvećim prioritetima za održivi gospodarski rast i društvenu dobrobit. Uz to, nedostatak pitke vode predstavlja globalni problem koji je moguće riješiti provođenjem politike očuvanja voda čiji je primarni cilj pročišćavanje otpadnih voda i njihova ponovna uporaba u industrijskim procesima, za navodnjavanje ili hranidbu stoke čime bi se štedjela voda za piće. Prisutnost zagađivala u vodi za posljedicu imaju štetan učinak na okoliš i ljudsko zdravlje. Stoga je korištenje naprednih oksidacijskih procesa koji podrazumijevaju učinkovito uklanjanje zagađivala neophodno za očuvanje okoliša i ljudsko zdravlje. Kao posljedica toga, postoji potreba za učinkovitim i održivim metodama uklanjanja zagađivala iz vode jer su konvencionalne metode obrade vode preskupo, neučinkovite i nisu ekološki prihvatljive s obzirom da uzrokuju sekundarna zagađenja. Napredni oksidacijski procesi privlače pozornost zbog mogućnosti potpunog uklanjanja velikog broja zagađivala kroz reakcije oksidacije i redukcije u vodi. Među njima fotokataliza na bazi poluvodiča ističe se kao učinkovit postupak u pročišćavanju otpadnih voda zbog svog potencijala u pročišćavanju otpadnih voda gdje je reakcijski proces potpomognut fotonima uz prisutnost poluvodičkog katalizatora [2].

Titanijev dioksid (TiO_2) je poluvodički materijal n-tipa sa širokom energijom energetskog procjepa od 3,2 eV za anatas fazu. Nakon cijepanja vode na vodik i kisik pomoću titanijeva dioksida od strane Fujishime i Honde 1972. godine, TiO_2 je dobio zamah u području znanosti i tehnologije. Njegova iznimna svojstva poput toplinske, mehaničke i kemijske postojanosti te netoksičnosti i prvenstveno niske cijene čine ga temeljem primjene u mnogim područjima. Praktična primjena TiO_2 je vrlo široka poput aditiva u bojama, plastici, proizvodima za osobnu njegu poput kozmetike i kremama za sunčanje. Također se koristi u medicini, skladištenju energije (solarne ćelije, elektrode i baterije), te pročišćavanju zraka i vode. Posebno se ističe njegova uloga u katalitičkoj primjeni budući da TiO_2 pokazuje odličnu fotokatalitičku aktivnost u mnogim procesima uklanjanja zagađivala iz okoliša. Glavni nedostatak TiO_2 je visoki energetski procjep i brza rekombinacija elektrona i šupljina [3]. Strategija prevladavanja ograničenja nanočestica TiO_2 fotokatalizatora bazira se na nanokompozitnim materijalima s ciljem razvoja fotokatalitičkih materijala s nižim energetskim procijepom i učinkovitim

rekombinacijom elektron-šupljina (e^-h^+). Modifikacija TiO_2 s materijalima na bazi ugljika kao što je grafen odnosno njegovih derivata grafenov oksid (GO) i reducirani grafenov oksid (rGO) je obećavajuća zbog njihove velike specifične površine. Također, derivati grafena imaju glavnu ulogu u fotokatalitičkim procesima jer su izvrsni spojevi za prijenos elektrona. Odlična vodljivost reduciranoga grafenova oksida ima potencijal odvajanja fotogeneriranih parova elektron-šupljina i smanjenje rekombinacije. Za pripremu $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitnih materijala obećavajuća je hidrotermalna/solvotermalna metoda sinteze koja u odnosu na druge metode sinteze nanomaterijala je jednostavnija, jeftinija i ekološki prihvatljivija. Također, odlikuju je parametri koji imaju važnu ulogu u fotokatalitičkoj primjeni kao što su željena morfologija, visoka čistoća i velika specifična površina produkata sinteze [4]. Pokazalo se da $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozit ima bolja svojstva od čistoga TiO_2 [5], [6], stoga bi mogućnost korištenja $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita kao fotokatalizatora uvelike doprinijela efikasnom uklanjanju zagađivala poput metilenskog modrila iz vodenog medija.

1.2. Cilj i hipoteza istraživanja

Glavni cilj ovog rada bio je usmjeren na sintezu grafenova oksida Hummersovom metodom te pripremu $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita. Hidrotermalnom/solvotermalnom metodom pripremljen je $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozit uz optimiranje parametara sinteze poput količine grafenova oksida, trajanja i temperature sinteze s ciljem pripreme nanokompozitnog materijala poboljšanih morfoloških, strukturnih, optičkih i fotokatalitičkih svojstava u odnosu na nanočestice TiO_2 . Sintetizirane nanočestice TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita detaljno su karakterizirane nakon toplinske obrade. Također su provedeni fotokatalitički testovi koji su pokazali poboljšanu aktivnost $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita u razgradnji metilenskog modrila u odnosu na nanočestice TiO_2 . Shodno tome predloženi su sljedeći ciljevi i hipoteza istraživanja.

Ciljevi istraživanja:

- Razvoj nanokompozita na bazi titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida hidrotermalnom/solvotermalnom sintezom s fotokatalitičkom aktivnošću uz djelovanje simuliranog Sunčevog zračenja.
- Određivanje optimalnog sastava fotokatalizatora s kojim se postiže najveća brzina fotokatalitičke razgradnje bojila.

Istraživanje se temelji na sljedećoj hipotezi:

Hidrotermalnom/solvotermalnom sintezom i optimizacijom sastava fotokatalizatora moguće je sintetizirati nanokompozite na bazi $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ za primjenu u fotokatalitičkom procesu razgradnje bojila djelovanjem simuliranog Sunčevog zračenja.

1.3. Metodologija i plan istraživanja

Za postizanje učinkovitog fotokatalitičkoga uklanjanja metilenskog modrila iz vodenog medija provedena su ispitivanja prema sljedećoj metodologiji:

- i. Hummersova metoda korištena je za pripravu grafenova oksida iz grafitnih čestica. Pripravljene grafenove okside karakterizirane su različitim tehnikama karakterizacije u svrhu potvrđivanja uspješne oksidacije i raslojavanja grafita u grafenov oksid. Fazni sastav određen je primjenom Ramanove spektroskopije i rendgenske difrakcije (engl. *X-ray diffraction*, XRD). Prisutnost kisikovih funkcionalnih skupina određena je infracrvenom spektroskopijom s Fourierovom transformacijom u načinu rada prigušene totalne refleksije (engl. *fourier transform infrared spectroscopy – attenuated total reflectance*, FTIR–ATR). Rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) potvrđena je vrsta kemijskih veza te redukcija GO. Morfologija pripremljenog grafenova oksida proučavana je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa (engl. *scanning electron microscopy*, SEM), dok je omjer kisika i ugljika prisutnog u pripremljenim GO i rGO određen energetske razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (engl. *energy dispersive X-ray analysis*, EDS).
- ii. Za pripravu nanočestica TiO_2 odabran je titanijev izopropoksid kao prekursor. Koloidna otopina TiO_2 sola pripravljena je upotrebom 2-propanola kao otapala, acetilacetona za kompleksiranje i dušične kiseline kao katalizatora.
- iii. Hidrotermalnom/solvotermalnom sintezom pripremljeni su uzorci $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita. Koloidna otopina TiO_2 sola i suspenzija sintetiziranoga grafenova oksida pomiješani su u odgovarajućim omjerima odnosno dodano je 4, 8 i 16 mas.% grafenova oksida te su toplinski obrađeni pri 180 °C tijekom 6 h u autoklavu. Po završetku sinteze produkti su centrifugirani, odnosno talog je odvojen od supernatanta. Sintetizirani uzorci su zamrznuti te su liofilizirani tijekom 48 h, zatim su toplinski obrađeni pri 300 °C. Hidrotermalnom/solvotermalnom sintezom i toplinskom obradom GO se reducirao u rGO.

- iv. U svrhu karakterizacije pripremljenih $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita određen im je kemijski sastav, kristaliničnost, morfologija i optička svojstva. FTIR metodom analizirana je kemijska priroda veze $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita. XPS analizom potvrđena je priroda kemijske veze, ali i atomska koncentracija elemenata (titanija, kisika, ugljika) u sintetiziranim $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitima. Primjenom rendgenske difrakcijske analize određen je fazni sastav u sintetiziranim nanomaterijalima. Pretražnim elektronskim mikroskopom analizirana je morfologija pripremljenih $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita. Transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM, engl. *transmission electron microscopy*) određena je prosječna veličina i raspodjela veličine čestica u pripremljenim uzorcima. Pomoću EDS analize određen je elementarni sastav i homogenost elemenata u pripremljenim uzorcima, a Ramanovom spektroskopijom proučavani su defekti unutar $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita te prisutnost kristalne faze TiO_2 . Specifična površina određena im je snimanjem adsorpcijsko-desorpcijskih izoterma dušika Brunauer–Emmett–Teller metodom (BET). Optička svojstva analizirana su im pomoću UV–Vis difuzne spektroskopije (engl. *UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy*, DRS) i fotoluminiscencije (engl. *photoluminescence*, PL). Pomoću Kubelka–Munkove transformacije analizom UV–Vis DRS određena je energija energetske procjepa.
- v. Fotokatalitička aktivnost pripremljenih $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitnih materijala s različitim masenim udjelom rGO (4, 8 i 16 mas.%), ali i nanočestica TiO_2 određena je praćenjem razgradnje metilenskog modrila iz vodenog medija. Uz ispitivanje učinkovitosti fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila pripremljenih materijala, također su se proučavali različiti parametri fotokatalitičkog procesa. Primjerice, omjer rGO i TiO_2 u nanokompozitu odnosno morfologiji katalizatora, koncentracija katalizatora, pH vrijednost modelne otopine zagađivača, izvor i intenzitet zračenja, početna koncentracija otopine bojila i vodene matrice kako bi se simulirali što sličniji parametri kao u okolišu.
- vi. Na temelju rezultata ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti zaključeno je o utjecaju strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava pripremljenog $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita na učinkovitost razgradnje metilenskog modrila iz vodenog medija u odnosu na nanočestice TiO_2 .

1.4. Znanstveni doprinos

Na temelju provedenih istraživanja pripreme grafenova oksida Hummersovom metodom i hidrotermalne/solvotermalne metode sinteze nanokompozita na bazi titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida postignuti su sljedeći znanstveni doprinosi:

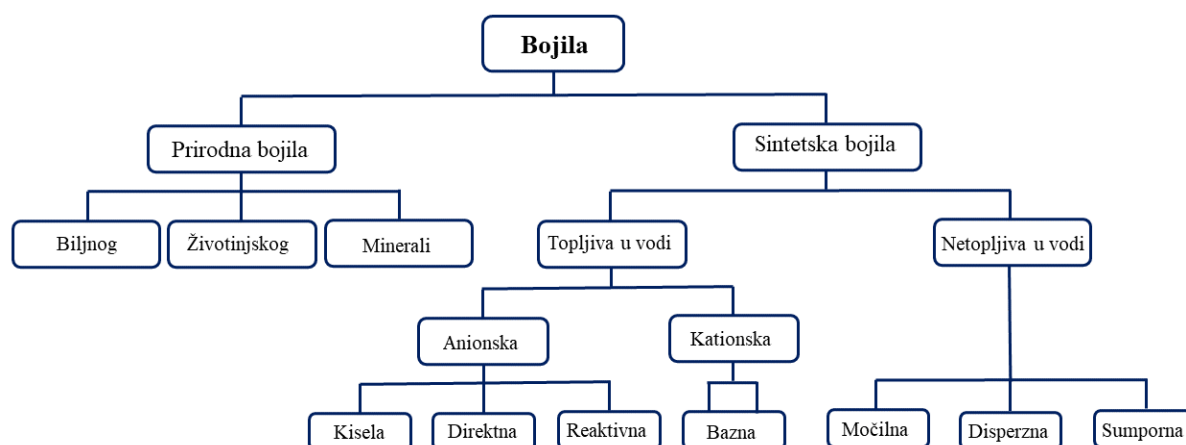
- Pripravljen je nanokompozit na bazi titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida sa zadovoljavajućim strukturnim, morfološkim i optičkim svojstvima te sa učinkovitom fotokatalitičkom aktivnošću uklanjanja metilenskog modrila iz vodenog medija djelovanjem ultraljubičastog zračenja, simuliranog i prirodnog Sunčevog zračenja.
- Vrednovan je maseni udio reduciranoga grafenova oksida u nanokompozitu na bazi titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida za fotokatalitičku djelotvornost razgradnje metilenskog modrila.
- Vrednovan je utjecaj parametara fotokatalitičkoga procesa na djelotvornost razgradnje metilenskog modrila iz vodenog medija.

2. OPĆI DIO

2.1. Bojila

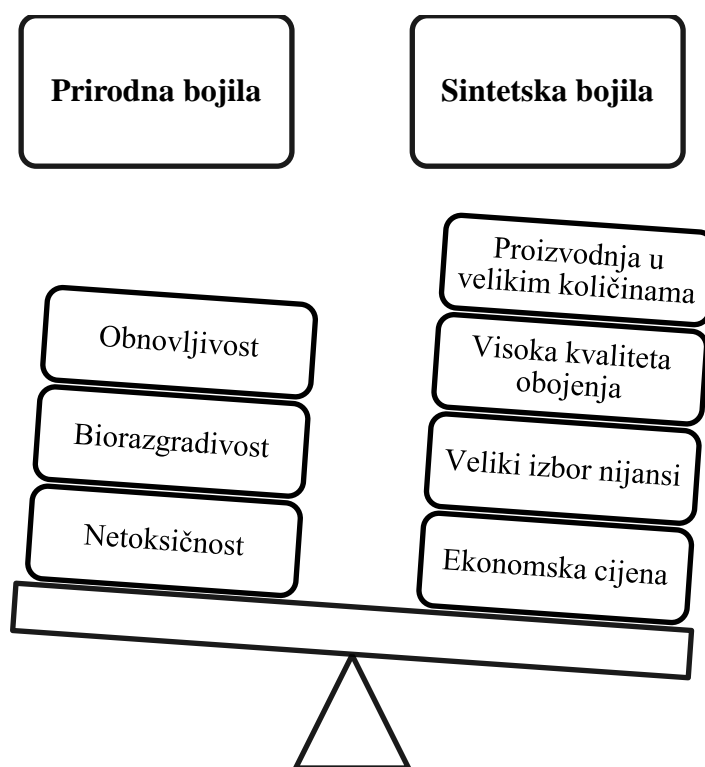
Bojila su aromatske molekule često međusobno povezane aromatskim prstenovima. Za razliku od većine organskih spojeva, bojila posjeduju obojenje jer apsorbiraju svjetlost vidljivog spektra 400–700 nm, imaju najmanje jednu kromofornu skupinu i konjugirani sustav odnosno strukturu s izmjeničnim dvostrukim i jednostrukim vezama, te pokazuju rezonanciju elektrona, što je stabilizator u organskim spojevima. Ako bilo koja od ovih značajki nedostaje u molekularnoj strukturi bojila gubi se obojenje [7], [8].

Prema podrijetlu bojila se dijele na prirodna i sintetička bojila. Prirodna bojila dolaze iz biljnih izvora poput kore, lišća, korijena te životinjskog podrijetla i minerala (vidjeti [sliku 2.1.](#)). Prirodna bojila su manje toksična i manje izazivaju alergije u odnosu na sintetička bojila. Otpadne vode nastale iz prirodnih bojila mogu se učinkovito tretirati biološkim postupcima razgradnje [9]. Prirodna bojila zamijenila su sintetička bojila njihovim otkrićem krajem 19. stoljeća. *Mauveine* ili organsko anilinsko bojilo je mješavina spojeva i prekretnica u povijesti organske sinteze. To je prvo komercijalno uspješno sintetičko organsko bojilo, a slučajno ga je dobio William Henry Perkin 1856. godine dok je pokušavao sintetizirati lijek kinin protiv malarije [10]. Glavna karakteristika prvog sintetičkog bojila je njegova uočljiva ljubičasta boja i činjenica da se postojano fiksirala na svilu [11]. Struktura *mauveina* sastoji se od mješavine više od trinaest različitih metilnih derivata (C24 do C28) 7-amino-5-fenil-3-(fenilamino)fenazin-5-ijevih spojeva, koji se razlikuju u broju metilnih skupina, koje se kreću od nijedne (*pseudo-mauveine*) do četiri (*mauveine D*) skupine [12]. Ljubičasto obojenje u rasponu apsorpcije od 540 do 550 nm posljedica je strukture spojeva u mauveinu [11].



Slika 2.1. Klasifikacija bojila na temelju podrijetla i njihove topljivosti u vodi.

Sintetska bojila danas se široko koriste u svakodnevnom životu, a razlog široke uporabe je proizvodnja u velikim količinama po ekonomičnim cijenama s visokom kvalitetom obojenja, ali i veliki izbor nijansi bojila koje nadmašuju ekološke prednosti prirodnih bojila [9], [13]. Ravnoteža između sintetskih i prirodnih bojila prikazana je na [slici 2.2](#). Iako sintetska bojila predstavljaju negativan utjecaj na okoliš i dalje ostaju primarna korištena bojila u svakodnevnom životu. Bojila su organski spojevi koji u svojoj strukturi imaju tri karakteristične skupine: kromoforne skupine, auksokromne skupine i konjugirane aromatske strukture (benzenski prstenovi, antracen, itd.) [14]. Nezasićeni aromatski spojevi ispunjavaju karakteristike poput intenzivnosti bojila, topljivosti i postojanosti. Kromoforske molekule su nezasićeni organski spojevi čija se struktura sastoji od atoma u kojima je raspored jednostruke i dvostruke veze rezonirane s nestabilnim mezomernim oblikom čime se omogućuje apsorpcija svjetlosnih zraka [14], [15]. Najpoznatije kromoforne skupine su: nitro ($-\text{NO}_2$), azo ($-\text{N}=\text{N}-$), nitrozo ($-\text{N}=\text{O}$), tiokarbonil ($-\text{C}=\text{S}$), karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) i alkeni ($-\text{C}=\text{C}-$). Kromoforska molekula ima mogućnost bojanja samo dodavanjem drugih skupina atoma nazvanih auksokrom. Auksokromne skupine omogućuju fiksaciju bojila i mogu modificirati boju bojila. Auksokromne skupine mogu biti kisele ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3$ i $-\text{OH}$) ili bazne ($-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ i $-\text{NR}_2$) dok ostatak atoma molekule odgovara matrici. Broj funkcionalnih skupina prisutnih u strukturi bojila je odgovoran za intenzitet bojila [13], [16].



Slika 2.2. Ravnoteža između sintetskih i prirodnih bojila.

Razvojem industrije, količina, ali i raznolikost bojila povećavale su se kroz povijest. Zbog lakše identifikacije bilo ih je potrebno klasificirati. Godine 1924. objavljeno je prvo izdanje indeksa bojila s popisom od preko 1200 organskih i sintetskih bojila [8]. Indeks bojila uveden je kako bi se bojila mogla lakše razlikovati. 2021. godine, indeks bojila sadržavao je 27000 pojedinačnih proizvoda pod 13000 generičkih naziva i svojstava [8]. Postoji nekoliko različitih klasifikacija, na temelju njihove strukture, izvora, boje, topljivosti i načina primjene. U osnovi, najčešća klasifikacija temelji se na njihovoj kemijskoj strukturi, podrijetlu i primjeni [17]. Sintetska bojila mogu se podijeliti na topljiva u vodi (kisela, bazna, direktna i reaktivna bojila) i netopljiva u vodi (močilna, disperzna i sumporna bojila) kao što je prikazano na [slici 2.1.](#) [18], [19], [20].

2.2. Bojila u okolišu

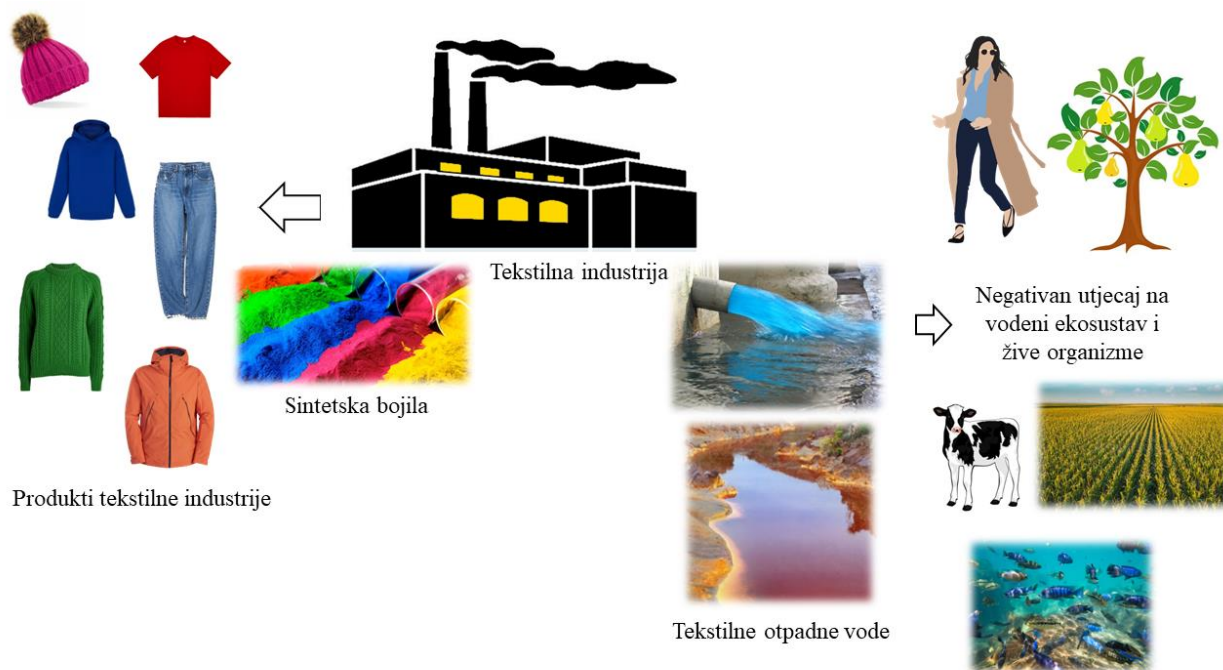
Ljudske aktivnosti na Zemlji uvelike utječu na okoliš i njegovo onečišćenje ispuštanjem raznih zagađivala. To je dovelo do pogoršanja kvalitete zraka, prekomjernog iskorištavanja tla i njegove neplodnosti zbog neprikladnog upravljanja, a naše prirodne vode postaju sve zagađenije [21]. Voda je najvrjedniji resurs za život na Zemlji. Nitko ne može preživjeti bez vode. Niti jedan dio društva ne može dobro funkcionirati bez vode. Zemljina površina prekrivena je dvjema trećinama vodom i može se naći posvuda. Voda postoji u rijekama, jezerima, oceanima, ribnjacima, itd., kao i ispod površine Zemlje (tzv. podzemne vode). Morska voda čini oko ~97 % vode na Zemlji, a samo ~3 % ukupne vode na Zemlji je konzumna slatka voda. Slatka voda je neravnomjerno rasprostranjena po Zemlji u obliku rijeka, jezera, potoka i ledenjaka. Unatoč velikoj važnosti za ljudski život, zagađenje vode od strane ljudskih aktivnosti raste iz dana u dan [22], [23]. Voda je ključna za svaku stanicu našeg tijela i neophodna je komponenta zdravog života na Zemlji, no ipak postaje sve zagađenija kao rezultat urbanizacije i globalizacije.

Promjene u fizikalnim, kemijskim i biološkim parametrima kvalitete vode u vodenim tijelima kao što su rijeke, jezera, kanali, bunari (podzemne vode) i oceani smatramo onečišćenjem vode. Otpadne vode dovode do ozbiljnog onečišćenja površinskih voda, podzemnih voda i tla. Prema masenom udjelu, većina otpadnih voda sadrži oko 99,9 % vode i 0,1 % zagađivala. Čak i vrlo mala koncentracija zagađivala (manje od $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) ima vrlo negativan utjecaj na zdravlje živih bića. Danas, zagađenje slatkovodne vode smatra se jednim od zabrinjavajućih problema koji zahtijevaju hitno rješenje [24], [25]. Pesticidi, lijekovi, teški metali, ulja, deterdženti, industrijske kemikalije i bojila mogu smanjiti kvalitetu vode. Izvori zagađivala u slatkim

vodama mogu biti otpadne vode tekstilne, farmaceutske, prehrambene, kožne industrije, industrije bojila i lakova. Također, izvori mogu biti kućanstva, te djelomično pročišćene otpadne vode iz uređaja za pročišćavanje otpadnih voda [8], [26]. Tekstilna industrija i primjena pesticida u poljoprivredi najveći su zagađivači slatkovodnih voda na globalnoj razini [19], [27], [28]. Tekstilna industrija jedan je od najvećih zagađivača površinskih i podzemnih voda jer koristi čak 8000 različitih kemikalija i ogromne količine vode [29]. Prema procjeni Svjetske banke, oko 17–20 % industrijske otpadne vode nastaje bojenjem i obradom tekstilnih vlakana [18], [30]. Iako tekstilna industrija pruža značajne ekonomske koristi, također uzrokuje velike ekološke probleme proizvodeći toksične otpadne vode s negativnim posljedicama na žive organizme u okolišu i ljudsko zdravlje [31]. Tekstilne otpadne boje karakterizira visoka biološka (engl. *biological oxygen demand*, BOD) i kemijska potrošnja kisika (engl. *chemical oxygen demand*, COD), velika koncentracija dušika, kiselost, nizak pH, visoka koncentracija suspendiranih krutina i otopljenih tvari, tenzida, bojila, teških metala i drugih topljivih tvari zbog korištenja velikog broja kemikalija tijekom procesa za bojanje proizvoda [32], [33].

Jedan od glavnih zagađivala koji uvelike onečišćuje vode su bojila koja se ispuštaju iz industrijskih postrojenja koje proizvode tekstil, kozmetiku, papir, kožu i plastiku [34]. Tekstilna industrija na globalnoj razini jedna je od industrija koja najviše zagađuje vode i okoliš zbog velike količine vode koja se upotrebljava tijekom procesa proizvodnje jer se bojila gube i ispuštaju u otpadnu vodu tijekom aktivnosti mokre obrade. Uzrok tome je što bojila nisu u potpunosti fiksirana na vlakno tijekom procesa bojanja [35]. Svjetska banka procjenjuje da otprilike petina globalne zagađene industrijske vode dolazi od obrade otpadnih voda i bojenja tekstila. Bojenje, ispiranje i obrada tekstila koriste velike količine čiste vode. Voda koja je prošla proces proizvodnje u tekstilnoj industriji zagađuje okoliš zbog svog sastava, ali i enormno velike količine koja se ispušta u okoliš. Otpadne vode od bojenja sadrže visoke koncentracije opasnih spojeva, deterdženata, ulja, sapuna, masti, sulfida, sode i otpada koji sadrži lužine [36]. Otpadne vode koje sadrže bojila ispuštaju se u vodotokove rijeka, mora ili oceane, a nisu biorazgradive zbog svoje stabilnosti i složene aromatske strukture (azo, antrakinonske, sumporne, trifenilmetilne i fatalocijaninske skupine) te sprječavaju prodiranje svjetlosti u dubinu vodenog okoliša. Kao rezultat toga, postoje ozbiljne ekološke posljedice kao što su promjena vodenog okoliša u kvaliteti odnosno boji i mirisu vode te toksičnosti, a s druge strane ometaju prodor Sunčeve svjetlosti koja je neophodna za proces fotosinteze za vodenu floru i faunu. Također ometa mehanizam prijenosa kisika, važan parametar života u vodi na granici zrak-voda [14], [37]. Zagađene otpadne vode postale su značajan uzročnik degradacije

okoliša i bolesti ljudi [38]. Kada bojila iz tekstilne industrije završe u vodenom okolišu složenije je tretirati obojene industrijske otpadne vode jer su vrlo nedosljedne i u nijansama i u koncentracijama samog bojila (vidjeti [sliku 2.3.](#)) [35]. Zadatak zajednice je odabrati učinkoviti i ekološki proces kojim bi se voda i okoliš očistili od štetnih zagađivala poput bojila.



Slika 2.3. Korištenje sintetskih bojila u tekstilnoj industriji i ekotoksikološki utjecaj tekstilnih otpadnih voda.

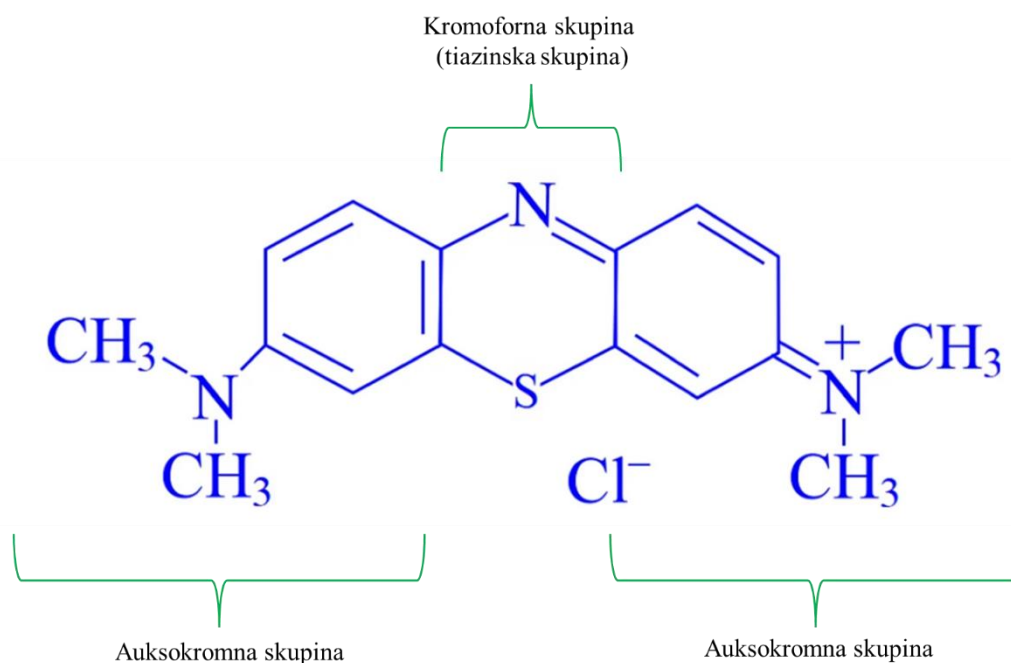
2.2.1. Metilensko modriilo

Metilensko modriilo (MB) je tiazinsko kationsko bojilo koje ima heterocikličku aromatsku strukturu. Prvi put je sintetizirano na bazi anilina za bojanje pamuka 1876. godine od strane Heinrich Caro iz Badische Anilin i Soda Fabrik [39]. Na sobnoj temperaturi je prah tamnozeleno boje bez mirisa koji otapanjem u vodi daje plavu boju. Maksimalna apsorbpcija svjetlosti je na valnoj duljini od 664 nm, a konstanta disocijacije kiseline (pK_a) MB je 3,8 [40]. Topljiv je u vodi, metanolu, 2-propanolu, etanolu, acetonu i etil acetonu [41]. Apsorpcijski maksimum iznosi $43,6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [42]. Temperatura tališta (T_m) je u rasponu od 100 do $110 \text{ }^\circ\text{C}$ [43]. U [tablici 2.1.](#) se nalaze opći podaci o metilenskom modriilu. Obojenje metilenskog modriila ovisi o njegovim kromofornim i auzokromnim skupinama. Kromoforna skupina je N–S konjugirani sustav na središnjem aromatskom prstenu odnosno tiazinska skupina, dok su

auksokromne skupine one skupine koje sadrže dušik sa slobodnim parom elektrona na benzenskom prstenu [44]. [Slika 2.4.](#) prikazuje strukturnu formulu metilenskog modrila.

Tablica 2.1. Opći podaci o metilenskom modrilu [44], [45].

Grupa	Bojilo
Vrsta	Tiazinsko
Molekulska formula	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Molarna masa	$319,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
IUPAC naziv	3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-5-ijev klorid
CAS broj	61-73-4
Indeks bojila (CI)	52015
pKa	3,8



Slika 2.4. Strukturna formula bojila metilensko modrilo [45].

Metilensko modrilo se najviše koristi u tekstilnoj industriji za bojenje svile, vune i pamuka, a samim time ispušta se velika količina metilenskog modrila u okoliš [46]. Ono postoji kao kation u vodi te se proučava zbog svog snažnog afiniteta prema krutim tvarima [47]. Zbog svoje visoke toksičnosti iznad određene koncentracije u vodama postaje prijetnja za okoliš i ljudsko zdravlje te je vrlo važno njegovo adekvatno uklanjanje [48]. Metilensko modrilo još se primjenjuje u velikom broju industrija poput farmaceutske, prehrambene i papirne [44], [49], [50]. Zbog svojih širokih svojstava koristi se u biomedicini kao terapijsko sredstvo za liječenje malarije

i anemije [51]. Koristi se kao fotosenzibilizirajuće sredstvo za fotodinamičku inaktivaciju virusa ribonukleinske kiseline (engl. *ribonucleic acid*, RNA) poput virusa humane imunodeficijencije (engl. *human immunodeficiency virus*, HIV), hepatitisa B i C u plazmi [52]. Također, pokazao je blagotvorni učinak na poboljšanje pamćenja i Alzheimerove bolesti, a klinički se koristi u lijekovima za liječenje infekcija urinarnog trakta, psorijazu, operacijama štitnjače i fotodinamičkom liječenju karcinoma [44], [53]–[55]. Metilensko modriilo je poslužilo kao glavni spoj za razvoj tricikličkog antidepresiva klorpromazina [56]. Metilensko modriilo se također koristi za liječenje gljivičnih infekcija u akvakulturi [45]. Iako ne pripada skupini opasnih kemikalija, metilensko modriilo kada završi u okolišu može imati štetne učinke na okoliš i ljudsko zdravlje te je vrlo važno da se ukloni iz otpadnih voda.

2.3. Metode obrade vode

Dostupna čista voda i izvori energije danas su među najvećim prioritetima za održivi gospodarski rast i društvenu dobrobit. Nestašica vode globalno je sve veći problem zbog čega je neophodno pročišćavanje otpadnih voda i njihovo ponovno korištenje u industrijskim procesima za navodnjavanje i hranidbu stoke, čime se štedi pitka voda za piće. Čista pitka voda ključna je za pravilno funkcioniranje ljudskog tijela. Međutim, sve veća prisutnost zagađivala u okolišu progresivno pogoršava standard čistoće vode, a zagađenje vode postao je jedan od glavnih uzroka ugroze ljudskog zdravlja [53], [57]. Metode pročišćavanja otpadnih voda ovise o sastavu i količini zagađenosti odnosno njihovoj mogućnosti ponovne uporabe, ali i o ekonomskoj isplativosti [58]. Pročišćavanje otpadnih voda vrlo je važno provesti učinkovitim procesima obrade bez opasnosti za ljudsko zdravlje i okoliš.

Konvencionalna obrada otpadnih voda je kombinacija fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa za uklanjanje raspršenih ili otopljenih krutih tvari organskih zagađivala iz otpadnih voda [59].

Proces kemijskog taloženja kod pročišćavanja otpadnih voda uključuje kemikalije kao što su hidroksidi, karbonati i sulfidi koji reagiraju sa zagađivalima prisutnim u otopini i stvaraju talog koji se jednostavno može taložiti. Kemikalije unesene u koagulacijski spremnik stupaju u interakciju s molekulama bojila i stvaraju se talozi. Glavni nedostatak procesa kemijskog taloženja je stvaranje ogromne količine mulja odnosno sekundarnog onečišćenja koji mora biti uklonjen, što značajno poskupljuje sam procesni postupak [31].

Fizikalni procesi kao što su adsorpcija, ionska izmjena i membranska filtracija koriste se za obradu otpadne vode koja sadrži bojila s vrlo visokom učinkovitošću uklanjanja u rasponu od

86 do 99 % s procesom adsorpcije koji ima najbolju efikasnost [60]. Fizikalni procesi imaju brojne prednosti, uključujući jednostavnost procesa i nisku cijenu, a prisutnost toksičnih tvari nema inhibitorni učinak [61]. Međutim, fizikalne metode obrade vode često se ne preferiraju zbog niza nedostataka, uključujući otrovne nusproizvode i proizvodnju mulja, kao i ograničene primjenjivosti [62]. Nadalje, visoke temperature, COD, BOD, pH, boja i teški metali često ometaju njihovu primjenu u pročišćavanju tekstilnih otpadnih voda [19].

Metoda ionske izmjene pročišćavanja tekstilnih otpadnih voda koristi se radi njezinih prednosti poput niske cijene, regeneracije, jednostavnosti, fleksibilnosti i visoke učinkovitosti. Mehanizam ionske izmjene pri uklanjanju bojila temelji se na jakim interakcijama između funkcionalnih skupina smola i naboja na molekulama bojila [62].

Membranska filtracija je jednostavan i učinkovit proces, ali začepljenja membrana česticama u otpadnoj vodi predstavljaju problem te se membrane povremeno moraju mijenjati, a time postupak nije ekonomičan zbog dodatnih ulaganja odnosno poskupljenja procesa obrade [60]. Adsorpcija je površinski proces u kojem se adsorbirane molekule ili ioni iz tekuće faze privlače na čvrstu površinu adsorbensa i nešto je skuplji od ostalih postupaka ovisno o svojstvima i tehnici pripreme adsorbensa [30]. Adsorbenti obično imaju poroznu strukturu koja povećava ukupnu izloženu površinu zagađivalu čime se postiže brža i učinkovita adsorpcija molekula bojila [63].

Tehnike obrade tekstilnih otpadnih voda poput filtracije i adsorpcije su nedestruktivne metode zbog prijenosa zagađivala iz tekuće faze na čvrstu površinu koja zahtijeva daljnju obradu kako bi se u potpunosti uklonila zagađivala [64], [65]. Za razliku od ovih tehnika, biološke metode pročišćavanja tekstilnih otpadnih voda lakše su primjenjive, stvaraju manje mulja, zahtijevaju manje kemijskih reagensa, jeftinije su, štede energiju i sigurnije su za okoliš.

Metode bioloških procesa uključuju mikroorganizme (bakterije, alge i gljivice) i enzime te su se pokazale obećavajućim pristupom u obradi industrijskih tekstilnih otpadnih voda [66], [67]. Međutim, jedan od glavnih nedostataka bioloških procesa je manja učinkovitost postupka obrade, ali i dugotrajnost procesa budući da su mnoga organska zagađivala koja se ispuštaju iz tvornica tekstilne industrije otporna na biološke tehnike obrade. Također, procesne uvjete potrebne za rast mikroorganizama teško je prilagoditi i trebaju se primjenjivati kroz dulje vremensko razdoblje [68], [69].

Kako konvencionalne metode uklanjanja bojila iz otpadnih voda nisu dovoljno učinkovite, ekonomične i ekološki održive zbog korištenja ogromnih resursa kao što su potrošnja energije, vrijeme, infrastruktura, razni materijali, radna snaga i kapital, više pozornosti se posvećuje naprednim procesima obrade voda kao obećavajućim procesima za učinkovito uklanjanje postojanih zagađivala iz otpadnih voda bez stvaranja sekundarnog zagađivala. Zbog navedenog, fotokemija postaje temeljni cilj održivog razvoja za čistu vodu i energiju [61].

2.4. Napredni oksidacijski procesi

Napredni oksidacijski procesi (NOP), (engl. *advanced oxidation processes*, AOPs) u svrhu pročišćavanja pitke vode počeli su se istraživati od osamdesetih godina 20. stoljeća [36]. Od tada do danas napredni oksidacijski procesi se sustavno proučavaju za pročišćavanje otpadnih voda. Oni obuhvaćaju ekološki prihvatljive i inovativne tehnike za pročišćavanje otpadnih voda [70]. Prvenstveno se primjenjuju za učinkovitu razgradnju anorganskih i organskih onečišćivala iz otpadnih voda jer konvencionalne metode kao što su adsorpcija, biološka obrada, filtracija, kemijska obrada, flokulacija, itd., nisu dovoljno učinkovite da razgrade posebno aromatske i heterocikličke skupine u molekularnoj strukturi zagađivala [71], [72].

Glavnu ulogu u naprednim oksidacijskim procesima ima hidroksilni radikal ($\cdot\text{OH}$) zbog velike reaktivnosti i snažnog oksidacijskog potencijala koji iznosi $E^\circ=2,8\text{ V}$ [73]. $\cdot\text{OH}$ je izrazito nestabilan radikal s kratkim poluživotom od samo 10^{-10} s [74]. Prema reaktivnosti nalazi se odmah iza fluora koji ima oksidacijski potencijal $E^\circ=3,03\text{ V}$, što mu daje sposobnost širokog raspona razgradnje zagađivala s izuzetno velikom konstantom brzine razgradnje reda veličine $10^6\text{--}10^9\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [75]. [Slika 2.5.](#) prikazuje specifične karakteristike $\cdot\text{OH}$ radikala koji čini napredne oksidacijske procese moćnom tehnikom za uklanjanje zagađivala [36], [76]. S vremenom je koncept naprednih oksidacijskih procesa proširen na procese s anorganskim sulfatnim ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) i karbonatnim ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) radikalima [73], [77]. Upotrebom naprednih oksidacijskih procesa očekuje se kako će hidroksilni radikal kao snažno oksidacijsko sredstvo potpuno razgraditi i mineralizirati organska zagađivala iz otpadnih voda i pretvoriti ih u netoksične spojeve poput vode, ugljikova dioksida i pripadajućih mineralnih kiselina [78], [79]. Napredni oksidacijski procesi se pokazuju učinkovitima i ekološki prihvatljivijima za uklanjanje postojanih onečišćivala poput bojila, pesticida, farmaceutika i sl. iz otpadnih voda budući da ne pretvaraju toksična zagađivala iz jedne faze u drugu poput adsorpcije nego ih mineraliziraju u netoksične spojeve [80]–[83]. U primjeni naprednih oksidacijskih procesa za pročišćavanje otpadnih voda uz djelovanje energije dolazi do stvaranja radikala. Izvori energije

u naprednim oksidacijskim procesima za stvaranje hidroksilnih radikala su fotoni odnosno elektromagnetsko zračenje, električna, mehanička i kemijska energija. Fentonov proces stvara $\cdot\text{OH}$ radikal katalitičkom redoks reakcijom redukcije vodikova peroksida (H_2O_2) uz istovremenu oksidaciju željezova(II) iona (Fe^{2+}) u željezov(III) ion (Fe^{3+}) [84]. $\cdot\text{OH}$ radikali se stvaraju u reakciji ozona s H_2O_2 u alkalnom mediju gdje se molekula O_3 razlaže na slobodne radikale ($\text{O}_2^{\cdot-}$ i HO_2^{\cdot}), a zatim na dva $\cdot\text{OH}$ [36].

U korona (engl. *corona*) procesima koriste se električni izvori za stvaranje radikala koji nastaju električnim pražnjenjem visokog napona u vodi [85]. U procesima koji se temelje na energiji elektromagnetskog zračenja za stvaranje $\cdot\text{OH}$ radikala, fotoni imaju iznimno širok raspon energije, od vidljivog zračenja do γ -zraka [86], [87].

Među naprednim procesima oksidacije jedan od najperspektivnijih je heterogena fotokataliza na bazi TiO_2 zbog svoje iznimne učinkovitosti i jednostavnosti samog procesa. U fotooksidaciji potpuna oksidacija organskih zagađivala odvija se vrlo brzo, bez stvaranja opasnih sekundarnih zagađivala koristeći aktivne i jeftine katalizatore koji se koriste u reaktorskim sustavima [88].



Slika 2.5. Karakteristike $\cdot\text{OH}$ radikala [36].

2.4.1. Heterogena fotokataliza

Fotoliza je jedan od abiotičkih procesa razgradnje zagađivala u okolišu. Fotolitička razgradnja zagađivala u okolišu podijeljena je na dva načina: izravna i neizravna. Izravnom fotolizom dolazi do pobude kromofornih skupina UV zračenjem Sunčeva spektra čime molekula zagađivala prelazi u pobuđeno stanje nakon čega dolazi do razgradnje. Zagađivala koja nemaju kromoforne skupine ne apsorbiraju Sunčevo zračenje iznad 290 nm. Neizravnom fotolizom dolazi do razgradnje zagađivala kada tvari prisutne u vodi poput otopljenih organskih tvari apsorbiraju Sunčevu svjetlost i dolazi do stvaranja reaktivnih kisikovih vrsta koje mogu oksidirati zagađivalo. Za određena zagađivala u vodi sama fotolitička reakcija odnosno djelovanje svjetlosti nije dovoljno učinkovito za efikasno uklanjanje zagađivala zbog ograničena raspona valnih duljina fotona. Dosegom kvantnog zračenja određuje se učinkovitost fotolitičke razgradnje zagađivala. Karakterističan je za svaki spoj, a ovisan je o intenzitetu zračenja pri određenoj valnoj duljini i molarnom ekstinkcijskom koeficijentu zagađivala. Kod kemijskih reakcija, definira se kao omjer broja molekula koje reagiraju u određenoj reakciji i broja fotona koje su apsorbirale molekule. Ograničenje fotolitičkih procesa je što svega 5 % ukupne energije Sunčeva spektra pripada UV zračenju, dok se čak 45 % odnosi na vidljivo zračenje [76], [89], [90].

Kako bi uklanjanje zagađivala bilo potpuno učinkovito bez negativnih učinaka za okoliš i ljude u reakcijama se koriste katalizatori. Fotokatalizatori su tvari koje pod djelovanjem svjetlosti ubrzavaju kemijsku reakciju [91]. Fotokataliza se definira kao ubrzanje fotokemijske reakcije prisutnošću poluvodičkog katalizatora koji se aktivira apsorpcijom zračenja s energijom iznad njegove energije energetskog procjepa (engl. *band gap energy*, E_g) [76].

Kako bi poluvodič bio efikasan fotokatalizator mora imati sljedeća svojstva [92], [93]:

- netopljiv u vodi,
- biološki i kemijski inertan,
- otporan na koroziju,
- što niži E_g ,
- pogodan za aktivaciju pod različitim izvorima zračenja,
- prihvatljiv cijenom.

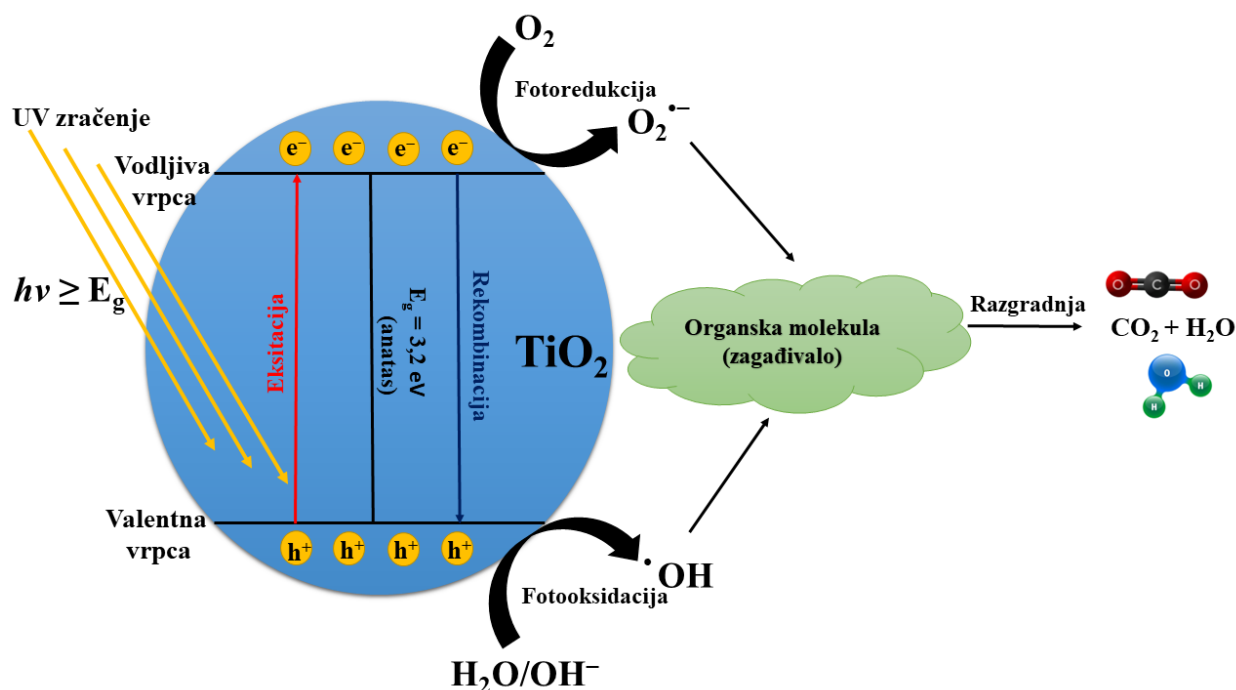
Među NOP-ima, heterogena fotokataliza se smatra ekološki prihvatljivim i održivim procesom za uklanjanje kemijski postojećih bojila. Tijekom fotokatalitičkoga procesa nisu potrebne nikakve kemikalije ili plinovi koji mogu stvarati opasna sekundarna zagađivala što je slučaj kod korištenja fizikalnih tehnika obrada voda [88]. Fotokataliza je jedna od obećavajućih bezopasnih metoda za uklanjanje toksičnih i postojećih zagađivala u jednostavnije netoksične spojeve [94]. Postoje dvije vrste fotokatalize: homogena i heterogena [95]. Kod homogene katalize reakcija se odvija u tekućoj fazi tijekom fotokatalitičkog procesa, a kod heterogene katalize, katalizator je u čvrstom stanju, a reakcija se odvija ili u tekućoj ili u plinovitoj fazi [95], [96].

Baly i suradnici prvi su koristili pojam fotokataliza 1921. godine gdje su fotokatalizu povezali s pojavama u kojima svjetlost ubrzava reakciju [97]. 1964. godine, Doerffler i Hanffe prvi su koristili pojam fotokataliza u kojoj objašnjavaju da svjetlost u kombinaciji s krutim katalizatorom utječe na tijek reakcije [98], [99]. Značajni napredak u istraživanju fotokatalize dogodio se 1972. godine kada su Fujishima i Honda objavili rad o fotokatalitičkom cijepanju vode na TiO_2 elektrodama [100]. Od tada pa do danas je fotokataliza na bazi TiO_2 privukla značajnu pozornost zbog svojih obećavajućih primjena u pročišćavanju otpadnih voda, kao i solarne pretvorbe energije. Rad Fujishime i Honde smatra se predvodnikom u promicanju istraživanja heterogene katalize uz prisutnost zračenja što je dovelo do brzog istraživanja i razvoja u polju naprednih oksidacijskih procesa kao inovativnih tehnologija za obradu vode zbog sposobnosti TiO_2 da oksidira organska i anorganska zagađivala u zraku i vodi putem redoks reakcija [64], [101]. Istražen je velik broj poluvodičkih fotokatalizatora za razgradnju raznih zagađivala [102]. Najčešći istraživani fotokatalizatori su metalni oksidi prijelaznih metala kao što su ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , SnO_2 , CeO_2 i MoO_3 zbog različite elektronske strukture (nezauzeta vodljiva vrpca i zaposjednuta valentna vrpca) [103], [104]. Mehanizam heterogene fotokatalize prvenstveno se opisuje sposobnošću poluvodičkog katalizatora da generira nositelje naboja pod svjetlosnim zračenjem nakon čega slijedi stvaranje slobodnih $\cdot\text{OH}$ radikala što dovodi do napredovanja reakcije odnosno razgradnje molekule zagađivala stvarajući H_2O i CO_2 [105].

Najvažnije značajke heterogene fotokatalize koje ju čine primjenjivom za obradu zagađenih otpadnih voda su [106]:

- oksidacija zagađivala na manje toksične spojeve,
- kisik potreban za reakciju može se dobiti izravno iz atmosfere,
- proces se odvija na sobnoj temperaturi i bez predtlaka,
- energija za fotoekscitaciju katalizatora može se direktno dobiti od izvora zračenja,
- katalizator je ekonomičan, netoksičan i može se dugotrajno koristiti.

Primjena heterogene fotokatalize najviše je zastupljena u uklanjanju zagađivala iz okoliša u odnosu na konvencionalne metode obrade otpadnih voda [105], [107]. [Slika 2.6.](#) prikazuje pojednostavljeni mehanizam za fotoaktivacije TiO_2 fotokatalizatora. Fotokatalizator karakterizira elektronska struktura u kojoj je najviša zauzeta energetska vrpca, nazvana valentna vrpca (engl. *valence band*, VB), a najniža prazna vrpca, nazvana je vodljiva vrpca (engl. *conduction band*, CB) koje su odvojene energijom energetskog procjepa. Širina energetskog procjepa poluvodiča određuje raspon valnih duljina apsorbirane svjetlosti [108]. Valentna vrpca TiO_2 sastoji se od 2p orbitala kisika hibridiziranih s 3d orbitalama titanija i vodljive vrpce koja se sastoji samo od 3d orbitala titanija [109].

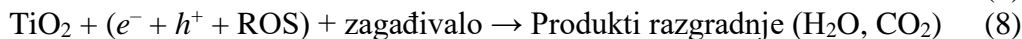
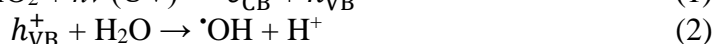
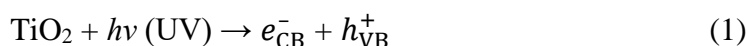


Slika 2.6. Shematski prikaz mehanizma fotoaktivacije TiO_2 poluvodičkog materijala [110].

Mehanizam fotokatalitičke aktivnosti TiO_2 izravno je povezan s njegovom elektronskom strukturom i može se podijeliti na fotoekscitaciju, odvajanje naboja i prijenos na površinu čestice, rekombinaciju fotogeneriranih naboja te površinsku fotoredukciju i fotooksidaciju [104].

Kako bi započeo fotokatalitički proces razgradnje, TiO_2 zahtijeva fotoekscitaciju svjetlošću valne duljine manje od 387 nm zbog široke energije energetskog procjepa. Fotokatalitička reakcija odnosno fotokataliza preko TiO_2 inicirana je apsorpcijom fotona s energijom jednakom ili većom od energije energetskog procjepa čime se elektroni u VB pobuđuju u CB, generirajući visoko reaktivne parove elektron (e^-)–šupljine (h^+). Fotoinducirani parovi elektron–šupljina mogu migrirati na površinu katalizatora i sudjelovati u reakcijama prijenosa naboja kako bi se reducirale ili oksidirale vrste adsorbirane na površini poluvodiča odnosno katalizatora. Prijenos elektrona može se dogoditi između molekula na površini ili između površinskog mjesta i molekule adsorbata [64], [108]. Elektroni imaju ključnu ulogu u reakcijama redukcije, a šupljine su ključne u reakcijama oksidacije. U prisutnosti vode adsorbirane na površini TiO_2 i kisika iz zraka, formirane šupljine reagiraju s vodom u reakciji oksidacije stvarajući hidroksilne radikale ($\cdot\text{OH}$), a elektroni reagiraju s kisikom u reakciji redukcije stvarajući superoksidne radikale ($\text{O}_2^{\cdot-}$). Superoksidni radikali mogu reagirati s vodom stvarajući vodikov peroksid (H_2O_2), koji nakon reakcije s elektronima ili svjetlosnom energijom proizvodi hidroksilne radikale. Sukladno tome, reaktivne vrste kisika (engl. *reactive oxygen species*, ROS) poput $\cdot\text{HO}$, $\text{O}_2^{\cdot-}$, HO_2^{\cdot} , H_2O_2 uključujući h_{VB}^+ i e_{CB}^- mogu reagirati s organskim zagađivalima adsorbiranim na površini TiO_2 fotokatalizatora [111]. Glavna specifičnost ROS-a je da sadrže atome kisika, molekule čiji je životni vijek vrlo kratak i imaju veliku reaktivnost zbog prisutnih nesparenih elektrona koji prolaze kroz redukcijske/oksidativne reakcije s organskim molekulama zagađivala [112], [113]. ROS tijekom reakcije fotooksidacije imaju svojstvo potpune razgradnje zagađivala [114].

Fotokatalitički mehanizam TiO_2 prikazan je jednadžbama (1–8) [115]:



Opsežni naponi znanstvenika globalno su usmjereni prema razvoju prikladnih, učinkovitih i ekološki prihvatljivih fotokatalizatora za efikasno uklanjanje zagađivala iz okoliša koristeći široki spektar Sunčevog zračenja.

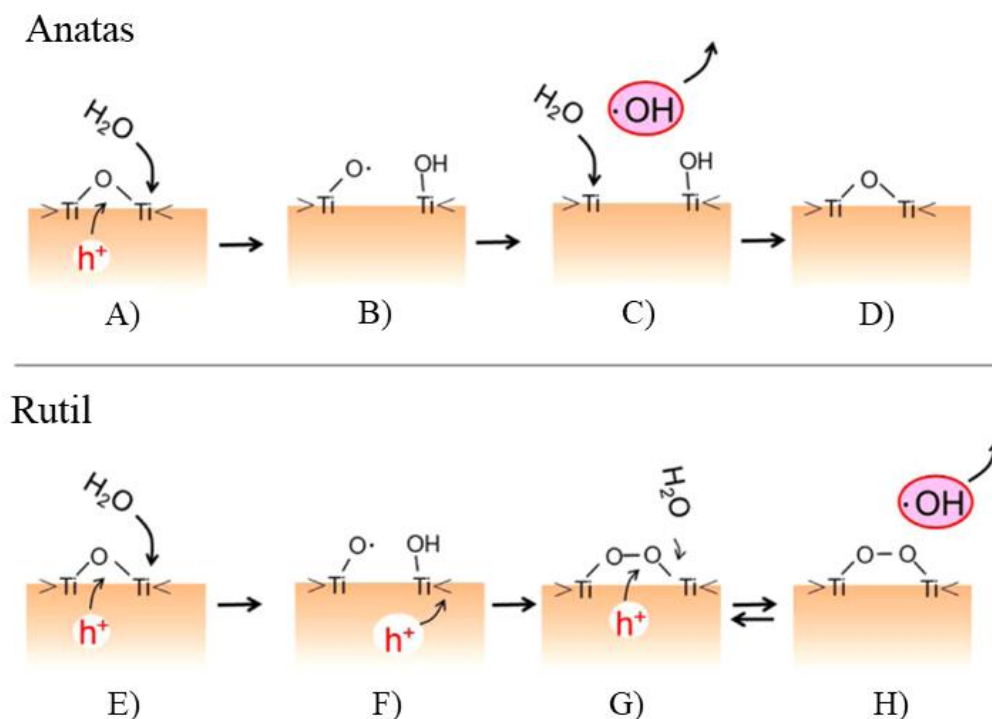
2.4.1.1. Titanijev dioksid

Razni fotokatalizatori uključujući CdS, SnO₂, WO₃, SiO₂, ZnO, Fe₂O₃ su proučavani, ali TiO₂ je dobro poznat fotokatalizator među metalnim oksidima zbog svojih iznimnih svojstava [116]. TiO₂ pripada n-tipu poluvodičkih materijala. Od 1972. godine pa do danas, TiO₂ se smatra najefikasnijim poluvodičkim fotokatalizatorom i jedan je od najčešće korištenih *benchmark* standardnih fotokatalizatora u području zaštite okoliša zbog svojih odličnih svojstava poput iznimne fotokatalitičke aktivnosti, netoksičnosti, dobre mehaničke, kemijske i toplinske postojanosti te niske cijene [117]. Poluvodički nanomaterijal TiO₂ ima širok raspon primjene u područjima poput fotokatalize (proizvodnja vodika, obrada otpadnih voda, pročišćavanje i dezinfekcija), pigmentima, solarnim ćelijama, medicini posebice terapiji raka, sensorima, kozmetici, elektrodama za fotonaponske ćelije, zaštiti metala od korozije i antibakterijskih površina koje se aktiviraju svjetlom [104], [118], [119].

TiO₂ je poluvodički metalni oksidni fotokatalizator sa širokim energetske procjepom (~3,2 eV za anatas i brukit fazu te ~3,0 eV za rutil fazu) gdje se elektroni mogu pobuditi pod UV osvjetljenjem [120]. Čimbenici poput površine, veličine čestica, omjera polimorfni faza, koncentracija defekata, metoda sinteze i fazne čistoće snažno utječu na fotokatalitičku aktivnost TiO₂ [121]. Faze anatas i brukit su metastabilne te se lako pretvaraju u rutil na temperaturi iznad 450 °C, ovisno o veličini čestica, tlaku okoline i drugim uvjetima [122]. Rutil je termodinamički stabilnija faza te fazna transformacija iz anatas u rutil je nepovratna reakcija [104], [123]. Superiorna redoks sposobnost TiO₂ čini ga najučinkovitijim fotokatalizatorom u području heterogene fotokatalize pod UV osvjetljenjem [124]. Fotokatalitička aktivnost TiO₂ izravno ovisi o proizvodnji reaktivnih vrsta kisika. Fotokatalitičke reakcije TiO₂ uglavnom se odvijaju reakcijama s reaktivnim vrstama kisika poput [•]OH, O₂^{-•} i H₂O₂. Među njima, hidroksilni radikal ističe se kao najznačajnija vrsta, budući da je glavni reaktant odgovoran za fotokatalitičku oksidaciju organskih zagađivala [125]. Na proizvodnju reaktivnih vrsta kisika utječu različiti čimbenici, uključujući kemijsku strukturu i fizikalna svojstva TiO₂. Utvrđeno je da veću fotokatalitičku aktivnost imaju nanokristalne čestice TiO₂ te anatas faza. Iako anatas ima nižu učinkovitost apsorpcije svjetlosti od rutila, bolju fotokatalitičku aktivnost ima zbog indirektno energetske strukture [121], [126]. Anatas ima veću sposobnost površinske adsorpcije hidroksilne

skupine i manju brzinu rekombinacije nositelja naboja od rutila. Niža fotokatalitička aktivnost rutila također je vezana uz njegovu veću veličinu zrna odnosno manju specifičnu površinu i lošiji kapacitet površinske adsorpcije. Također životni vijek fotogeneriranih elektrona i šupljina u anatasu je otprilike jedan red veličine veći od fotogeneriranog elektrona i šupljina u rutilu, čime se znatno povećava mogućnost pobuđenih elektrona i šupljina u anatasu koji sudjeluju u površinskim kemijskim reakcija [104], [121].

Zhang i suradnici proučavali su mehanizam proizvodnje hidroksilnog radikala u fotokatalizatorima anatasu i rutilu ispitujući dvije različite molekule kao što su kumarin i kumarin-3-karboksilna kiselina [125]. Utvrđeno je da rutilna faza TiO_2 proizvodi manju količinu hidroksilnih radikala u usporedbi s anatas fazom. Stvaranje hidroksilnih radikala na površini anatas faze TiO_2 objašnjeno je fotogeneriranjem h_{VB}^+ (vidjeti [sliku 2.7. A](#)) koje su zarobljene na površini i s kisikom formiraju (vidjeti [sliku 2.7. B](#)) zarobljene šupljine ($\text{Ti}-\text{O}^*$) koje se smatraju adsorbiranim $^*\text{OH}$ u deprotoniranom obliku (O^-). Zatim dolazi do oslobađanja hidroksilnih radikala kao što je prikazano [slikom 2.7. C](#). Budući da je kristalna struktura više zbijena kod rutilne faze TiO_2 od anatasu, stabilnost zarobljenih površinskih šupljina može biti različita. Na rutilnoj površini TiO_2 , Ti-peroksi ($\text{Ti}-\text{OO}-\text{Ti}$) je formiran kombinacijom dviju zarobljenih šupljina djelujući kao katalizator za stvaranje hidroksilnih radikala iz vode kao što je prikazano na [slici 2.7. \(E-H\)](#) [104], [125].



Slika 2.7. Mehanizam stvaranja hidroksilnih radikala na anatasu fazu TiO_2 (A–D) i rutilnu fazu TiO_2 (E–H) [125].

Fotokatalitička učinkovitost TiO_2 fotokatalizatora također je ograničena zbog brze rekombinacije parova elektron–šupljina. Brza rekombinacija je nepoželjan proces i mora se spriječiti odnosno ograničiti [108]. Široki energetska procjep u anatasu ograničava njegov potencijal primjene kao fotokatalizatora jer samo UV svjetlo s valnim duljinama manjim od 387 nm može pokrenuti proces odvajanja elektron–šupljina [1, 14]. Početak apsorpcije stabilne rutilne faze događa se oko 413 nm, ali izvedba je ograničena zbog manjeg negativnog redukcijskog potencijala elektrona vodljive vrpce i brže rekombinacije parova elektron–šupljina [127].

Nasuprot UV zračenju, energija vidljivog zračenja nije dovoljno učinkovita za pobuđivanje elektrona i prevladavanje široke energije energetskog procjeka, a samim time učinkovitost fotokatalitičkog djelovanja je vrlo mala [104], [128]. Samo ~5 % Sunčevog zračenja može se koristiti konvencionalnom TiO_2 fotokatalizom što u konačnici nepovoljno utječe na komercijalizaciju fotokatalizatora na bazi TiO_2 [129].

Komercijalni prah TiO_2 u kombinaciji anatasu i rutilu (Degussa P25, 25:75 ili 80:20) i kristalni prah anatasu najčešće su korišteni heterogeni katalizatori u fotokatalitičkim procesima obrade

vode zbog brojnih pozitivnih svojstava. Njegova popularnost opstaje uglavnom zbog praktičnih i ekonomskih razloga [130]. Posljedično, današnja istraživanja su opsežno usmjerena na razvoj nanokompozitnih materijala na bazi TiO_2 koji pokazuju učinkovitu razgradnju onečišćujućih tvari koristeći spektar Sunčevog zračenja [131].

2.5. Poboljšanje fotokatalitičke učinkovitost TiO_2

Pobuda TiO_2 fotonima sa svjetlosnom energijom većom od razmaka energetske procjepa je primarni proces koji leži u temeljima fotokemije. TiO_2 ima nepovoljnu dinamiku nositelja naboja i široku energiju energetske procjepa te je potrebna modifikacija TiO_2 kako bi se poboljšalo odvajanje nositelja naboja i apsorpcija šireg spektra svjetlosti za učinkovitiju fotokatalitičku aktivnost [110]. S obzirom da manje od ~5 % Sunčevog osvjetljenja koje pada na površinu Zemlje leži u ovom spektralnom području (Sunčeva svjetlost sastoji se od ~5 % UV, ~43 % vidljivog i ~52 % infracrvenog zračenja), korištenje Sunčevog osvjetljenja za fotokatalitički proces na bazi TiO_2 nije učinkovito za uklanjanje zagađivala iz okoliša [116]. Stoga se pribjegava modifikaciji TiO_2 fotokatalizatora stvaranjem nanokompozitnih materijala s ciljem poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti. Nanokompozitni fotokatalizatori nastaju miješanjem jednog ili više različitih materijala kako bi se razvio novi materijal koji ima poboljšana strukturna, morfološka i optička svojstva [46].

Modificiranje optičkih i fizikalno-kemijskih svojstava ugradnjom dodatnih materijala u strukturu TiO_2 je neophodno kako bi se mogao iskoristiti širi spektar osvjetljenja iz Sunčevog zračenja čime bi se povećala fotokatalitička učinkovitost, ali i ušteda energije [116]. U tu svrhu, TiO_2 se modificira različitim materijalima kao što je spajanje s poluvodičkim materijalom uže energije energetske procjepa stvarajući heterospojeve ili dopiranje nemetalnim/metalnim ionima [128], [132]. Navedeni postupci imaju značajan utjecaj na sužavanje širine energije energetske procjepa i konfiguraciju površinske strukture što rezultira većom kvantnom učinkovitošću i brzinama reakcije za razgradnju organskih zagađivala pod UV i solarnim osvjetljenjem [116], [132].

Nadilaženje izazova i ograničenja koja su prisutna u fotokatalizi zasnovanoj na TiO_2 od ključne je važnosti, te se istraživanje potencijalno efikasnih materijala nameće kao imperativ. Modifikacija TiO_2 materijalima na bazi ugljika, poput grafena, pokazuje izuzetan potencijal zahvaljujući njihovim jedinstvenim svojstvima. Grafen, grafenov oksid i reducirani grafenov oksid potaknuli su interes za pripremu visokoučinkovitih nanokompozitnih fotokatalizatora za

povećanje fotokatalitičke učinkovitosti poluvodičkih materijala koji se koriste u procesima razgradnje zagađivala, posebno bojila [133]. Grafenov oksid (GO) je oksidirani oblik grafena sa promijenjenim fizikalno-kemijskim svojstvima. Međutim, mnogi nedostaci se javljaju tijekom oksidacije grafita u GO, odnosno dolazi do stvaranja strukturnih defekata koji uzrokuju smanjenje električne provodnosti GO koja postaje manja od $10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$, dok redukcija GO u reducirani grafenov oksid (rGO) može značajno poboljšati pokretljivost elektrona i kapacitet naboja GO [134], [135]. Defekti u rGO imaju važnu ulogu u fotokatalitičkoj aktivnosti nanokompozita jer praznine od ugljika i mali sadržaj kisika u rGO strukturi osiguravaju više vezanih mjesta s poluvodičkim materijalima za potencijalno smanjenje energije energetskog procjepa fotokatalizatora [136], [137]. Atraktivno rješenje je implementacija reduciranoga grafenova oksida kao nositelja elektrona. Visoka vodljivost reduciranoga grafenova oksida olakšava prijenos elektrona jer djeluje kao elektronski most za prijenos elektrona između nanočestica TiO_2 što usporava rekombinaciju i produljuje vijek trajanja nosača naboja [138], [139]. Nadalje, rGO može potaknuti fotokatalitičku aktivnost prema razgradnji adsorbiranih zagađivala zbog različitih mogućih mehanizama uključujući poboljšano odvajanje naboja i smanjenje brzine rekombinacije elektrona i šupljina, ali i visoko reaktivnim oksidativnim vrstama [25], [140].

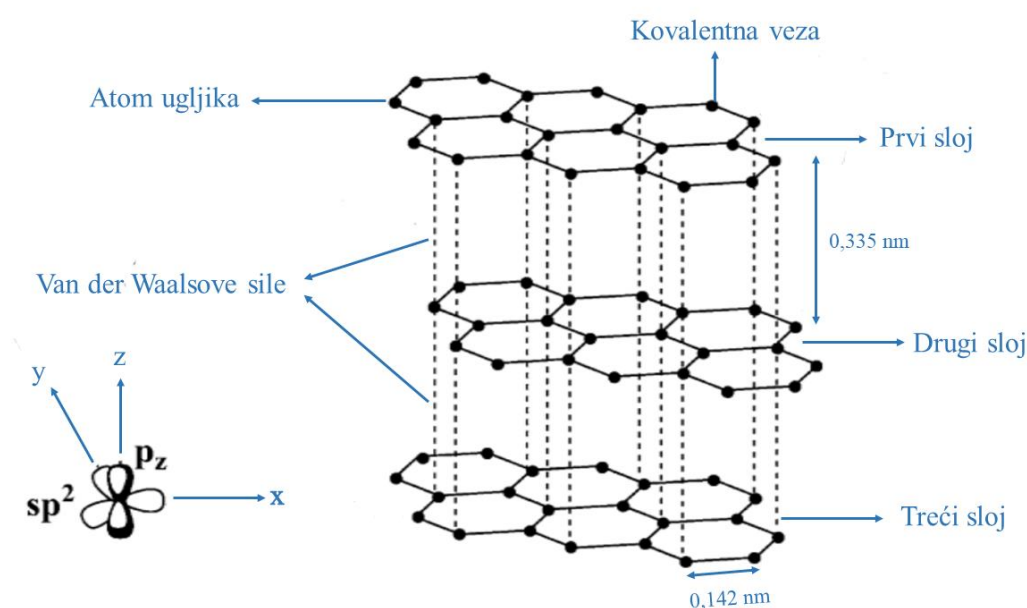
2.6. Struktura, svojstva i primjena grafena i njegovih derivata

Dobro je poznato da materijali igraju važnu ulogu u razvoju znanosti i novih tehnologija jer realizacija nove tehnologije često zahtijeva potporu novih materijala. Stoga je istraživanje materijala s iznimnim svojstvima važan predmet znanstvenih istraživanja. Materijali na bazi ugljika čine jednu od najzastupljenijih skupina materijala i imaju širok spektar korištenja zbog svojih iznimnih svojstava. Ne samo da postoje mnogi alotropski oblici ugljika: dijamant, grafen, fuleren i nanocijevi, već danas postoje i mnogi alotropski oblici grafena [141].

Grafitni materijal poznat je još od 1564. kada je izumljena olovka, a ime je dobio od grčkih riječi crtati/pisati 1789. od njemačkog kemičara i mineraloga A.G. Wenera [142]. Grafit nastaje kada su atomi ugljika naslagani u slojevitu strukturu pčelinjih saća odnosno posjeduju heksagonalnu strukturu [143]. Grafitni slojevi slažu se prema Bernalovom modelu gdje je svaki treći sloj ugljika na istoj poziciji. Visoka stabilnost svakog sloja pripisuje se jakim kovalentnim vezama (C–C) s duljinom veze $\sim 0,142 \text{ nm}$, dok slabije van der Waalove interakcije se javljaju između slojeva na udaljenosti od $\sim 0,335 \text{ nm}$. Svaki atom ugljika je povezan u ravnini s tri druga atoma ugljika sp^2 hibridizacijom pod kutom od 120° [142], [143]. Struktura grafita prikazana

je na [slici 2.8](#). Grafit je manje inertan od dijamanta, ali je termodinamički stabilniji te se koristi u elektrodama, smolama, ljepilima, olovkama i mazivima. Osim toga, grafit ima značajke jake otpornosti na oksidaciju, dobre toplinske izolacije i otpornosti na koroziju [144], [145].

Unatoč svojoj kratkoj povijesti, zahvaljujući jedinstvenim električkim, optičkim i toplinskim svojstvima, grafen je ‘*hot spot*’ materijal u znanosti i privlači široku pozornost otkako su Andre Geim i Konstantin Novoselov 2004. godine prvi put odvojili sloj grafena iz grafita. Grafen je jedan sloj grafita [146].

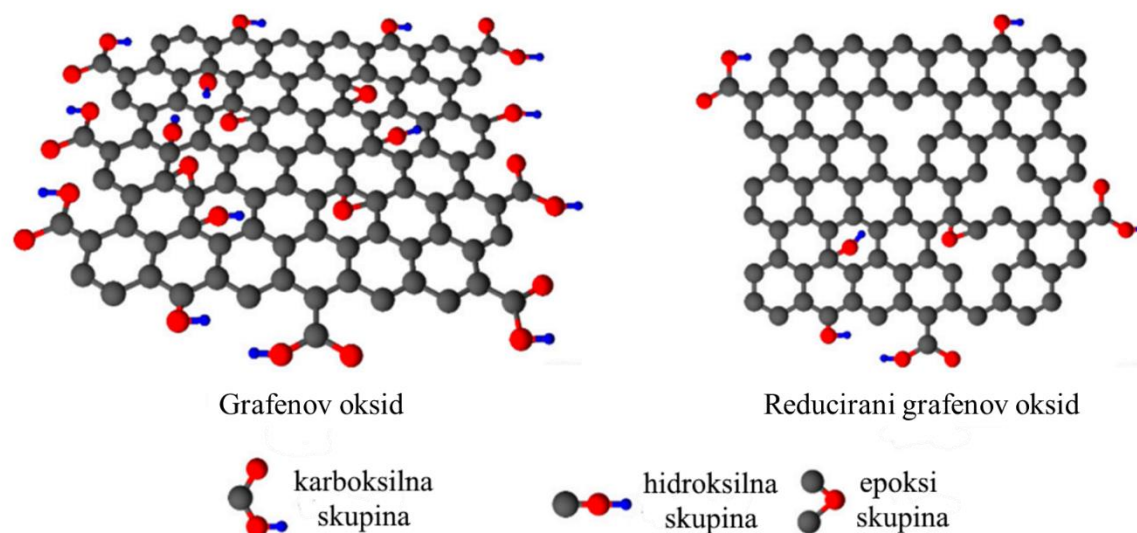


Slika 2.8. Slojevita struktura grafita [143].

Grafen posjeduje visoku toplinsku vodljivost ($\sim 5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), iznimnu mobilnost nositelja naboja na sobnoj temperaturi ($200\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$), visoki Youngov modul ($\sim 1 \text{ TPa}$), optičku propusnost (97,7 %) i izuzetno visoku teorijsku specifičnu površinu ($\sim 2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [147], [148]. Veza u ravnini grafena temelji se na sp² hibridiziranoj orbitali koja se sastoji od s, p_x i p_y, dok je p_z slobodan i okomit na ravninu. Ravnina ima σ vezu s vrlo kratkom međuatomskom duljinom od oko 0,145 nm što je čini jačom vezom od sp³ hibridizirane orbitale u dijamantu. Tako jaka C–C–C veza ravnine razlog je mehaničke otpornosti jednog sloja grafena [149]. Polupopunjena π vrpca uzrokuje nepostojanje zabranjenog procjepa između valentne i vodljive vrpce, što rezultira slobodnim kretanjem elektrona u jednom sloju grafena. Također, slabe π veze rezultiraju slabom Van der Waalsovom interakcijom između slojeva, što im omogućuje

međusobno pomicanje pod vrlo slabim smičnim naprežanjem [149], [150]. Ova svojstva čine grafen atraktivnim materijalom za razne primjene kao što su membrane, senzori, solarne i elektrokemijske ćelije te u biomedicini [151]–[153]. Polarni derivati grafena su grafenov oksid (GO) i reducirani grafenov oksid (rGO) [110].

GO je oksidirani oblik grafena koji sadrži aromatske prstene (sp^2 ugljik) i atome ugljika s jednostrukim vezama (sp^3 ugljik). Također sadrži funkcionalne skupine kisika u svojim bazalnim ravninama i rubovima. Funkcionalne skupine poput karboksilne (COOH), hidroksilne (C–OH), karbonilne (C=O) i epoksidne (C–O–C) su kovalentno vezane na strukturu. Funkcionalne skupine kisika odgovorne su za mnoge prednosti u odnosu na grafen, uključujući veću topljivost i mogućnost površinske funkcionalizacije što otvara mnoge mogućnosti za upotrebe u nanokompozitnim materijalima [154]. Međutim, oksidacija grafita u GO uvodi defekte u strukturu ugljika koji rezultiraju značajno promijenjenim fizikalno-kemijskim svojstvima [135]. GO se koristi u biološkim primjenama zbog svojih zanimljivih svojstava poput hidrofilnosti, visoke disperzije u vodenom mediju, jednostavnosti sinteze, visoke biokompatibilnosti, niske citotoksičnosti i površinske funkcionalizacije zbog prisutnosti funkcionalnih skupina kisika [155]. Unatoč visokoj koloidnoj stabilnosti u vodi i jedinstvenim mehaničkim, koloidnim i optičkim svojstvima, poznato je da korištene metode sinteze GO koriste jake oksidanse, kao što je kalijev permanganat što dovodi do značajne količine defekata u strukturi. Prisutni defekti utječu na vodljivost GO postajući daleko niži od grafena. Opcija za vraćanje svojstava sličnih grafenu je redukcija GO [155], [156]. Strukture GO i rGO prikazane su na [slici 2.9.](#)



Slika 2.9. Struktura grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida [157].

Grafen i njegovi derivati imaju vrlo slične strukture međutim imaju neke male razlike koje uzrokuju različita fizikalno-kemijska svojstva [149]. Slaba fotoosjetljivost i izuzetno kratak životni vijek nosača (reda pikosekundi) koji potječe od intrinzične energije nultog procjepa ne dopuštaju grafenu da bude najbolji kandidat za fotokatalizu [158]. Jedan od načina da se riješi ovaj problem je stvaranje energetskog procjepa [159].

Pojava defekata u strukturi opcija je pomoću koje se može stvoriti srednja energija procjepa između valentne i vodljive vrpce grafena kako bi se istovremeno riješila dva problema [160]:

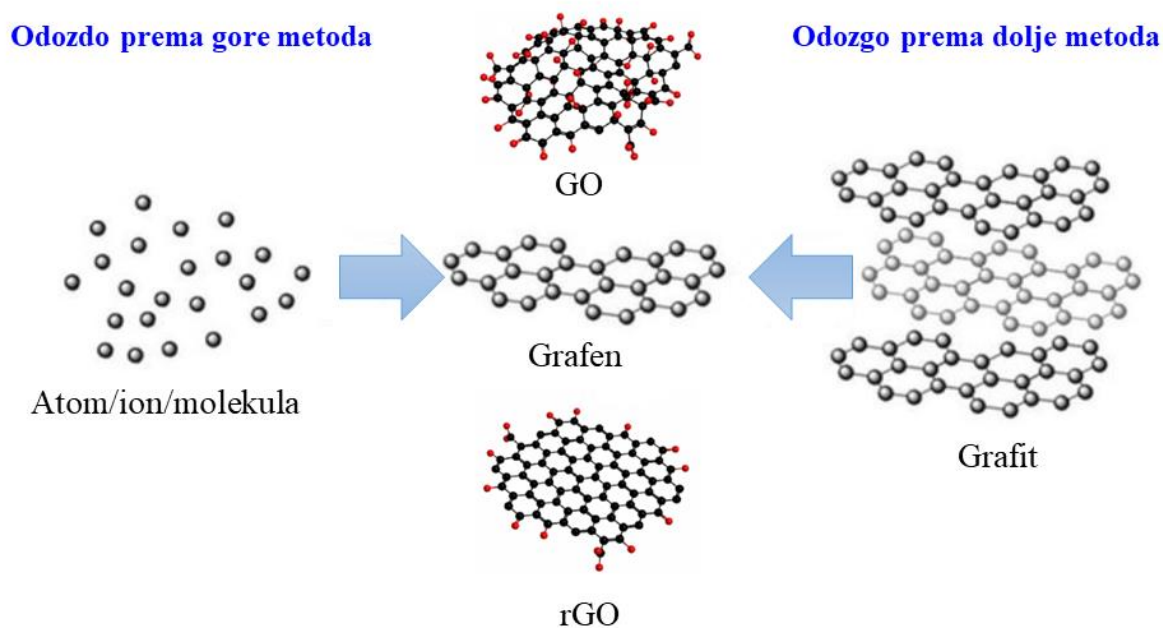
- (a) usporiti vrijeme rekombinacije nositelja naboja i
- (b) također povećani razmak između valentne i vodljive vrpce povećava učinkovitost apsorpcije u usporedbi s grafenom.

Jednostavan način da se to postigne je transformacija grafenova oksida (GO) u reducirani grafenov oksid. Energija energetskog procjepa u GO je $\sim 2,2$ eV, a za rGO razmak između pojaseva može varirati od $\sim 1,00$ do 1,69 eV ovisno o stupnju redukcije [154], [161]. Zbog visoke koncentracije kisikovih skupina GO se transformira u rGO već pri blagom zagrijavanju na 80–100 °C gdje dolazi do eliminacije velike količine kisikovih funkcionalnih skupina i adsorbirane vode. Niskotemperaturna stabilnost GO ograničava njegovu upotrebu dok se toplinska stabilnost može povećati redukcijom GO [162]. Prilikom redukcije kisikove skupine se uklanjaju i stoga se razmak energetskog procjepa može dodatno prilagoditi zaostalim kisikovim skupinama u rGO strukturi. Reducirani grafenov oksid ponaša se kao poluvodič i

njegova se električna vodljivost može uz sadržaj kisika podesiti i količinom defekata u strukturi odnosno količinom sp^3 veza [163].

2.7. Metode sinteze grafenova oksida

Za odabir najpovoljnije metode sinteze grafena i njegovih derivata važnu ulogu imaju željena struktura i svojstva koja značajno ovise o obliku, veličini i funkcionalnim skupinama vezanim za površinu materijala. Sinteza grafenova oksida podijeljena je u dvije kategorije: metoda odozdo prema gore (engl. “*bottom-up*” *method*) i metoda odozgo prema dolje (engl. “*top-down*” *method*) [164], [165]. U metodi odozgo prema dolje veće strukture smanjuju se na nanoveličine dok zadržavaju svoja izvorna svojstva bez kontrole na atomskoj razini. Drexler i suradnici su uveli odozdo prema gore metodu gdje su materijali pripremljeni od atomskih ili molekularnih komponenti [166]. Kod metode odozdo prema gore koriste se jednostavne molekule ugljika za pripremu grafena. Budući da se grafen može izgraditi od manjih prekursora ugljika, ova metoda može omogućiti atomski preciznu kontrolu sinteze grafenskih nanoslojeva [167]. Nedostaci odozdo prema gore metode uključuju veće troškove, malo iskorištenje reakcije, dugotrajnost procesa i poteškoće sa skalabilnošću metode u usporedbi s metodom odozgo prema dolje [165]. Prednosti metode odozgo prema dolje su mogućnost skalabilnosti, bez zahtjeva za supstratom te isplativost i visoka ponovljivost. Međutim, nemoguće je predvidjeti preciznu strukturu grafena [168], [169]. Najpoznatiji pristupi pripreme grafena koristeći metodu odozgo prema dolje su kemijska i mehanička eksfolijacija, dok pristupi odozdo prema gore metode su kemijsko taloženje iz plinovite faze (engl. *chemical vapour deposition*, CVD) i piroliza [166]. Zbog navedenih nedostataka metode odozdo prema gore, za sintezu derivata grafena kod upotrebe u nanokompozitnim materijalima koristi se odozgo prema dolje metoda [164]. Shematski prikaz odozgo prema dolje i odozdo prema gore modela sinteze grafena i njegovih derivata prikazan je na [slici 2.10](#).



Slika 2.10. Shematski prikaz odozgo prema dolje i odozdo prema gore modela sinteze grafena i njegovih derivata [170], [171].

Za pripravu grafenova oksida koriste se mnogi pristupi sinteze odozgo prema dolje, a glavni materijal koji se koristi kao prekursor su pahuljice prirodnog grafita s različitom veličinom čestica [110], [172]. Iako je veliku pozornost od strane znanstvenika grafen počeo dobivati od 2004. godine nakon što su Geim i Novoselov izolirali listić grafena u obliku jednog sloja, istraživanja sinteze grafenova oksida provedena su mnogo ranije. 1859. godine, Benjamin Brody sintetizirao je GO iz grafitnih pahuljica koristeći KClO_3 i HNO_3 [173]. Zatim je 1898. godine Staudenmaier malo modificirao Brodyjevu metodu korištenjem koncentrirane H_2SO_4 uz prisutnost KClO_3 i HNO_3 [174]. Navedene metode su vrlo jednostavne za sintezu, međutim veliki nedostatak je stvaranje toksičnih komponenti poput NO_2 , N_2O_4 i ClO_2 tijekom procesa pripreme [175]. Hummers je 1958. godine poboljšao postojeći proces sinteze GO upotrebom jakih oksidansa kao što su KMnO_4 i NaNO_3 što je rezultiralo većim iskorištenjem reakcije uz veći produkt sinteze i čistoće u odnosu na produkt sinteze iz prethodnih metoda [176]. Hummers je napravio brojna poboljšanja na izvorne dvije tehnike sinteze GO kako bi ih učinio sigurnijima, uključujući upotrebu KMnO_4 kao oksidansa (umjesto KClO_3 , koji razvija otrovni plin ClO_2) i dodavanje natrijeva nitrata (za stvaranje dušične kiseline *in situ*, a ne korištenjem dušične kiseline kao otapala) [177]. 2010. godine Marcano i suradnici pripremili su GO materijal implementacijom nekoliko promjena Hummersove metode, nazvane poboljšana Hummersova metoda, koristeći prirodne pahuljice grafita veličine $\sim 150 \mu\text{m}$ [178]. Poboljšana

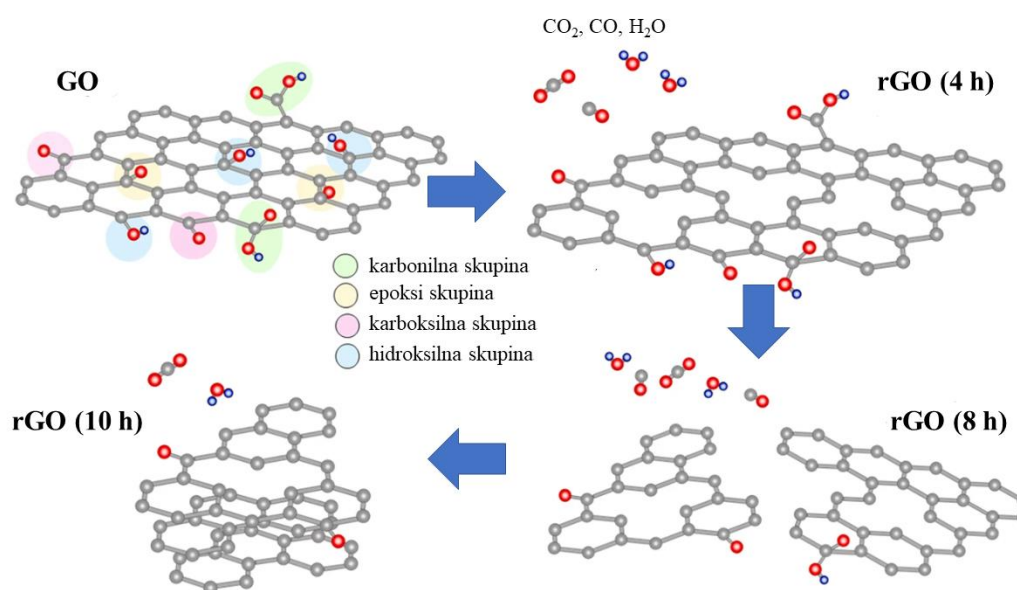
Hummersova metoda uklanja natrijev nitrat uz dodatak fosforne kiseline i povećane količine KMnO_4 . Navedene promjene ne razvijaju toksične plinove, omogućuje jednostavnu kontrolu temperature, a produkt sinteze je GO s višim stupnjem oksidacije [178]. Veličina i oblik grafitnih pahuljica odredit će veličinu i oblik pripravljenoga grafenova oksida [177], [179], [180].

Za modificirane Hummersove metode kao izvor ugljika često se koriste pahuljice grafita koje se stavljaju u protonirano otapalo (kao što je sumporna kiselina, fosforna kiselina ili njihova kombinacija) i dodaje se jako oksidacijsko sredstvo poput KMnO_4 . Nakon koraka razrjeđivanja, u dobivenu smjesu dodaje se H_2O_2 kako bi se uklonili svi metalni ioni, što rezultira žutim mjehurićima i konačno žuto-smeđim obojenjem tekućine. Dobiveni precipitati se zatim odvoje od supernatanta i isperu se razrijeđenom klorovodičnom kiselinom kako bi se uklonili zaostali metali, uz centrifugiranje produkta sinteze s vodom sve dok pH otopine ne postane neutralan [177], [181]. Prilikom modificiranja Hummersove metode potrebno je razmotriti izbor korištenih kemikalija, a one ovise o njihovoj primjeni. Najčešće razmatrani parametri su: izvor ugljika, oksidacijsko sredstvo, izbor protoniranog otapala i metode prethodne obrade jer oni mogu značajno utjecati na omjer C/O u GO [177], [182], [183]. Zbog sigurnosti, ali i skalabilnosti Hummersova metoda odabrana je kao najprikladnija metoda sinteze za pripravu grafenova oksida.

2.8. Redukcija grafenova oksida

GO se sastoji od sp^2 i sp^3 hibridiziranih atoma ugljika koji karakteriziraju optička i elektronska svojstva. Podešavanjem omjera sp^2 i sp^3 hibridnih atoma ugljika provodi se kontrolirana redukcija GO. Za dobivanje reduciranoga grafenova oksida odnosno materijala sa svojstvima sličnim grafenu, potrebno je ukloniti kisikove funkcionalne skupine (hidroksilne, karbonilne, karboksilne i epoksi) iz strukture grafenova oksida. Redukcija kisikovih funkcionalnih skupina može se dobiti pomoću redukcije toplinskim žarenjem, kemijske i elektrokemijske redukcije. Ovisno o provedenom procesu redukcije mijenjaju se morfološka, optička i elektronska svojstva [184], [185]. Prilikom provedbe procesa redukcije grafenova oksida važnu ulogu imaju omjer ugljika i kisika, površinski defekti, izbor redukcijskog sredstva što posljedično utječe na fizikalna i kemijska svojstva rGO [177], [185]. Redukcija grafenova oksida toplinskim žarenjem oslanja se na razgradnju kisikovih funkcionalnih skupina u plinove CO i CO_2 koji se razvijaju u prostore između grafenskih listova na povišenim temperaturama [177]. Kod toplinske redukcije tlak od 40 MPa stvara se na 300 °C, dok se 130 MPa stvara na 1000 °C

[186]. Kod brzog povećanja temperature funkcionalne skupine koje sadrže kisik vezane na ugljičnu ravninu raspadaju se u plinove koji stvaraju ogroman pritisak između naslaganih slojeva. Posljedica toga su sitni i naborani listovi rGO zato jer dolazi do razgradnje kisikovih funkcionalnih skupina što posljedično uklanja atome ugljika iz ravnine ugljika odnosno dolazi do cijepanja slojeva grafenova oksida u male listiće i rezultira iskrivljenjem ravnine ugljika [187], [188]. [Slika 2.11.](#) prikazuje toplinsku redukciju grafenova oksida u različitim vremenskim periodima gdje možemo vidjeti da dužim vremenskim periodom toplinske redukcije dolazi do cijepanja slojeva u manje listiće rGO.



Slika 2.11. Shematski prikaz toplinske redukcije grafenova oksida [189].

Toplinska redukcija može se izvesti i nekonvencionalnim izvorima grijanja poput mikrovalne redukcije [190]. Mikrovalna redukcija uz uklanjanje kisikovih funkcionalnih skupina osobito učinkovito uklanja C=O skupinu te otklanja i defekte na slojevima grafena [191], [192]. Redukcija kemijskim redukcijskim sredstvima temelji se na njihovim kemijskim reakcijama s grafenovim oksidom. Redukcija se obično može izvesti na sobnoj temperaturi ili umjerenim zagrijavanjem. Najpoznatija redukcijska sredstva su: hidrazin, metalni hidridi, halogenovodične kiseline [187], [193]. Redukcijska sredstva poput borohidrida uglavnom reduciraju karbonilne skupine, aluminijev hidrid uklanja karboksilne skupine i ester dok halogenovodične kiseline uklanjaju hidroksilnu i epoksi skupinu [191]. rGO se također može pripremiti fotokemijskim reakcijama uz pomoć fotokatalizatora poput TiO₂. Williams i suradnici izvijestili su o redukciji GO u koloidnom stanju uz pomoć nanočestica TiO₂ pod

ultraljubičastim zračenjem [194]. Ovom metodom dolazi do eliminacije hidroksilnih i karbonilnih funkcionalnih skupina [191].

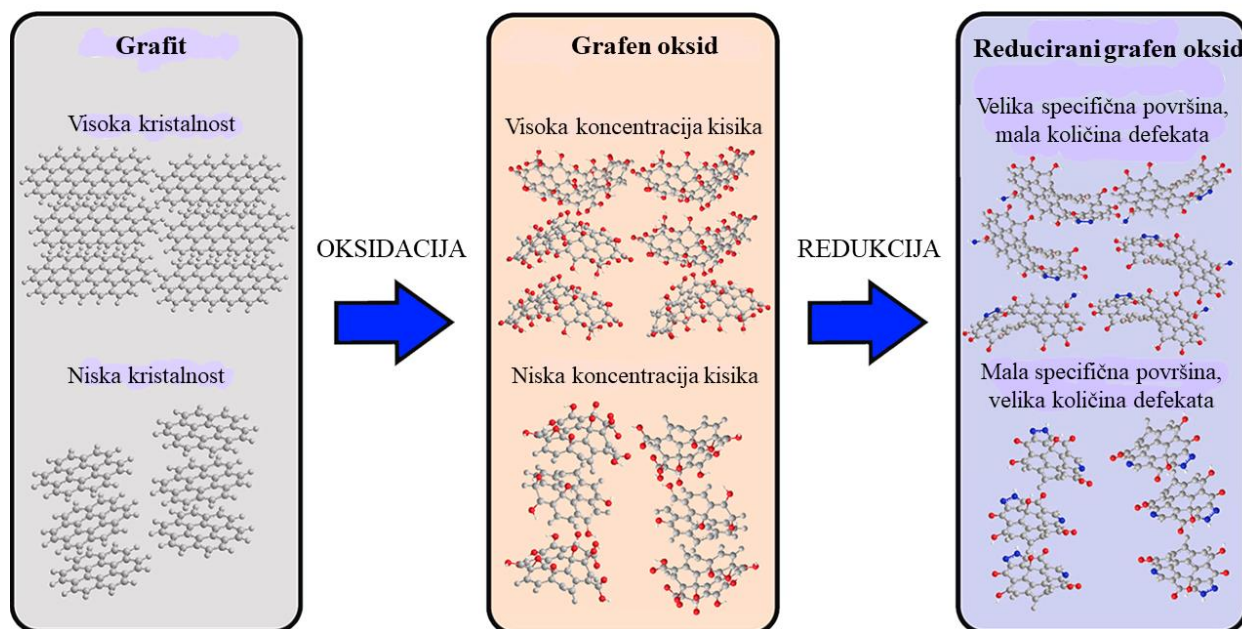
Elektrokemijska redukcija je metoda za redukciju GO u rGO koja ne zahtijeva upotrebu kemijskih sredstava. Redukcija je isključivo potaknuta izmjenom elektrona između GO i elektroda u elektrokemijskoj ćeliji korištenjem vodene otopine pufera na sobnoj temperaturi. Za provedbu elektrokemijske redukcije GO može biti u obliku listića ili filmova. Prednost navedene metode je izbjegavanje upotrebe opasnih redukcijskih sredstava i eliminiranje nusprodukta [187], [195]. Solvotermalna redukcija je proces koji se izvodi u zatvorenoj posudi, tako da se otapalo može dovesti na temperaturu znatno iznad njegove točke vrelišta povećanjem tlaka koji je posljedica zagrijavanja [196], [197]. U hidrotermalnom procesu, pregrijana superkritična voda može imati ulogu redukcijskog sredstva i nudi ekološki prihvatljivu alternativu organskim otapalima. Osim toga, njegova fizikalno-kemijska svojstva mogu se uvelike mijenjati s promjenama tlaka i temperature [187]. Uz hidrotermalnu metodu redukcije postoje i druga brojna ekološki prihvatljiva redukcijska sredstva poput askorbinske kiseline, šećera, aminokiselina i mikroorganizama za učinkovitu pripremu rGO [184], [198], [199]. Koristeći mikroorganizme kao redukcijsko sredstvo dolazi do uklanjanja epoksilnih i hidroksilnih skupina [191]. Prednosti i nedostaci redukcijskih metoda prikazani su u [tablici 2.2.](#) Za pripremu rGO odabran je hidrotermalni proces kao prvi korak te toplinska redukcija u peći kao jednostavna i ekološki prihvatljiva metoda u kojoj su kontrolirani kritični parametri poput vremena i temperature.

Tablica 2.2. Prednosti i nedostaci metoda redukcije koje se koriste u pripravi reduciranoga grafenova oksida [200].

Metode redukcije	Prednosti	Nedostaci
Toplinska redukcija	Visoki stupanj redukcije, ekološki prihvatljiva, jeftina	Sitni i naborani listovi rGO, oslobođeni CO ₂ uzrokuje strukturalnu štetu
Kemijska redukcija	Visoki stupanj redukcije, jeftina, velika količina redukcijskog sredstva	Nije ekološki prihvatljiva
Solvotermalna redukcija	Brza i učinkovita redukcija	Ekstremna debljina uzrokuje lomljenje rGO listića
Elektrokemijska redukcija	Olakšano uklanjanje kisikovih skupina elektrolitima, duži rGO listići	Više defekata u rGO listićima
Svjetlosna redukcija	UV zračenje, jednostavna redukcija kisika, veće uklanjanja epoksidnih skupina	Složena oprema
Mikrovalna redukcija	Brza redukcija	Visoka cijena opreme

Svojstva grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida ne ovise samo o odabranom postupku sinteze GO, nego i o strukturi i veličini prirodnog grafita koji se koristi za sintezu GO. Chee i suradnici proučavali su raspon veličine čestica grafita od 0,05 μm do 41 μm na sintezu GO i njegovu redukciju. Uočeno je da navedeni raspon veličina čestica grafita ne utječe na defekte i količinu funkcionalnih kisikovih skupina toplinski reduciranoga GO [201]. Kao rezultat toga, elektrokemijska svojstva toplinski reduciranoga GO neovisna su o veličini čestica grafita. Manje veličine čestica grafita dovele su do veće redukcije GO što je rezultiralo visokim elektrokemijskim svojstvima rGO dobivenog iz grafita s veličinom čestica manjom od 20 μm [202]. Dao i suradnici također su proučavali veličinu čestica grafita gdje se pokazalo da manje veličine čestica grafita rezultiraju višim stupnjem oksidacije i boljim raslojavanjem. Utvrđena je optimalna veličina čestica grafita oko 50 μm koja pokazuje najbolje raslojavanje GO i rezultira toplinski reduciranim GO s velikom specifičnom površinom, niskim sadržajem kisika i boljom vodljivošću [203]. Utvrđeno je da je grafit s velikim promjerom kristalita najprikladniji materijal za pripremu GO i rGO s visokim stupnjem redukcije i malom količinom defekata [204], [205]. Bychko i suradnici proučavali su različite strukture čestica grafita i njihov utjecaj na svojstva produkata sinteze odnosno GO i rGO. Utvrđeno je kako stupanj grafitizacije ima važnu ulogu za dobivanje potpune oksidacije i raslojavanje grafita što je dovelo do GO i rGO s

visokim sadržajem sp^2 -hibridiziranih ugljikovih atoma gdje je rGO pokazao poboljšanu katalitičku aktivnost [162]. Utjecaj parametara strukture i veličine grafitnih čestica na stupanj oksidacije i redukcije prikazan je na [slici 2.12](#).



Slika 2.12. Shematski prikaz razlike u strukturi i funkcionalnosti grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida dobivenog iz grafita različitih veličina [162].

2.9. $TiO_2@rGO$ nanokompozit

Kako bi se prevladali nedostaci primjene TiO_2 kao fotokatalizatora, proučavaju se nanokompozitni materijali na bazi TiO_2 u kombinaciji s drugim materijalima. Odabir odgovarajućeg materijala za pripremu nanokompozita važan je korak za dobivanje nanokompozitnog materijala zadovoljavajućih svojstava u primjeni fotokatalitičkih procesa uklanjanja bojila iz vodenog medija. Reducirani grafenov oksid zbog svojih superiornih svojstava ima široku primjenu poput elektronike, senzora, superkondenzatora, biomedicine posebno antibakterijske primjene i u primjeni pročišćavanja otpadnih voda [206]–[209]. U mnogim radovima naveden je odličan sinergijski efekt između titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida što rezultira poboljšanom fotoaktivnošću u oksidacijskim reakcijama [110].

Materijali na bazi titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida pokazali su se kao učinkoviti nanokompozitni katalizatori u procesima poput proizvodnje vodika, oksidacije

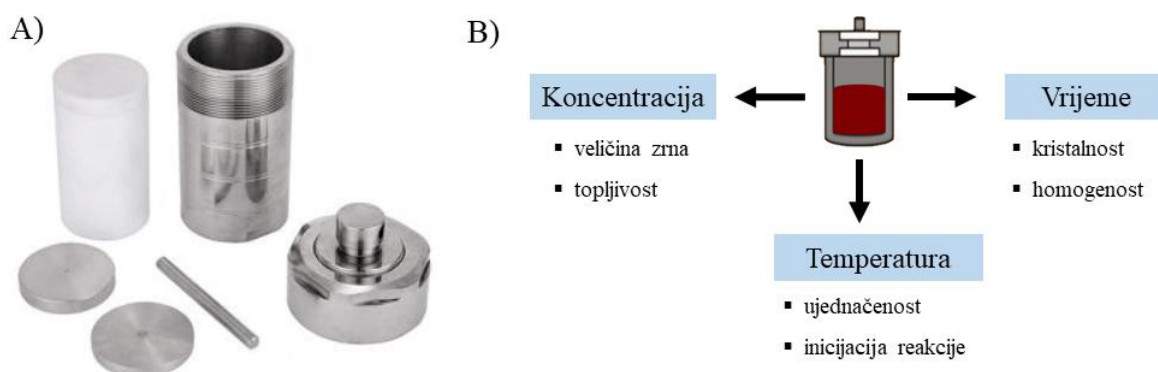
hlapljivih organskih spojeva, redukcije kroma (Cr^{6+}) i uklanjanja zagađivala iz okoliša [210]–[213]. U literaturi se mogu pronaći brojni primjeri istraživanja kompozitnog materijala na bazi titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida u kojima se koriste različite metode sinteze i različiti maseni udjeli reduciranoga grafenova oksida te proučavaju različite katalitičke primjene. Svim istraživanjima je zajedničko da reducirani grafenov oksid poboljšava fotokatalitička svojstva TiO_2 . U nanokompozitima, reducirani grafenov oksid pomaže u odvajanju fotogeneriranih nositelja naboja poluvodiča kroz formiranu Ti–O–C vezu između titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida što uz defekte u sintetiziranom rGO posljedično ima važnu ulogu u poboljšavanju fotokatalitičke aktivnosti [137].

Većina radova koji su se bavili pripremom titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida hidrotermalnom sintezom fokusirala se na pripremu nanokompozitnog materijala i ispitivanje njegove fotokatalitičke aktivnosti. Primjerice, Tolosana-Morauchel i suradnici pripremili su i karakterizirali P25-rGO nanokompozitni materijal te ispitali fotokatalitičku aktivnost koristeći UV-A lampu s maksimalnom emisijom zračenja na 355 nm valne duljine [5]. Ruidiaz-Martinez i suradnici pripremili su TiO_2 @rGO kompozit, a za sintezu je korišten titanijev izopropoksid (TIPP) kao prekursor za titanij, te je ispitivana fotokatalitička učinkovitost uklanjanja etilparamena pod UV zračenjem [214]. U navedenim istraživanjima korištene su različite metode pripreme TiO_2 @rGO uz različite parametre sinteze i prekursor za titanij, dok je u nekim istraživanjima za TiO_2 korišten komercijalno dostupan Degussa P25 [6], [136], [215]–[219]. Ovim radom pruža se uvid u sustavno istraživanje TiO_2 @rGO nanokompozita odnosno njegova strukturna, morfološka, optička i fotokatalitička svojstva.

2.10. Metode sinteze nanočestica TiO_2 @rGO nanokompozita

Koriste se mnoge poznate metode sinteze kao što su primjerice hidrotermalna, solvotermalna, sol–gel, mehanokemijska i sinteza potpomognuta mikrovalovima [220]–[223]. [Slika 2.13. A\)](#) prikazuje hidrotermalni/solvotermalni reaktor koji se sastoji od nehrđajućeg čelika i teflonskog autoklava. Hidrotermalna i solvotermalna sinteza uz sol–gel metodu [224] jedna je od najkorištenijih metoda za pripremu nanočestica TiO_2 i TiO_2 @rGO s optimalnom kontrolom parametara uključujući temperaturu (>100 °C), tlak (>1 atmosfera) i sastav reakcije moguće je pripremiti nanomaterijale različitih morfologija i veličine čestica u zatvorenom sustavu (vidjeti [sliku 2.13. B\)](#)) [225]. Tehnika solvotermalne sinteze analogna je hidrotermalnoj sintezi. Glavna razlika je u tome što se za proces hidrotermalne metode upotrebljava voda kao otapalo, dok se kod solvotermalnog procesa koriste organske tvari kao otapala [226]. Međutim, sol–gel metoda

je skupa jer uključuje skupe sirovine, kao i sam proces sušenja za uklanjanje organskog materijala što dovodi do pucanja i smanjenja volumena pripremljenog produkta sinteze [227].



Slika 2.13. A) Hidrotermalni/solvotermalni reaktor od nehrđajućeg čelika i teflonskog autoklava, B) parametri sinteze i njihov utjecaj na sintetizirane nanomaterijale [228].

Često se koristi sonokemijska metoda koja koristi ultrazvuk za miješanje, homogenizaciju i smanjenje veličina čestica uz kratko vrijeme pripreme [229]. U posljednje vrijeme na popularnosti dobiva metoda za sintezu nanočestica potpomognuta mikrovalovima jer uključuje homogenost i brzo zagrijavanje reakcijske smjese na traženoj temperaturi, što dovodi do uštede vremena, ali metode potpomognute mikrovalovima zahtijevaju mikrovalno grijanje velike snage uz veliki utrošak energije. Također, ova metoda ne omogućuje praćenje rasta nanočestica s vremenom. Štoviše, sinteza potpomognuta mikrovalovima ne dopušta pripravu velike količine nanočestica [230].

Mehanokemijska metoda za pripravu nanočestica dobiva se bez upotrebe organskih otapala ili visokih temperatura, stoga ima potencijal smanjenja negativnog utjecaja na okoliš. Unatoč tome, visokoenergetsko kuglično mljevenje može zahtijevati visoku potrošnju energije [231]. Nedostaci mehanokemijske sinteze u odnosu na druge metode uključuju podložnost produkata sinteze kontaminaciji iz proizvodnje nusprodukata, kuglica za mljevenje ili reaktora za mljevenje. Produkti sinteze mogu sadržavati nisku kristalnost zbog defekata koji su uzrokovani unosom mehaničke energije. Prilikom pripreme visoko topivih metalnih oksida koji se razgrađuju nakon kontakta s tekućinama za pranje ne mogu se lako odvojiti od nusprodukata sinteze [231], [232].

U ovome istraživanju odabrana je jednostavna i učinkovita tehnika kombinirajući hidrotermalnu/solvotermalnu metodu sinteze kao najprikladniju metodu pripreme nanočestica

TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozita. Navedena metoda imaju najpovoljniji omjer nedostataka i prednosti, uključujući nisku cijenu, količinu dobivenog produkta sinteze i visoku čistoću produkta u odnosu na druge metode pripreme nanočestica.

2.11. Utjecaj procesnih parametara na učinkovitost fotokatalitičke razgradnje

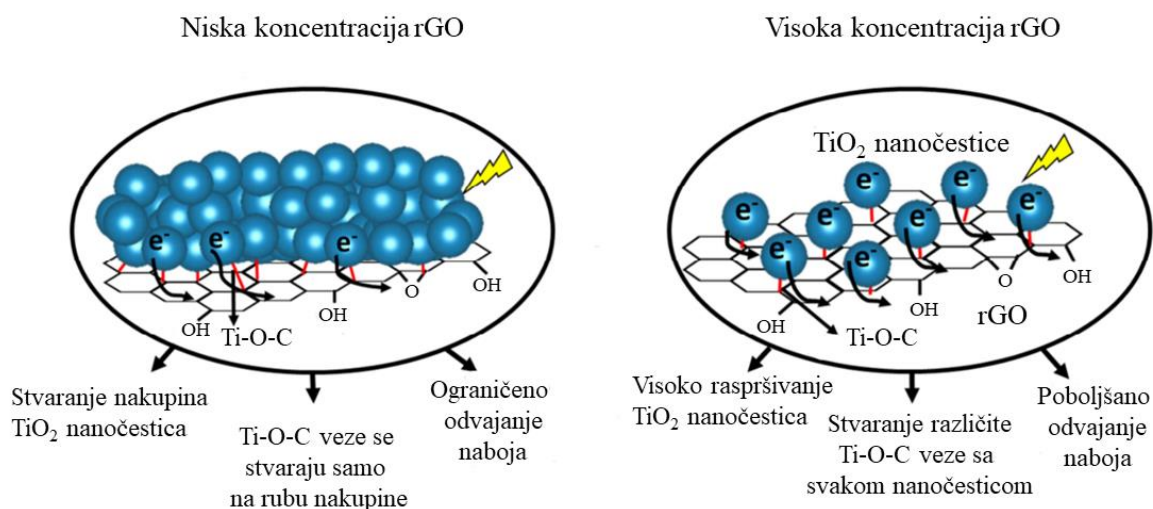
Brzina oksidacije i učinkovitost reakcije fotokatalize za razgradnju bojila ovise o različitim procesnim čimbenicima. Uočeno je kako se fotokatalitička aktivnost povećava sa smanjenjem veličine čestica što rezultira većim omjerom površine i volumena te posljedično većom površinskom fotoaktivnošću [233]. Međutim, također postoje istraživanja u kojima je dokazano kako veličina čestica i površina nemaju izravan utjecaj na fotokatalitičku aktivnost fotokatalizatora, već da na fotokatalitičku aktivnost više utječu površinska svojstva kao što su izoelektrična točka i pH vrijednost otopine [114], [126]. Osim toga, parametri sinteze kao što su odabrani prekursor, temperatura i vrijeme sinteze te temperatura toplinske obrade mogu značajno utjecati na fotokatalitičku aktivnost odnosno na morfologiju nanočestica [115], [234].

Kako bi se pronašli idealni parametri fotokatalitičkoga procesa potrebna je provedba niza eksperimenata koristeći različite vrijednosti parametara [110], [235], [236]. Nadalje, učinkovitost procesa razgradnje ovisi o parametrima poput omjera rGO i TiO₂ u nanokompozitu, odnosno morfologiji katalizatora, koncentraciji katalizatora, pH otopine, izvoru zračenja, početnoj koncentraciji otopine bojila i vodenoj matrici.

2.11.1. Omjer TiO₂ i rGO u nanokompozitu

Površinska morfologija katalizatora ključni je faktor u njegovoj upotrebi kao fotokatalizatora, budući da se svi kemijski procesi odvijaju na površini, pokušava se povećati specifična površina fotokatalizatora. Optimalna količina rGO u nanokompozitu TiO₂@rGO ima ključnu ulogu u dobivanju velike specifične površine fotokatalizatora [110]. Prevelika količina rGO u nanokompozitu sprječava svjetlost koja dopire do TiO₂ što ograničava fotokatalitičku aktivnost nanokompozita. Premalom količinom rGO u nanokompozitu, nanočestice TiO₂ stvaraju nakupine na površini od čega samo mali broj nanočestica TiO₂ sudjeluje u interakciji s rGO formirajući Ti–O–C vezu čime je ograničen prijenos elektrona [237]. Nanokompozit s optimalnim omjerom količine TiO₂ i rGO u nanokompozitu ima najveću brzinu prijenosa naboja elektrona i posljedično poboljšava razgradnju zagađivala iz vodenog medija. Shematski

prikaz utjecaja niske i visoke koncentracije rGO na fotokatalitička svojstva $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita prikazan je na [slici 2.14](#).



Slika 2.14. Shematski prikaz utjecaja niske i visoke koncentracije rGO na fotokatalitička svojstva $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita [237].

2.11.2. Utjecaj koncentracije katalizatora

Površinska morfologija katalizatora ključni je čimbenik u njegovoj uporabi kao fotokatalizatora budući da se svi kemijski procesi odvijaju na površini gdje postoji izravna interakcija između zagađivala i katalizatora [238]. Količina katalizatora u fotokatalitičkom procesu za razgradnju zagađivala iz vodenog medija utječe na ukupnu brzinu reakcije fotokatalize, gdje je količina katalizatora izravno proporcionalna ukupnoj brzini fotokatalitičke reakcije. Povećanjem količine katalizatora povećava se specifična površina katalizatora odnosno raste broj aktivnih mjesta na površini fotokatalizatora. Posljedično, dolazi do proizvodnje veće količine reaktivnih radikala ($\cdot\text{OH}$ i $\text{O}_2^{\cdot-}$) za reakciju razgradnje bojila [88]. Linearna ovisnost postoji do određenog stupnja, kada se brzina reakcije počinje pogoršavati i postaje neovisna o dodanoj količini katalizatora. Međutim, linearan odnos prestaje vrijediti ako je doza fotokatalizatora iznad optimalne količine odnosno u suvišku jer dolazi do usporavanja reakcije razgradnje bojila. Kada se količina katalizatora poveća iznad razine zasićenja dolazi do stanja visoke zamućenosti. Ovaj proces može se objasniti činjenicom da zračenje više ne može prodrijeti duboko u otopinu zbog aglomeracije fotokatalizatora. Kao posljedica toga, aglomerati fotokatalizatora ometaju i ograničavaju prodiranje svjetlosti u otopinu na velikom katalitičkom području odnosno više

zračenja će se raspršiti što dovodi do smanjenja učinkovitosti fotokatalitičke reakcije i postotak razgradnje bojila će se smanjivati [101], [239].

Složenost kemijskih struktura može utjecati na interakciju između fotokatalizatora i učinkovitosti razgradnje. Ako je količina katalizatora nedovoljna, brzina razgradnje će biti smanjena, također previsoka količina katalizatora će imati isti utjecaj. Stoga, morfologija površine, uključujući veličinu čestica i veličinu aglomerata, igra važnu ulogu u procesu fotokatalitičke razgradnje, budući da postoji izravna veza između organskih spojeva, odnosno bojila, i površine fotokatalizatora. Broj fotona koji dolazi do fotokatalizatora kontrolira brzinu reakcije što znači da se reakcija odvija samo u apsorbiranoj fazi fotokatalizatora [88]. Potrebno je naći optimalnu količinu katalizatora za učinkovito uklanjanje zagađivala odnosno kako bi se postigla najbrža razgradnja zagađivala.

2.11.3. pH otopine

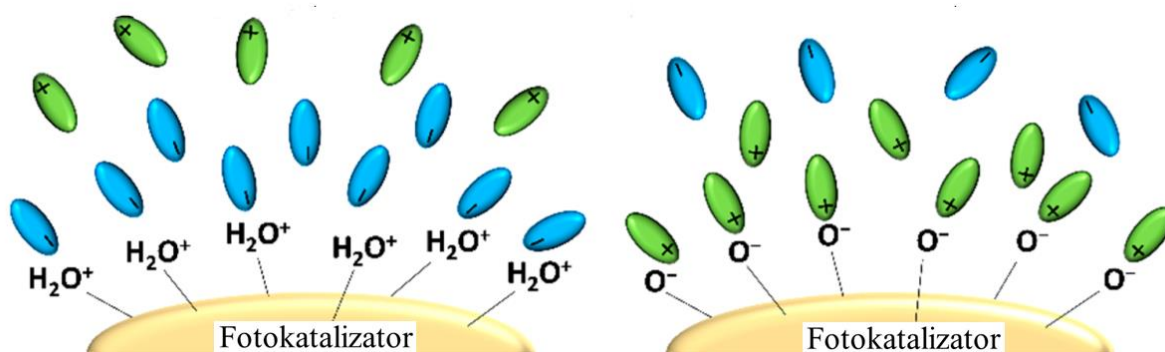
pH modelne otopine zagađivala jedan je od glavnih čimbenika koji utječe na heterogene fotokatalitičke reakcije u vodenim sustavima. Brzina reakcije odnosno razgradnja zagađivala ovisi o pH otopine koja kontrolira adsorpciju zagađivala, odnosno organskog spoja na površini fotokatalizatora budući da reakcije razgradnje zagađivala ovisе o stvaranju radikalskih vrsta, ali i o elektrostatskoj interakciji između bojila i fotokatalizatora [213], [240]. Različiti fotokatalizatori imaju različite točke nultog naboja (engl. *point of zero charge*, PZC), a površinski naboji ovisе o pH vrijednosti. PZC fotokatalizatora definira se kao granični pH kada je ukupni površinski naboji katalizatora jednaki nuli [241]. Zagađivala u vodenom mediju mogu biti kationska, anionska ili amfoterna, a ovisno o molekulskoj interakciji reakcija će se ili ubrzavati ili usporavati [105]. Različite pH vrijednosti u otopini modificiraju električni dvosloj fotokatalizatora, koji se sastoji od nabijene površine fotokatalizatora i molekula bojila u otopini. Kada anionska ili kationska bojila adsorbiraju na površini fotokatalizatora pri kiselom ili bazičnom pH može se postići visoki adsorpcijski kapacitet. Područje s molekulama bojila adsorbiranim na površinski nabijeni fotokatalizator naziva se Sternov sloj. Površinski nabijeni fotokatalizatori stvaraju elektrostatsko polje koje utječe na molekule bojila u otopini, tvoreći prvi sloj električnog dvosloja. Drugi, difuzijski sloj slabo je povezan s fotokatalizatorom i sastoji se od molekula bojila koje difundiraju u otopini pod utjecajem elektrostatskog privlačenja. Električni potencijal u kliznoj ravnini naziva se zeta potencijal (engl. *zeta potential*, ζ), dok se točka nultog naboja (PZC) formira tamo gdje je zeta potencijal 0. Pri PZC, katalizator

nema naboja i van der Waalsovo privlačenje prevladava elektrostatsko odbijanje, posljedično stvaraju se aglomerati fotokatalizatora čime se smanjuje aktivna površina između organskog zagađivala i površine fotokatalizatora te formirani aglomerati inhibiraju prodiranje svjetlosti što dovodi do smanjenja brzine razgradnje bojila [242], [243]. Površina fotokatalizatora bit će negativno nabijena kada je $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, a pozitivno nabijena kada je $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, te neutralna kada je $\text{pH} \approx \text{pH}_{\text{pzc}}$.

Shematski prikaz adsorpcije kationskih i anionskih molekula bojila na površini fotokatalizatora u kiselim i alkalnim uvjetima prikazan je na [slici 2.15](#). Ovisno o pH otopine na površini fotokatalizatora formiraju se pozitivni ili negativni naboji odnosno koncentracija vodikovih (H^+) i hidroksidnih (OH^-) iona određuje naboj [244]. U kiselim ili alkalnim uvjetima površina fotokatalizatora se protonira ili deprotonira. Pri nižim pH vrijednostima protoniranje fotokatalizatora stvara površinu pozitivno nabijenom zbog čega se fotokatalizator ponaša kao jaka Lewisova kiselina [245]. Anionska bojila sa snažno ioniziranim anionskim skupinama služe kao jaka Lewisova baza i mogu se lako adsorbirati na pozitivno nabijenoj površini fotokatalizatora, kao što je prikazano na [slici 2.15. A](#)). Ovaj proces adsorpcije nije povoljan za negativno nabijene fotokatalizatore zbog elektrostatskog odbijanja, što dovodi do zanemarive adsorpcije i niske stope razgradnje bojila kada je $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ fotokatalizatora [244], [246]. Nadalje, kationska bojila poput metilenskog modrila značajno adsorbiraju na negativno nabijene fotokatalizatore u alkalnim medijima kao što je prikazano na [slici 2.15. B](#)) [244].

A) Kiseli medij ($\text{pH}_{\text{otopine}} < \text{PZC}_{\text{fotokatalizator}}$)

B) Alkalni medij ($\text{pH}_{\text{otopine}} > \text{PZC}_{\text{fotokatalizator}}$)



Slika 2.15. Shematski prikaz adsorpcije kationskih i anionskih molekula bojila na površini fotokatalizatora u A) kiselim i B) alkalnim uvjetima [244].

Primjerice, Deshmukh i suradnici proučavali su razgradnju metilenskog modrila iz vodene otopine kod različitih pH vrijednosti (2,3; 4,0; 12,1 i 13,2) [240]. Pri nižim pH vrijednostima odnosno kiselim uvjetima površina $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ fotokatalizatora dobiva pozitivan naboj što dovodi do protonacije aktivnih mjesta. MB kao kationsko bojilo stvara elektrostatsko odbijanje s pozitivno nabijenim molekulama bojila i površinom $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ fotokatalizatora. Pri višim pH vrijednostima, površina $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ fotokatalizatora postaje alkalna što dovodi do deprotonacije. U bazičnim uvjetima postoji veći broj negativnih mjesta na vanjskoj površini $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ fotokatalizatora i dolazi do stvaranja kompleksa zbog interakcija kationa bojila s negativnim mjestima $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ fotokatalizatora. Elektrostatska privlačenja molekula bojila s $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ fotokatalizatorom značajna su pri višoj vrijednosti pH. Utvrđeno je kako je $\text{PZC}=2,62$ za $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ fotokatalizator. Vrijednost PZC potvrđuje prisutnost negativnog naboja na površini $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ fotokatalizatora pri višem pH. U tome slučaju hidroksilni ioni stupaju u interakciju sa šupljinama što rezultira povećanim stvaranjem radikala i smanjenjem rekombinacije parova elektron-šupljina. Posljedica toga je brža razgradnja MB bojila kod viših pH vrijednosti odnosno u bazičnom mediju [240]. Utjecaj pH na fotokatalitičku učinkovitost razgradnje može se objasniti elektrostatskom interakcijom između površine fotokatalizatora i ciljanog bojila.

2.11.4. Početna koncentracija otopine bojila

Količinu zagađivala bojila u vodenim otopinama treba uzeti u obzir prilikom proučavanja fotokatalitičkoga procesa jer također ima značajan utjecaj na razgradnju bojila. Zbog navedenoga s praktičnog gledišta, važno je istražiti učinkovitost uklanjanja zagađivala kao funkciju početne koncentracije zagađivala jer u pravim otpadnim vodama koncentracija zagađivala uvijek varira [247]. Različite početne koncentracije zagađivala zahtijevaju različita vremena ozračivanja kako bi se postigao određeni stupanj uklanjanja zagađivala iz vodenog medija zbog omjera između aktivnih reaktivnih mjesta na površini fotokatalizatora i molekula zagađivala. Pri niskoj početnoj koncentraciji zagađivala količina reaktivnih radikala ($\cdot\text{OH}$ i $\text{O}_2^{\cdot-}$) veća je na površini fotokatalizatora od količine zagađivala. Odsutnost molekula zagađivala smanjuje količinu adsorbiranih molekula na površini fotokatalizatora koji reagiraju sa slobodnim radikalima. Povećanjem koncentracije bojila veća količina molekula zagađivala adsorbira na površini fotokatalizatora, posljedično manji broj fotona je dostupan i dolazi do površine katalizatora rezultirajući manjim stvaranjem $\cdot\text{OH}$ i $\text{O}_2^{\cdot-}$ radikala, odnosno dolazi do deaktivacije fotokatalizatora što rezultira manjim postotkom razgradnje bojila iz vodenih

otopina. Stoga bi početnu koncentraciju zagađivala trebalo optimizirati s brojem aktivnih reaktivnih mjesta, povećavajući mogućnost sudara između organskog zagađivala i odgovarajućih radikalskih vrsta kako bi postigli najbrže uklanjanje zagađivala iz vodenog medija [88], [247]–[249].

Osim početne koncentracije modelne otopine zagađivala, kemijska struktura zagađivala također utječe na učinkovitost brzine razgradnje fotokatalitičkog procesa. Neki spojevi zagađivala zahtijevaju produljeno vrijeme osvjetljavanja zbog svoje transformacije u međuprodukte, u usporedbi sa zagađivalima koja se direktno transformiraju u ugljični dioksid i vodu, tj. potpuno mineraliziraju [88], [105]. Fotokatalitička razgradnja zagađivala koji sadrže aromatsku strukturu uvelike ovisi o skupini supstituenata. Organska zagađivala koja imaju tendenciju privlačiti elektrone poput benzojeve kiseline i nitrobenzena snažno adsorbiraju na površinu fotokatalizatora i stoga su podložni izravnoj oksidaciji u usporedbi sa skupinama koje doniraju elektrone [88]. S praktičnog gledišta, optimalna početna koncentracija zagađivala važan je parametar za njegovo učinkovito uklanjanje iz otpadnih voda.

2.11.5. Izvor zračenja

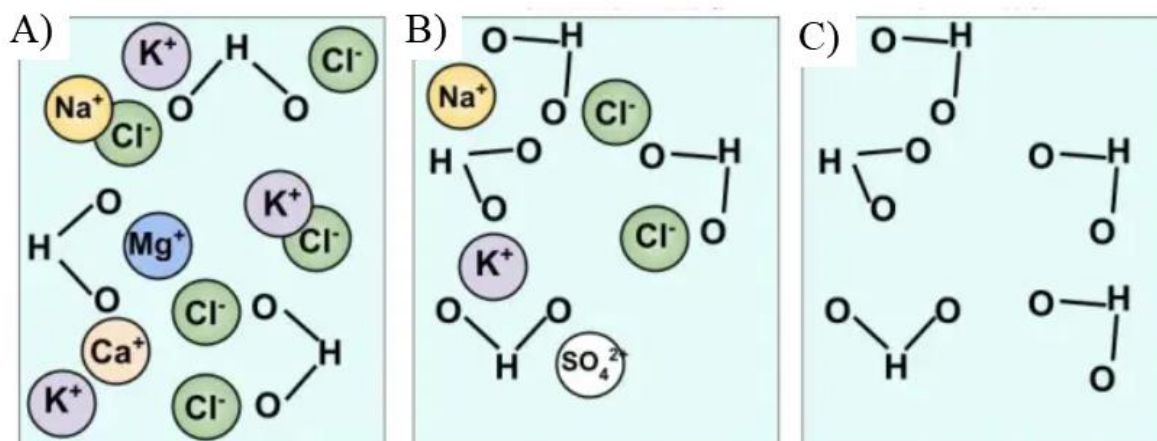
Svjetlosno zračenje (valna duljina i intenzitet svjetlosti) ima značajni utjecaj na fotokatalitički proces u razgradnji zagađivala iz vodenog medija [250]. Fotokatalitička aktivnost poluvodičkih oksida ovisi o intenzitetu apsorpcije svjetlosti. Valna duljina svjetlosti povezana je s E_g i energijom fotona energetskog procjepa. Ako je energija fotona premala, odnosno manja od energetskog procjepa katalizatora (E_g), elektroni neće biti pobuđeni i proces oksidacije na površini neće se odvijati [235]. Bolja fotokatalitička učinkovitost može se postići povećanjem intenziteta svjetlosti do određene vrijednosti jer poboljšava odvajanje naboja elektrona i šupljina. Umjetno zračenje je povoljnije od Sunčeve svjetlosti i može donijeti veću učinkovitost u razgradnji tekstilnih bojila. Također fotokatalitički procesi mogu se provoditi neovisno o vremenskim uvjetima. Međutim, solarna energija zbog izobilja i bezopasnosti pojavljuje se kao alternativni i ekonomični izvor svjetlosti. Solarne fotokatalitičke reakcije razgradnje zagađivala provode se izravnim korištenjem Sunčevog osvjetljenja. Glavni nedostatak solarne fotokatalitičke reakcije su vremenski uvjeti koji su potrebni za provedbu procesa [251]–[253].

Ollis je sažeo učinak intenziteta svjetlosti na kinetiku fotokatalitičke razgradnje bojila [254]. Pri niskim intenzitetima zračenja ($0\text{--}20\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) brzina razgradnje raste linearno s povećanjem intenziteta svjetla, dok pri srednjim intenzitetima svjetla ($25\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) brzina

ovisi o kvadratnom korijenu intenziteta svjetlosti. Pri visokim intenzitetima svjetlosti brzina je neovisna o intenzitetu svjetlosti jer postoji više fotona po jedinici vremena i površine, a time se povećavaju mogućnosti aktivacije fotona na površini katalizatora čime je i fotokatalitički proces učinkovitiji. Međutim, kako se intenzitet svjetla povećava, broj aktivacijskih mjesta ostaje isti tako da brzina reakcije doseže samo određenu razinu, čak i kada intenzitet svjetla nastavlja rasti [251], [255]. Pod većim intenzitetom zračenja, razgradnja bojila je učinkovitija zbog dominantnog formiranja elektron-šupljina pa je stoga rekombinacija elektron-šupljina zanemariva. Međutim, pri nižem intenzitetu svjetla, odvajanje para elektron-šupljina natječe se s rekombinacijom koja zauzvrat smanjuje stvaranje radikala uzrokujući manju učinkovitost razgradnje bojila. [88], [251].

2.11.6. Vodena matrica

U literaturi, većina fotokatalitičke razgradnje organskih zagađivala se provodila destiliranom ili ultračistom vodom, vodenim medijima koji sadrže minimalan broj iona koji ne inhibiraju fotokatalitički proces, stoga je i njihova vodljivost (V_E) vrlo niska, a fotokatalitička razgradnja zagađivala učinkovita. Vodljivost ultračiste i destilirane vode je između $0,15$ i $0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ odnosno $0,5$ i $3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [256]. Shematski prikaz prisutnosti iona u različitim vodenim medijima A) morska voda, B) voda iz slavine i C) destilirana voda prikazan je na [slici 2.16](#). Realni vodeni mediji posjeduju veću količinu iona te je njihova vodljivost veća u odnosu na ultračistu vodu [257], [258]. Prisutnost različitih iona u vodenom mediju može negativno ili pozitivno utjecati na fotokatalitičku učinkovitost razgradnje zagađivala [259].



Slika 2.16. Shematski prikaz prisutnosti iona u različitim vodenim medijima A) morska voda, B) voda iz slavine i C) destilirana voda [260].

S praktičnog gledišta, učinkovitost fotokatalitičkog procesa trebala bi se testirati u različitim prirodnim vodenim matricama kao što su voda iz slavine, riječna voda, jezerska voda, morska voda, industrijska otpadna voda, itd. [110]. Prirodne vode obično sadrže anorganske soli kao i druge organske tvari. Ukupna kvaliteta vode ima utjecaj na brzinu razgradnje zagađivala, odnosno prisutni ioni mogu usporiti ili ubrzati fotokatalitičku reakciju [261]. Deepthi i suradnici istraživali su fotokatalitičku razgradnju diklofenaka u različitim vodenim medijima (ultračista voda, riječna voda, voda iz iskopanih bunara, filtrirana otpadna voda i nefiltrirana otpadna voda) koristeći rGO@TiO₂ fotokatalizator [213]. Učinkovitost uklanjanja diklofenaka dobivena je sljedećim redoslijedom: ultračista voda > riječna voda > voda iz bunara > filtrirana otpadna voda > nefiltrirana otpadna voda. Prema analizi različitih vodenih medija, otpadna voda je sadržavala značajne količine iona (Cl⁻, SO₄²⁻ i PO₄³⁻) u odnosu na ostale vodene medije. Ovi ioni su inhibirali proces razgradnje zagađivala iz navedenih medija.

Zamućenost medija također može utjecati na aktivaciju fotokatalizatora i kasnije stvaranje reaktivnih mjesta blokiranjem količine svjetlosti koja ulazi u otopinu i prolazi kroz nju. Inhibicijski učinak prisutnih iona na fotokatalitičku učinkovitost može se pripisati dvama glavnim čimbenicima. Prvo, ioni mogu adsorbirati na površini fotokatalizatora blokirajući reaktivna mjesta. Drugo, ti ioni mogu ukloniti šupljine i hidroksilne radikale proizvodeći manje snažne oksidanse kao što su NO₃⁻, Cl⁻, PO₄²⁻ i CO₃⁻ [213]. Slaba deaktivacija katalizatora uočena je kod morske vode što se pripisuje kombiniranom učinku prisutnosti različitih vrsta minerala i organskih tvari. Najčešći prevladavajući anioni u svim tim uzorcima su kloridi, sulfati i karbonati [262]. Fotokatalitički učinak uklanjanja zagađivala iz različitih realnih vodenih medija mora se proučiti prije optimizacije procesa za komercijalnu primjenu.

2.12. Sažetak poglavlja

U ovome poglavlju predstavljena su bojila te njihova podjela i utjecaj na okoliš. Prikazana je strukturna formula bojila metilenskog modrila kao i njegova svojstva te široka primjena.

Nadalje, opisani su napredni oksidacijski procesi odnosno primjena heterogene fotokatalize u pročišćavanju otpadnih voda. Detaljno su opisana svojstva i primjena titanijeva dioksida. Opisano je kako je moguće minimizirati nedostatke titanijeva dioksida kao fotokatalizatora odnosno poboljšati njegovu fotokatalitičku učinkovitost.

Predstavljena je struktura, svojstva i primjena materijala na bazi grafena kao i sinteza grafenova oksida te njegova redukcija. Prikazana je veza između titanijeva dikosida i reduciranoga

grafenova oksida u obliku nanokompozitnog materijala s poboljšanim fotokatalitičkim svojstvima. Predstavljene su učinkovite metode sinteze nanočestica na bazi titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida.

U ovome poglavlju također je predstavljen utjecaj omjera titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida u nanokompozitu, koncentracije katalizatora, pH otopine, početne koncentracije otopine bojila, izvora zračenja i vodene matrice budući da imaju utjecaj na fotokatalitičku učinkovitost razgradnje zagađivala iz vode.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

U poglavlju 3 naveden je popis korištenih kemikalija i metoda za pripremu materijala te njihova karakterizacija. Također, predstavljeni su i parametri fotokatalitičkih ispitivanja.

3.1. Odabir polaznih kemikalija

Popis korištenih kemikalija za izradu doktorske disertacije prikazan je u [tablici 3.1.](#)

Tablica 3.1. Popis korištenih kemikalija.

Ime (naziv)	Proizvođač
Grafit (pahuljice), $\leq 50 \mu\text{m}$	Sigma Aldrich
Dušična kiselina (HNO_3 , $w = 65 \%$)	Honeywel Fluka
Kalijev permanganat (KMnO_4)	Merck KGaA
Sumporna kiselina (H_2SO_4 , $w = 97 \%$)	Honeywel Fluka
Klorovodična kiselina (HCl , $w = 37 \%$)	Merck KGaA
Titanijev (IV) izopropoksid ($\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2)_4$, čistoća $>98 \%$)	Sigma Aldrich
Vodikov peroksid (H_2O_2 , 30% w/w)	Gram mol
Natrijev nitrat (NaNO_3)	Gram mol
Deionizirana voda (H_2O)	Priređena u laboratoriju
2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $w = 99,5 \%$)	Gram mol
Metilensko modriilo ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClS}$)	Sigma Aldrich
Ultračista voda (H_2O)	Priređena u laboratoriju
Acetilaceton ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_2(\text{CO})\text{CH}_3$, $w \geq 99 \%$)	Gram mol

Korištene kemikalije su analitičkoga stupnja čistoće i nisu dodatno pročišćavane.

3.2. Priprava nanočestica TiO_2 i TiO_2 @rGO nanokompozita

Priprema koloidne otopine TiO_2 sola

Za pripremu koloidne otopine TiO_2 sola korištene su sljedeće kemikalije:

- Titanijev(IV) izopropoksid, TTIP ($M = 284,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) kao prekursor
- 2-propanol, IPA ($M = 60,10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) kao otapalo
- Acetilaceton, AcAc ($M = 100,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) za kompleksiranje
- Dušična kiselina, HNO_3 ($M = 63,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) kao katalizator.

Koloidna otopina TiO_2 sola se pripremala otapanjem titanijeva izopropoksida u 2-propanolu uz konstantno miješanje na magnetskoj miješalici brzinom od $500 \text{ o}\cdot\text{min}^{-1}$. Zatim se dodavao acetilaceton i na kraju je dodana dušična kiselina. Molarni omjer korištenih kemikalija za pripremu koloidne otopine TiO_2 sola bio je sljedeći: TTIP:IPA:AcAc: HNO_3 =1:35:0,63:0,015 [263]. Pripremljena koloidna otopina TiO_2 sola bila je bistro žute boje.

Sinteza grafenova oksida

Grafenov oksid se sintetizirao Hummersovom metodom [178]. Za sintezu GO korištene su prirodne čestice grafita veličine $\leq 50 \mu\text{m}$. U reakcijsku tikvicu dodano je 69 mL otopine sumporne kiseline ohlađene na $0 \text{ }^\circ\text{C}$ te je dodano 3 g grafita i 1,5 g natrijeva nitrata do potpunog otapanja uz konstantno miješanje magnetskom miješalicom brzinom od $350 \text{ o}\cdot\text{min}^{-1}$. U smjesu je zatim polagano dodavano 9 g kalijeva permanganata tijekom 15 min. Smjesa je zatim zagrijana do $35 \text{ }^\circ\text{C}$ i miješana 30 min, nakon čega je dodano 138 mL vode pri čemu je temperatura narasla do $98 \text{ }^\circ\text{C}$. Reakcijska tikvica je prebačena u uljnu kupelj ($98 \text{ }^\circ\text{C}$) kako bi se postignuta temperatura reakcijske smjese održala 15 min. Reakcijska tikvica sa smjesom je zatim ohlađena u vodenoj kupelji do sobne temperature ($\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$). U ohlađenu reakcijsku tikvicu je zatim dodano još 420 mL vode i 3 mL 30 % otopine vodikova peroksida. Nakon završene sinteze, u ultrazvučnoj kupelji te centrifugiranja na $3000 \text{ o}\cdot\text{min}^{-1}$ tijekom 10 min izoliran je neizreagirani (zaostali) grafitov oksid koji je ispiran s 5 %-tnom otopinom klorovodične kiseline, a zatim deioniziranom vodom do u konačnici neutralne pH vrijednosti suspenzije grafenova oksida. Suspenzija grafenova oksida bila je svijetlosmeđe boje.

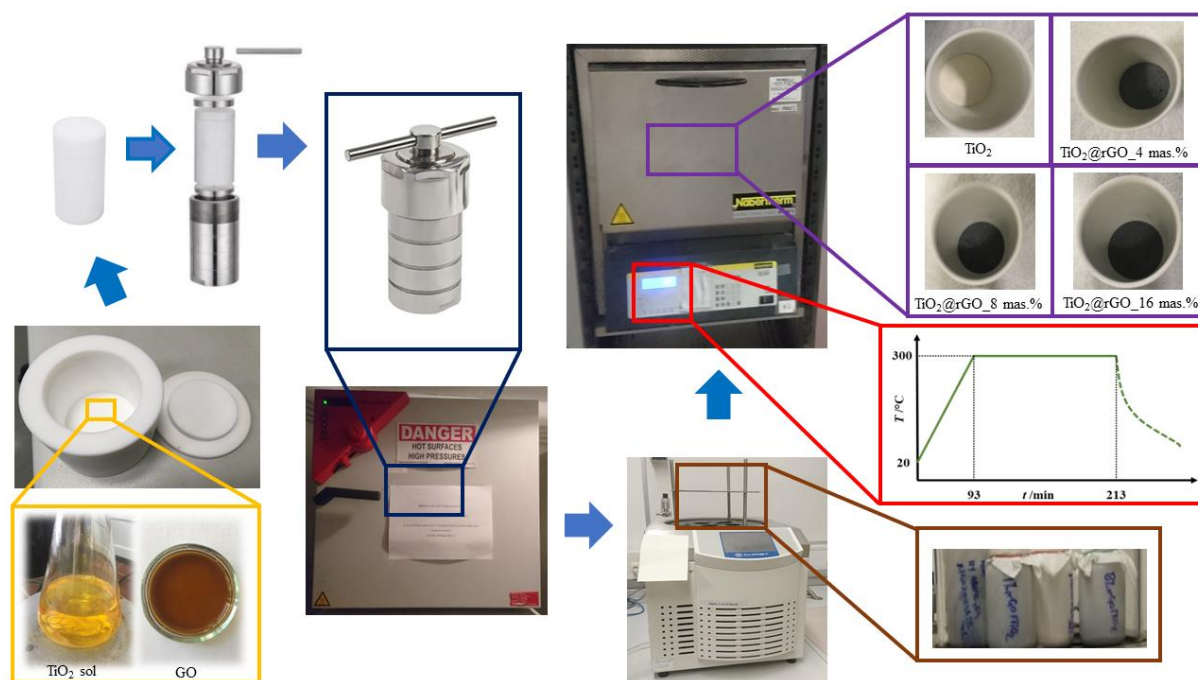
Redukcija grafenova oksida

Redukcija pripravljenog GO provedena je hidrotermalnom metodom uz toplinsku obradu. Pripravljena vodena suspenzija GO prebačena je teflonsku posudu koja je zatim stavljena u

autoklav od nehrđajućega čelika. Čvrsto zatvoreni autoklav prebačen je u laboratorijsku peć zagrijanu na 180 °C tijekom 6 h koliko je trajala redukcija. Radi dobivanja rGO kao u pripremljenim TiO₂@rGO nanokompozitima nakon hidrotermalne metode rGO je toplinski obrađen na 300 °C uz brzinu zagrijavanja od 3 °C·min⁻¹ u trajanju od 2 h.

Priprava TiO₂@rGO nanokompozita

Uzorci nanočestica TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozita s različitim masenim udjelima sintetiziranog GO (4, 8 i 16 mas.%) pripremljeni su hidrotermalnom/solvotermalnom metodom sinteze pri optimalnim uvjetima određenim u preliminarnom istraživanju [90]. Odgovarajući volumeni pripremljene koloidne otopine TiO₂ sola i suspenzije sintetiziranoga GO pomiješane su u reakcijsku smjesu. Radi postizanja homogenizacije, reakcijska smjesa je držana u ultrazvučnoj kupelji tijekom 20 min, a zatim je prebačena u teflonsku posudu volumena 150 mL, koja je zatim stavljena u autoklav od nehrđajućega čelika. Čvrsto zatvoreni autoklav prebačen je u laboratorijsku peć zagrijanu na 180 °C tijekom 6 h. Nakon završetka vremena reakcije, laboratorijska peć je isključena, a autoklav je ohlađen na sobnu temperaturu preko noći. Dobiveni produkt sinteze odvojen je od reakcijskog medija i ispran 3 puta etanolom, a zatim i 3 puta deioniziranom vodom. Ispranom produktu dodano je 15 mL deionizirane vode i stavljen je u zamrzivač na -80 °C. Nakon zamrzavanja uzorci su stavljeni na sušenje u smrznutom stanju u liofilizator (Christ Alpha 2-4 LDplus) tijekom 48 h. Postupak liofilizacije je rađen kako tijekom toplinske obrade ne bi došlo do stvaranja velikih aglomerata nanočestica, a samim time smanjivanja specifične površine katalizatora. Nakon završetka procesa liofilizacije, uzorci su prebačeni u porculanske lončiče, a zatim u laboratorijsku peć (Nabertherm) na toplinsku obradu uzoraka pri 300 °C uz brzinu zagrijavanja od 3 °C·min⁻¹ u trajanju od 2 h. Temperatura toplinske obrade odabrana je na temelju preliminarnih istraživanja gdje se temperatura od 300 °C pokazala optimalnom temperaturom uz najefikasniju fotokatalitičku aktivnost i količinu omjera rGO u pripremljenim nanokompozitima [264]. Priprema nanočestica TiO₂ sintetizirana je uz identične uvjete bez dodavanja grafenova oksida te je označena kao TiO₂. Sintetizirani nanokompozitni materijali označeni su kao TiO₂@rGO_4 mas.%, TiO₂@rGO_8 mas.%, odnosno TiO₂@rGO_16 mas.%, kod kojih 4, 8 i 16 odgovara količini dodanog grafenova oksida. Pripremljeni praškasti produkti detaljno su karakterizirani različitim fizikalno-kemijskim metodama. Shematski prikaz sinteze nanočestica TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozita s različitim količinama GO prikazan je na [slici 3.1.](#)



Slika 3.1. Shematski prikaz pripreme nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@rGO$ nanokompozita s različitim količinama GO.

3.3. Metode karakterizacije pripremljenih fotokatalizatora

Karakterizacija pripremljenih fotokatalizatora provedena je u svrhu određivanja njihovih strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava te boljeg razumijevanja fotokatalitičke djelotvornosti razgradnje bojila metilenskog modrila.

3.3.1. Rendgenska difrakcija praha

Pripremljenim uzorcima rendgenskom difrakcijom praha (engl. *X-ray diffraction analysis*, XRD) određen je fazni sastav, izračunate su veličine kristalita, međuplošnih razmaka i broja grafenskih listova. XRD mjerenja praškastih uzoraka prirodnog grafita, grafenova oksida, reduciranoga grafenova oksida, nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@rGO$ nanokompozita provedena su na uređaju Panalytical XP PRO MPD (Malvern) s $\text{CuK}\alpha$ zračenjem. Dobiveni difraktogrami s korakom od $0,033^\circ 2\theta$ prikazani su u rasponu kutova od 5° do $60^\circ 2\theta$ za grafit (Gr), GO i rGO te od 10° do $80^\circ 2\theta$ za TiO_2 i $\text{TiO}_2@rGO$ nanokompozite s različitom količinom rGO.

Međuplošni razmaci za Gr, GO i rGO te TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozite izračunati su pomoću Braggove jednadžbe [265]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (9)$$

gdje d predstavlja međuplošni razmak u nm, λ je valna duljina zrake bakra, $\lambda(\text{CuK}\alpha)=0,15418$ nm te θ je Braggov kut u (°), a n je red difrakcije.

Broj grafenskih listova izračunati je pomoću sljedeće jednadžbe [214]:

$$N_{\text{listova}} = \frac{D_{\text{K}(002)}}{d_{(002)}} \quad (10)$$

gdje N označava broj grafenskih listova, $D_{\text{K}(002)}$ je veličina kristalita za kristalnu ravninu (002) u nm, te $d_{(002)}$ koji označava međuplošnu udaljenost za kristalnu ravninu (002) u nm.

Scherrerova jednadžba korištena je za izračun veličine kristalita [266]:

$$D_{\text{K}} \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (11)$$

gdje je D_{K} veličina kristalita izražena u nm, λ je valna duljina CuK α zračenja koja iznosi 0.15405 nm, k je konstanta koja ovisi o kristalnom sustavu te iznosi 0,94 za sferične kristalite kubične simetrije, θ je Braggov kut difrakcijskog maksimuma ravnine (°), a β je širina na pola visine difrakcijskog maksimuma. Za određivanje veličine kristalita i međuplošnih razmaka Gr, GO i rGO uzeta je kristalna ravnina (002). Iako difrakcijski maksimum ravnine (101) TiO₂ pokazuje najjači intenzitet te je uobičajeno da se veličina kristalita računa za difrakcijski maksimum s najjačim intenzitetom. Kristalna ravnina (101) preklapa se s difrakcijskim maksimumom ravnine (002) rGO u pripremljenim TiO₂@rGO nanokompozitima te je izuzeta iz proračuna. Nadalje, ravnine (105) i (211) te ravnine (116) i (220) također se dijelom preklapaju međusobno te su također izuzete iz proračuna. Za određivanje veličine kristalita i međuplošnih razmaka uzete su sljedeće ravnine (004), (200), (204) i (215) jer nisu pokazale preklapanja s drugim difrakcijskim maksimumima kako bi dobili što reprezentativnije vrijednosti.

3.3.2. Vibracijska spektroskopija

3.3.2.1. FTIR

Infracrvena spektroskopija s Fourierovom transformacijom u načinu rada prigušene totalne refleksije (engl. *fourier transform infrared spectroscopy – attenuated total reflectance*,

FTIR – ATR) je kvalitativna analiza s ciljem pružanja informacija vezanih uz prisutnost specifičnih funkcionalnih skupina, kao i kemijsku strukturu i molekulsku građu pripremljenih materijala. FTIR spektri praškastih uzoraka snimljeni su koristeći Shimadzu IR Spirit spektrometar s dijamantnim kristalom u mjernom području valnog broja između 400 i 4000 cm^{-1} tijekom 32 ponavljanja sa spektralnom rezolucijom od 4 cm^{-1} na sobnoj temperaturi.

3.3.2.2. Ramanova spektroskopija

Ramanova spektroskopija je nedestruktivna tehnika karakterizacije strukturnih svojstava materijala. Raman mjerenja praškastih uzoraka grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida provedena su na sobnoj temperaturi na sustavu za Ramanovu spektroskopiju (NT-MDT Spectra II). Za pobudu Ramanovih modova korišten je laser na valnoj duljini od 633 nm.

Mjerenja za pripravljene nanočestice TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita provedena su na sustavu za Ramanovu spektroskopiju. Za pobudu Ramanovih modova korišten je laser na valnoj duljini od 532 nm. Vis objektiv sa uvećanjem od 20 \times korišten je za fokusiranje lasera. Snaga lasera od 2 mW održavana je na uzorku prilikom mjerenja.

Veličine kristala paralelnog s bazalnim ravninama odnosno L_a (nm) izračunata je koristeći jednadžbu Tuinstre i Koeniga [267].

$$L_a = (2,4 \cdot 10^{-10}) \lambda_l^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (12)$$

gdje je λ_l valna duljina laserske ekscitacije (532 nm i 633 nm), a I_D i I_G su intenziteti D i G vrpci.

3.3.3. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) korištena je s ciljem određivanja elementarnog sastava i kemijske strukture elemenata detektiranih na površini pripremljenih materijala. Analiza je provedena na praškastim uzorcima GO, rGO, TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitnih materijala. Nadalje, određena je količina titanija, ugljika i kisika u nanokompozitnim uzorcima. Analiza je provedena na SPECS spektrometru opremljenom s monokromatiziranim izvorom rendgenskog zračenja (Al $K\alpha$ linija, 1486,74 eV) i analizatorom elektrona Phoibos MCD 150. Mjerenja ostalih praškastih uzoraka provedena su na XPS uređaju (PHI-TFA, Physical Electronics Inc., Chanhassen MN, SAD) opremljen Al-monokromatskim izvorom koji emitira fotone energije od 1486,6 eV.

Analizirano područje bilo je promjera 0,4 mm. Spektri visoke energetske rezolucije dobiveni su energijom analizatora koji radi na razlučivosti od 0,6 eV i prolaznoj energiji od 29 eV. Točnost energija vezanja bila je oko $\pm 0,3$ eV. Kvantifikacija sastava površine izvedena je iz XPS vršnih intenziteta, uzimajući u obzir faktore relativne osjetljivosti koje pruža proizvođač instrumenta.

3.3.4. UV–Vis difuzna refleksijska spektroskopija

UV–Vis difuzna refleksijska spektroskopija (engl. *UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy*, UV–Vis DRS) provedena je s ciljem određivanja širine energetskog procjepa pripremljenih praškastih uzoraka nanočestica TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozitnih materijala. UV–Vis DRS mjerenja provedena su na Shimadzu UV–Vis–NIR spektrofotometru (UV–3600) koji je opremljen s integrirajućom sferom za refleksiju (ISR-3100 *integrating sphere attachment*, 60 mm). Mjerenje je provedeno na sobnoj temperaturi, a kao referentni materijal korišten je barijev sulfat (BaSO₄). Kubelka–Munk funkcija korištena je za transformiranje izmjerenih spektara [268], [269]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})}{2R_{\infty}} \quad (13)$$

gdje je R_{∞} reflektancija beskonačno debelog uzorka, a $F(R_{\infty})$ predstavlja Kubelka-Munk funkciju.

Širina energije energetskog procjepa određuje se korištenjem Taucovog dijagrama kvadrata Kubelka–Munkove funkcije odnosno pomoću grafičke ovisnosti $[F(R)hv]^n$ o energiji fotona ($E = hv$). Vrijednost n iznosi $\frac{1}{2}$ za indirektni i 2 za direktni prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, ν je frekvencija, a h je Planckova konstanta. Frekvencija, (ν) definira se kao kvocijent brzine svjetlosti, (c) i valne duljine, (λ) [270]. Kao rezultat toga, E_g se procijenio iz dijagrama $[F(R)hv]^{1/2}$ u odnosu na energiju fotona.

3.3.5. Pretražna elektronska mikroskopija s energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom

Morfologija pripremljenih uzoraka GO, rGO, TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozita ispitana je pretražnim elektronskim mikroskopom na uređaju JEOL JEM–2100 pri naponu ubrzanja elektronskog snopa od 30 kV. Navedeni uređaj posjeduje JED 2300 EDS detektor pomoću kojeg je određena elementarna analiza uzoraka TiO₂@rGO nanokompozita.

3.3.6. Transmisijska elektronska mikroskopija

Morfologija pripremljenih nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita analizirana je transmisijskim elektronskim mikroskopom (engl. *transmission electron microscopy*, TEM) na uređaju JEOL JEM–2100. Pripremljeni praškasti uzorci analizirani su pri vakuumu $<2,5 \cdot 10^{-5}$ Pa i naponu od 200 kV. Mikrografije pripremljenih uzoraka analizirane su u programu ImageJ.

3.3.7. Dušikove adsorpcijsko–desorpcijske izoterme

Dušikove adsorpcijsko–desorpcijske izoterme pripremljenih praškastih uzoraka TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita, mase $\sim 0,5$ g snimljene su na uređaju Micromeritics 3Flex 3500 pri temperaturi od -196 °C. Za uklanjanje potencijalno adsorbiranih tvari uzorci su otplinjavani u vakuumu na 160 °C tijekom 4 h. Specifična površina (S_{BET}) pripremljenih uzoraka izračunata je pomoću Brunauer–Emmett–Teller (BET) modela unutar raspona relativnog tlaka $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,3$. Volumen pora (V_p) i distribucija veličine pora izračunate su iz izoterme desorpcije dušika korištenjem Barrett–Joyner–Halenda (BJH) modela.

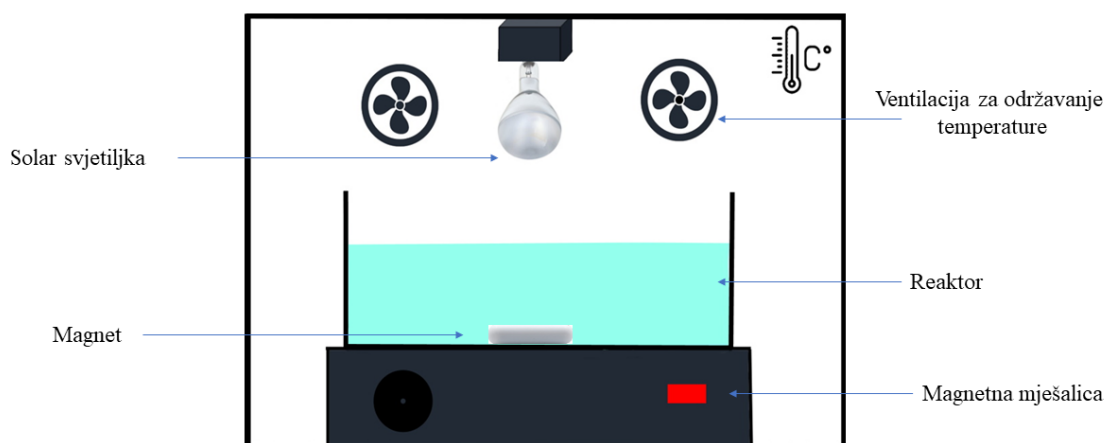
3.3.8. Fotoluminiscencija

Spektri fotoluminiscencije snimljeni su na Synergy H1 Hybrid Multi–mode Microplate Reader (BioTek) uređaju opremljenom sa ksenonskom svjetiljkom kao izvorom svjetlosti. Analizirani su praškasti uzorci GO, rGO, nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita u UV prozirnom držaču uzoraka s 96 mjesta. Korištena ekscitacija bila je na 300 nm, a emisija od 330 do 700 nm s korakom emisije od 1 nm.

3.4. Postupci praćenja adsorpcije, fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje bojila metilensko modrilo

Fotokatalitička aktivnost čistog TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita s različitim udjelima rGO u nanokompozitu ispitana je u kvarcnom reaktoru volumena 50 mL uz konstantno miješanje otopine pomoću magneta od 350 rpm^{-1} . Shematski prikaz fotokatalitičkog ispitnog sustava prikazan je na [slici 3.2](#). Kao modelna otopina (30 mL) zagađivala korišteno je bojilo metilensko modrilo. Prije ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti pripremljenih materijala ispitana je fotolitička aktivnost otopine metilenskog modrila. Fotolitičko testiranje provedeno je istim procesnim postupkom samo bez dodavanja pripremljenog fotokatalizatora u reaktor. Nadalje,

ispitivana je adsorpcijsko–desorpcijska ravnoteža, a testiranje je provedeno u mraku tijekom 15 min u ultrazvučnoj kupelji zbog homogenizacije katalizatora u otopini te tijekom 1 h miješajući na magnetskoj miješalici. Zatim je uključeno zračenje i sakupljani su uzorci (aliquoti) u vremenskim intervalima od 15 min tijekom 120 min osvjetljavanja. Alikvoti su centrifugirani pomoću centrifuge Minispin (Eppendorf) tijekom 10 min radi odvajanja katalizatora od otopine metilenskog bojila. Uzorci su stavljeni u kvarcnu kivetu UV/VIS spektrofotometra (PerkinElmer, Lambda 950 UV/VIS/NIR). Djelotvornost razgradnje bojila metilenskog modrila praćena je spektrofotometrijski pri 664 nm mjerenjem apsorbancije. Uzorci su snimani u valnom području od 200 do 750 nm. Temperatura reakcijskog sustava bila je $22 \pm 0,5$ °C, a održavana je pomoću ventilacije.



Slika 3.2. Shematski prikaz fotokatalitičkoga ispitnog sustava.

Za ispitivanje utjecaja koncentracije katalizatora korištene su sljedeće početne mase katalizatora odnosno 10, 15 i 30 mg u volumenu od 30 mL zagađivala metilenskog modrila. Ispitivane početne koncentracije metilenskog modrila bile su: 5, 10 i 15 mg·L⁻¹ također na volumen od 30 mL. Ispitivanja fotokatalitičke djelotvornosti razgradnje otopine metilenskog modrila provedena su uz tri paralelna testa. Na temelju dobivenih rezultata početna koncentracija metilenskog modrila od 10 mg·L⁻¹ i početna masa katalizatora od 15 mg korištene su za daljnje fotokatalitičke testove.

Fotokatalitička razgradnja otopine metilenskog modrila praćena je osvjetljavanjem UV svjetiljkom (Supratec 18W/73, Osram) sa specifičnim valnim duljinama u rasponu između 300 i 400 nm te osvjetljavanjem svjetiljkom sa zračenjem sličnim Sunčevom (Osram Ultra Vitalux 300W). Također je praćena fotokatalitička razgradnja pripremljenih materijala uz primjenu prirodnog Sunčevog zračenja, dana 30. srpnja 2021. godine u periodu od 11 do 14 h. Intenzitet

UV-A i UV-B zračenja određen je UV metrom (model YK-35UV). Specifikacije korištenih svjetiljki prikazane su u [tablici 3.2.](#)

Tablica 3.2. Specifikacije korištenih svjetiljki.

Izvor zračenja	Snaga, W	λ , nm	Udaljenost od reaktora, cm	Izmjereni UV-A i UV-B intenzitet, $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$
Ultraljubičasto zračenje	18	300–400	20	$1 \pm 0,10$
Zračenje slično Sunčevom	300	280–780	20	$5,3 \pm 0,30$
Prirodno Sunčevo zračenje [271]	$3,86 \cdot 10^{26}$	100–1,000,000	–	$6,5 \pm 0,40$

Utjecaj pH modelne otopine zagađivala odnosno metilenskog modrila uz prirodni pH od 6,67 ispitivan je pri različitim pH vrijednostima: 2, 5, 7, 9, i 12. Vrijednosti pH otopina podešene su s 0,1 M HCl i NaOH.

Kako bi se što bolje simulirali prirodni uvjeti analizirana je fotokatalitička razgradnja otopine metilenskog modrila u različitim vodenim medijima koji su prikupljeni iz rijeke, jezera i mora. Riječna voda prikupljena je na izvoru rijeke Soče u Sloveniji. Voda iz jezera prikupljena je na ledenjačkom jezeru Bled u Sloveniji, a morska voda skupljena je na slovenskoj obali Jadranskog mora u blizini grada Pirana. Također proučavana je razgradnja i u vodi iz slavine (Ljubljana, Slovenija). pH vrijednosti i vodljivosti proučavanih vodenih medija prikazani su u [tablici 3.3.](#)

Tablica 3.3. pH vrijednosti i vodljivosti vodenih medija.

Vodeni medij	pH	Vodljivost, $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
Ultračista voda	6,77	0,378
Morska voda	8,37	52 100
Jezerska voda	7,95	351,2
Riječna voda	7,92	275,8
Voda iz slavine	7,16	489,0

Stabilnost i fotokatalitička učinkovitost fotokatalizatora ispitana je pokusima ponovne uporabe razgradnje otopine metilenskog modrila iz ultračiste vode kroz tri ciklusa. Nakon svakog ciklusa fotokatalitičke upotrebe fotokatalizatori su sakupljeni centrifugiranjem, isprani apsolutnim etanolom i ultračistom vodom te osušeni u sušioniku pri 70 °C prije ponovne upotrebe.

Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje (η , %) pripremljenih fotokatalizatora izračunata je prema sljedećoj jednadžbi [90]:

$$\eta = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100 \% \quad (14)$$

gdje je A_0 je početna apsorbancija bojila, a A_t je apsorbancija bojila u vremenu t (min) tijekom fotokatalitičkog procesa.

Za istraživanje kinetike fotokatalitičke razgradnje bojila pomoću pripremljenih nanokompozita korišten je kinetički modeli pseudo prvog reda. Linearni oblik kinetičkog modela pseudo prvog reda opisan je sljedećom jednadžbom [90]:

$$-\ln \frac{A_t}{A_0} = k' \cdot t \quad (15)$$

gdje je k' (min^{-1}) konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje bojila, A_t je apsorbancija bojila nakon ozračivanja u vremenu, t (min) tijekom fotokatalitičkog procesa, a A_0 je početna apsorbancija bojila. Ako se jednadžba (15) prikaže grafički kao ovisnost $-\ln(A_t/A_0)$ o vremenu (t) iz nagiba pravca dobit će se konstanta brzine reakcije pseudo prvog reda.

4. REZULTATI I RASPRAVA

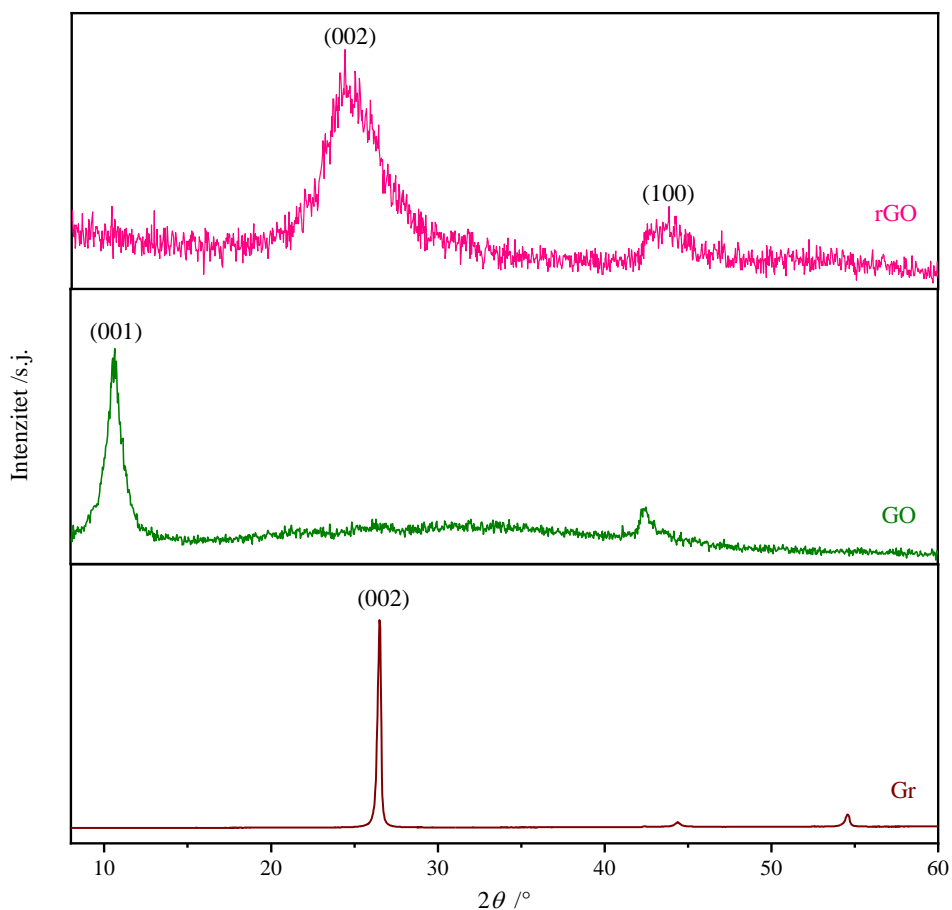
U poglavlju 4 su prikazani rezultati karakterizacije strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava uzoraka GO, rGO, TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozita s različitim udjelima rGO.

Predstavljeni su i rezultati praćenja fotokatalitičke razgradnje bojila metilenskog modrila pri različitim parametrima fotokatalitičkog procesa.

4.1. Karakterizacija sintetiziranoga grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida

Rendgenska difrakcija praha

Na [slici 4.1](#) prikazani su difrakcijski maksimumi za Gr, GO i rGO. Uzorak Gr pokazuje izraženi difrakcijski maksimum na $2\theta=26,93^\circ$ što prema JCPDS br. 75–1621 odgovara kristalnoj ravnini (002). Vrlo uzak difrakcijski maksimum ukazuje na visok stupanj kristalnosti s međuplošnim razmakom od 0,33 nm izračunatim pomoću Braggove jednadžbe. Difraktogram GO prikazuje dva difrakcijska maksimuma na $2\theta=10,61^\circ$ i $2\theta=42,45^\circ$. Difraktogram GO razlikuje se u odnosu na difraktogram grafita, što nam govori kako je struktura grafita uspješno modificirana postupkom oksidacije. Difrakcijski maksimum sa $2\theta=26,93^\circ$ (002) za Gr pomaknut je na $2\theta=10,61^\circ$ što je posljedica ugradnje kisikovih funkcionalnih skupina u strukturu, odnosno ekspanzije strukture grafita. Primjenom Braggove jednadžbe izračunat je međuplošni razmak za kristalnu ravninu (001) GO na $2\theta=10,61^\circ$ u vrijednosti od 0,83 nm. Izračunati međuplošni razmak je značajno veći u usporedbi s prirodnim grafitom, a razlog tome je prisutnost funkcionalnih skupina kisika [272]. Intenzivni difrakcijski maksimum na $2\theta=26,93^\circ$ koji je karakterističan za grafit potpuno je nestao u difraktogramu GO. Difrakcijski maksimum slabog intenziteta pojavljuje se na $2\theta=42,45^\circ$ što se pripisuje kristalnoj ravnini (100) sačaste heksagonalne strukture grafita. Iako je prisutan difrakcijski maksimum koji potvrđuje sačastu heksagonalnu strukturu, nestanak kristalne ravnine 002 ukazuje na gubitak kristalnosti, a posljedica tome je stvaranje defekata u strukturi GO [273]. Difraktogram rGO uzorka pokazuje široki difrakcijski maksimum na $2\theta=24,48^\circ$ što je posljedica redukcije GO uklanjajući površinske funkcionalne skupine kisika. Međuplošna udaljenost od 0,35 nm nešto je veća u pripremljenom rGO materijalu nego u grafitu gdje je iznosila 0,33 nm. Posljedica toga je prisutnost zaostalih površinskih funkcionalnih skupina kisika u rGO. Pik na $43,18^\circ$ odgovara pojasu neuređenih ugljikovih materijala.



Slika 4.1. Difraktogrami grafita (Gr), grafenova oksida (GO) i reduciranoga grafenova oksida (rGO).

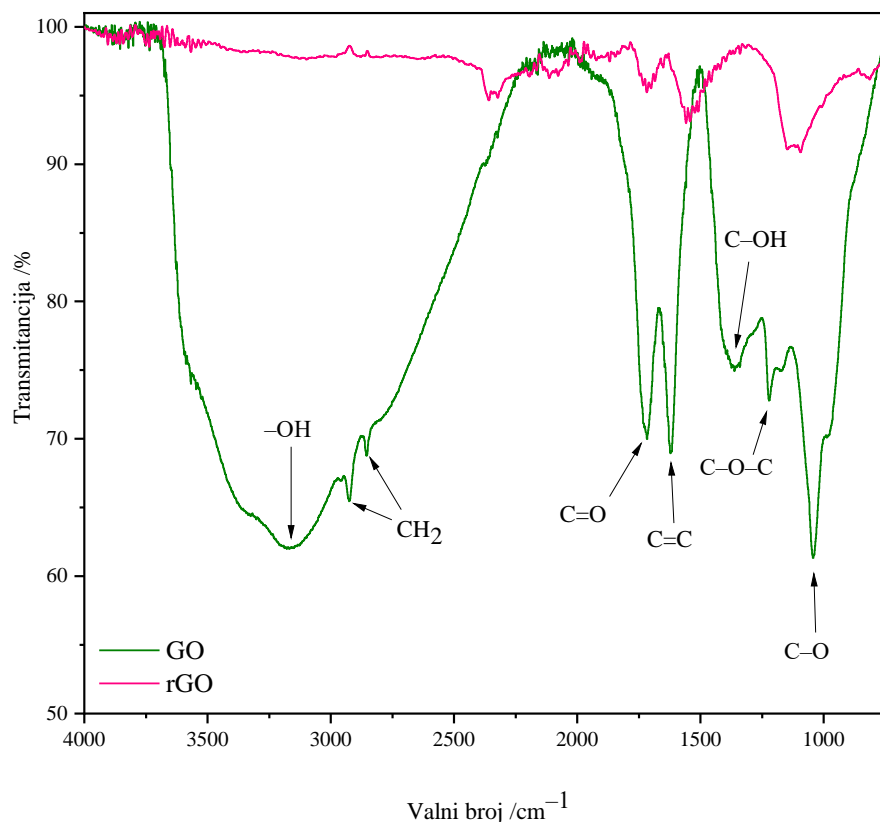
[Tablica 4.1.](#) prikazuje vrijednosti za položaje difrakcijskih maksimuma (2θ), punu širinu na pola maksimuma (FWHM), veličinu kristala ($D_{K(002)}$), međuplošnu udaljenost ($d_{(002)}$) i procjenu broja grafenskih listova u kristalu. Veličina kristalita grafita koji ima najnižu FWHM vrijednost znatno je veća od veličine kristalita GO i rGO. Veličina kristalita predstavlja približnu širinu kristala koja je povezana s međuplošnom udaljenošću i omogućuje izračunavanje broja grafenskih listova u kristalu. Izračunati broj listova za prirodni grafit u vrijednosti od $N=100,67$ mnogo je veći u odnosu za izračunati broj listova pripremljenog GO ($N=6,79$) i rGO ($N=5,11$). Izmjereni difrakcijski kutevi pripremljenih GO i rGO prikazani su u [tablici 4.1.](#) i odgovaraju literaturnim podacima [214].

Tablica 4.1. Podaci dobiveni iz difraktograma Gr, GO i rGO o položaju difrakcijskog maksimuma (2θ), punoj širini na pola maksimuma (FWHM), veličini kristalita ($D_{K(002)}$), međuplošnoj udaljenosti ($d_{(002)}$) i broju listova (N).

Uzorak	$2\theta, ^\circ$	FWHM	$D_{K(002)}, \text{nm}$	$d_{(002)}, \text{nm}$	N_{listova}
Gr	26,93	0,25699	33,22	0,33	100,67
GO	10,61	1,47808	5,64	0,83	6,79
rGO	24,87	4,74745	1,79	0,35	5,11

Vibracijska spektroskopija

FTIR spektroskopija je tehnika karakterizacije prisutnosti različitih funkcionalnih skupina u grafenovu oksidu uključujući funkcionalne skupine koje sadrže kisik. [Slika 4.2.](#) prikazuje snimljene FTIR spektre grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida, a [tablica 4.2.](#) prikazuje njihove valne brojeve apsorpcije i vrstu veze uključujući pripadajuće funkcionalne skupine. Široki vrh između 3500 cm^{-1} i 2500 cm^{-1} u FTIR spektru grafenova oksida posljedica je karboksilnog O–H rastezanja. Vrh apsorpcije na 3372 cm^{-1} odgovara rastezanju OH skupine karboksilne kiseline što je posljedica prisutnosti apsorbiranih molekula vode i alkoholnih skupina [90]. Vrhovi koji odgovaraju apsorpciji na 2925 cm^{-1} i 2857 cm^{-1} posljedica su asimetričnog i simetričnog CH_2 istežanja grafenova oksida [274]. Vrh na 1715 cm^{-1} pripisuje se rastezanju C=O karboksilne i karbonilne skupine. Apsorpcija na 1622 cm^{-1} se pripisuje sp^2 -hibridiziranim C=C rastežanjima iz neoksidirane grafitne strukture aromatskog prstena [275]. Deformacijska vibracija rastezanja C–OH hidroksilne skupine prikazana je na 1376 cm^{-1} [276]. Vibracija pri 1221 cm^{-1} pripisuje se istežanju C–O–C epoksidne skupine dok vibracije na 1039 cm^{-1} pripisuje se istežanju C–O (alkoksi skupina) veze u epoksidnoj skupini (C–O–C) [275], [277].



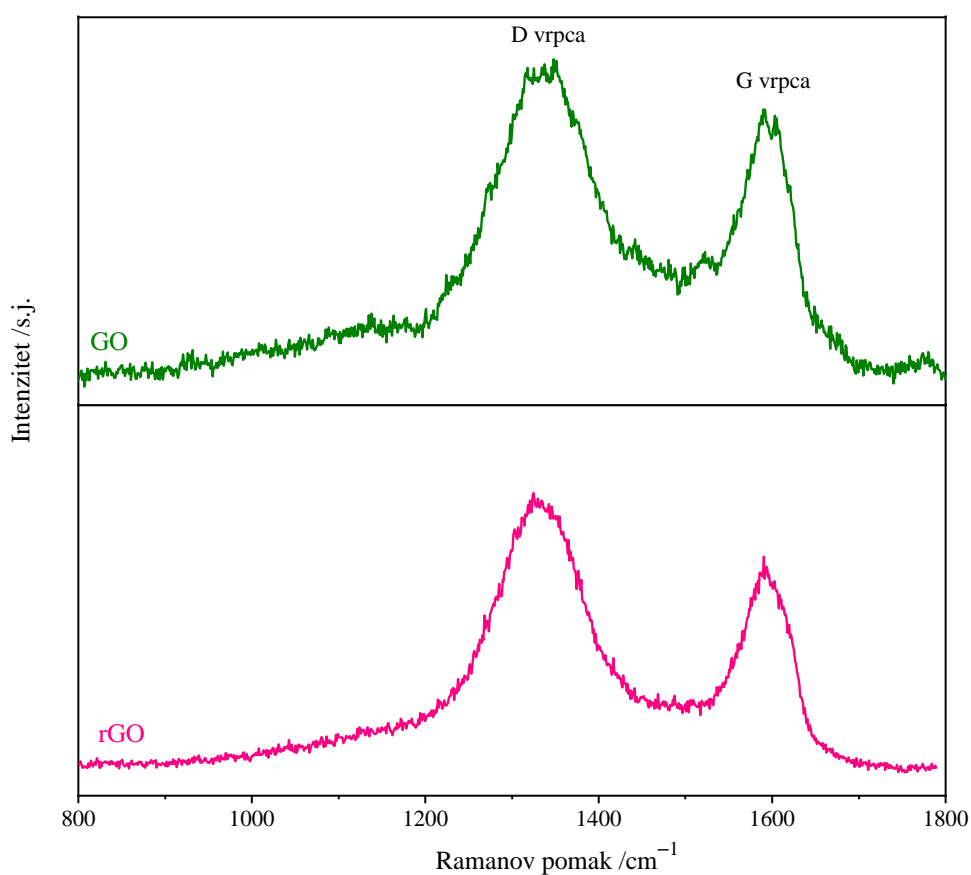
Slika 4.2. FTIR spektar pripravljenoga grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida.

Iz usporedbe spektara grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida prikazanih na [slici 4.2.](#) vidljivo je kako su intenziteti apsorpcijskih vrijednosti pripisanih kisikovim funkcionalnim skupinama značajno smanjeni ili su u potpunosti nestali. Dobiveni spektar reduciranoga grafenova oksida potvrdio je uspješnu hidrotermalno-toplinsku redukciju grafenova oksida.

Tablica 4. 2. Karakteristične apsorpcije za grafenov oksid i reducirani grafenov oksid s vrstom veze pripadajuće funkcionalne skupine.

Valni broj apsorpcije /cm ⁻¹		Vrsta veze	Funkcionalna skupina
GO	rGO		
3372	–	–OH	Hidroksilna
2857, 2925	–	CH ₂	Simetrična i asimetrična C–H
1715	1720	C=O	Karboksilna i karbonilna
1622	1560	C=C	Aromatski prsten
1376	–	C–OH	Hidroksilna
1221	–	C–O–C	Epoksidna
1039	1094	C–O	Alkoksi (epoksidna)

Ramanovom spektroskopijom analizirani su uzorci GO i rGO zbog utvrđivanja odnosa sp^2 i sp^3 hibridiziranog atoma ugljika u slojevima. [Slika 4.3.](#) prikazuje Ramanove spektre GO i rGO. Oba spektra prikazuju karakteristične D i G vrpce za grafenski materijal. D vrpca pripisuje se distorziji aromatske strukture grafenskog materijala te prisutnosti defekata u strukturi grafena. G vrpca pripisuje se vezi ugljikovih atoma s sp^2 hibridizacijom [278]. D i G vrpce u GO i rGO spektrima su vrlo široke što označava nisku kristalnost pripremljenih uzoraka. Ova činjenica potvrđena je također XRD analizom. Rezultat Ramanove analize GO uzorka potvrđuje uspješnu i učinkovitu oksidaciju. Uspoređujući Ramanove spektre GO i rGO vidljiv je pomak vrpce D i G prema nižim frekvencijama nakon redukcije GO (vidjeti [tablicu 4.3.](#)). Posljedica pomaka vrpce je u djelomičnom uklanjanju kisikovih funkcionalnih skupina iz rGO materijala.



Slika 4.3. Raman spektri GO i rGO.

Omjer intenziteta D i G vrpce (I_D/I_G) izračunat je pomoću integracije površina istih. Omjer I_D/I_G za GO iznosi 1,12, a rGO 1,23 kao što je prikazano u [tablici 4.3.](#) Veći omjer I_D/I_G za rGO u odnosu na GO ukazuje kako je u strukturi rGO prisutno više defekata vezanih za sp^3 ugljikove atome odnosno na smanjenje udjela sp^2 domena što je posljedica uklanjanja kisikovih

funkcionalnih skupina redukcijom GO. Redukcijom GO stvaraju se sitni listovi na rubovima strukture koji djeluju kao defekti odnosno dolazi do povećanja defekata u strukturi i time povećava intenzitet D vrpce [279]. Omjer između intenziteta također se koristio za određivanje veličine kristalita paralelnog s baznim ravninama (L_a). Izračunata vrijednost L_a za GO iznosi 34,4 nm odnosno 31,3 nm za rGO (vidjeti [tablicu 4.3.](#)). Viša vrijednost L_a ukazuje na povećani udio sp^2 domena u ugljičnoj strukturi.

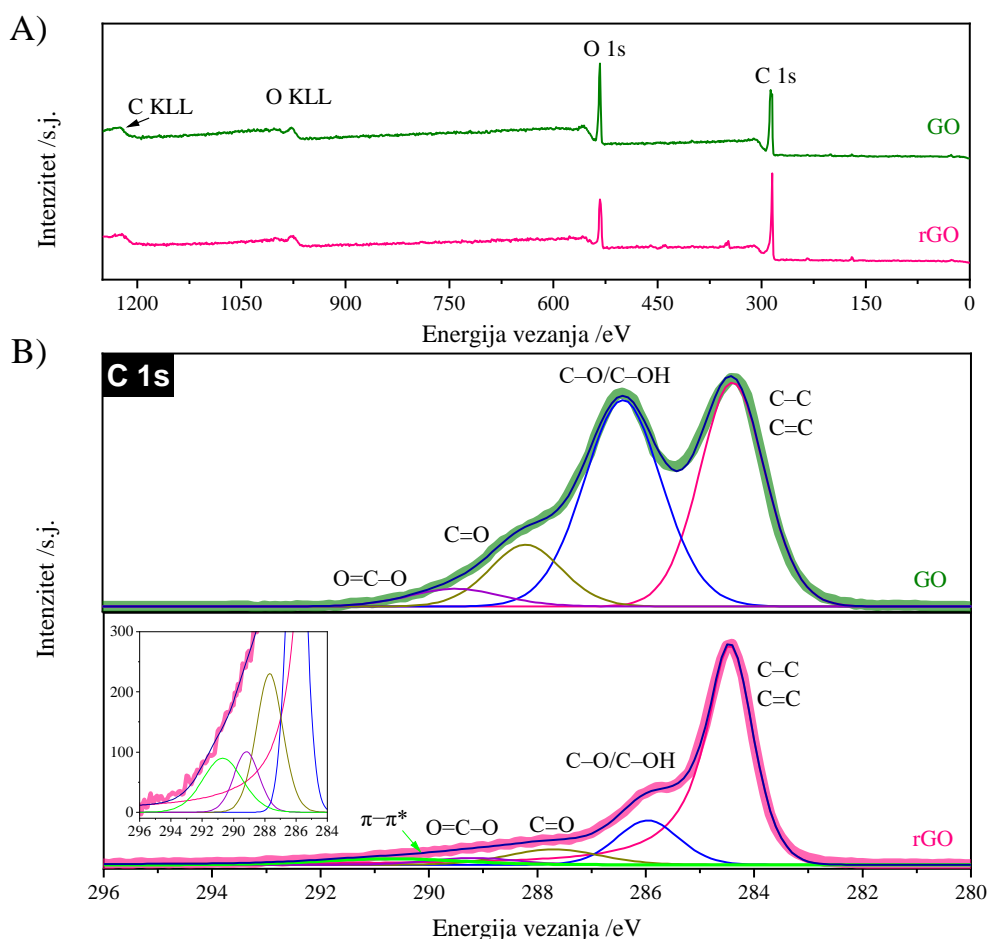
Tablica 4.3. Parametri dobiveni iz Ramanovih spektara GO i rGO.

Uzorak	D-vrpca, cm^{-1}	G-vrpca, cm^{-1}	I_D/I_G	L_a , nm
GO	1334,5	1596,0	1,12	34,4
rGO	1332,0	1593,5	1,23	31,3

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija

Rendgenskom fotoelektronskom spektroskopijom analizirani su pripremljeni GO i rGO zbog proučavanja kemijskog okruženja elemenata detektiranih na površini. Na [slici 4.4. A\)](#) prikazani su široki fotoemisijски spektri za pripremljeni GO i rGO. Iz širokog fotoemisijskog spektra GO uočavamo značajan udio kisika pri energiji vezanja od 533 eV dok je pri energiji vezanja od 287 eV vidljiv udio ugljika. Nakon provedene hidrotermalne redukcije GO uz toplinsku obradu uočavamo kako se udio kisika smanjio, dok je udio ugljika u porastu. Analiza spektara visoke rezolucije C 1s prikazanih na [slici 4.4. B\)](#), ponudila je detaljnije informacije o kemijskoj strukturi pripremljenih GO i rGO uzoraka. [Slika 4.4. B\)](#) prikazuje usporedbu C 1s spektara visoke rezolucije uzoraka GO i rGO. C 1s spektar GO pokazuje očekivani oblik za ovaj materijal s dva intenzivna vrha i repom na višim energijama vezanja. Spektar GO se dekonvoluirao u četiri komponente. Vrh na nižoj energiji vezanja (284,4 eV) odgovara strukturi međusobno povezanih atoma ugljika s kombinacijom sp^2 i sp^3 hibridizacije dobivenom iz oksidacije grafitnih slojeva [280]. Drugi vrh i rep povezani su s ugljikom vezanim za kisik u različitim funkcionalnim skupinama, s višim stupnjem oksidacije kako se energija vezanja povećava. Vrhovi komponenti sa središtem na energiji vezanja od 286,4 eV, 288,2 eV i 289,5 eV odgovaraju vezama C–O/C–OH, C=O i O–C=O [280]. S druge strane, potpuno drugačiji scenarij pojavio se nakon redukcije GO. Spektar rGO se dekonvoluirao u pet komponenti. rGO spektar u usporedbi s GO pokazuje intenzivan vrh na 284,4 eV s manjim ramenom izduženim prema višim vrijednostima energija vezanja. Glavni maksimum je povezan s neoksidiranim ugljikom, podešen je korištenjem asimetrične funkcije prema većem udjelu

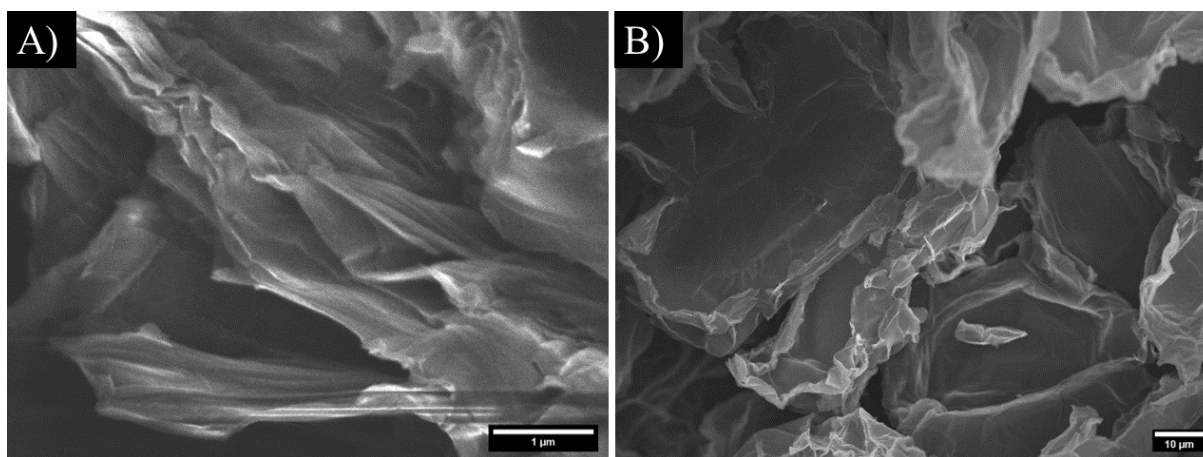
ugljika sp^2 nakon redukcije GO. Lijeva strana spektra uključuje doprinos različitih funkcionalnih skupina koje sadrže kisik sa središnjim vezanjem od 286 eV, 287.7 eV i 289.2 eV za C–O/C–OH, C=O i O–C=O, baš kao u GO, ali s primjetnim smanjenjem intenziteta, što ukazuje na učinkovitu deoksigenaciju GO nanolistića. Štoviše, dodatna komponenta na energiji vezanja od 291,1 eV pripisana je $\pi-\pi^*$ prijelazu [281]. Stoga, usporedbom XPS spektra prije i nakon redukcije vidljivo je kako su dekonvoluirani spektri smanjeni. Intenzitet komponenata pripisanih oksidiranom ugljiku znatno se smanjio, dok su komponente pripisane C–C/C=C porasle. Nadalje, atomski omjer C/O od 0,71 dobiven za GO snažno se povećao na 5,89 za rGO. XPS rezultati pokazali su da je gubitak atoma kisika iz kisikovih funkcionalnih skupina (C–O) glavni put koji je aktiviran toplinskom redukcijom GO.



Slika 4.4. A) Pregledni XPS spektri GO i rGO te B) C 1s spektri visoke rezolucije te dekonvoluirani vrhovi za GO i rGO.

Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajućom elektronskom mikroskopijom karakterizirane su površine pripremljenih uzoraka grafenova oksida i reduciranoga grafenova oksida kao što je prikazano na [slici 4.5. Slika 4.5. A](#)) prikazuje slojevitú strukturu grafenova oksida s naborima što je posljedica preklapanja listova. Površinska morfologija reduciranoga grafenova oksida ukazuje na snažno naboranu strukturu sitnih listova na površini. Posljedica takve morfologije pripisuje se hidrotermalnoj metodi uz toplinsku obradu pripreme reduciranoga grafenova oksida jer prilikom razgradnje kisikovih funkcionalnih skupina dolazi do uklanjanja atoma ugljika iz ravnine te se slojevi grafenova oksida cijepaju na sitne i nepravilne komadiće listića na rubovima kao što je vidljivo na [slici 4.5. B](#)) [185].

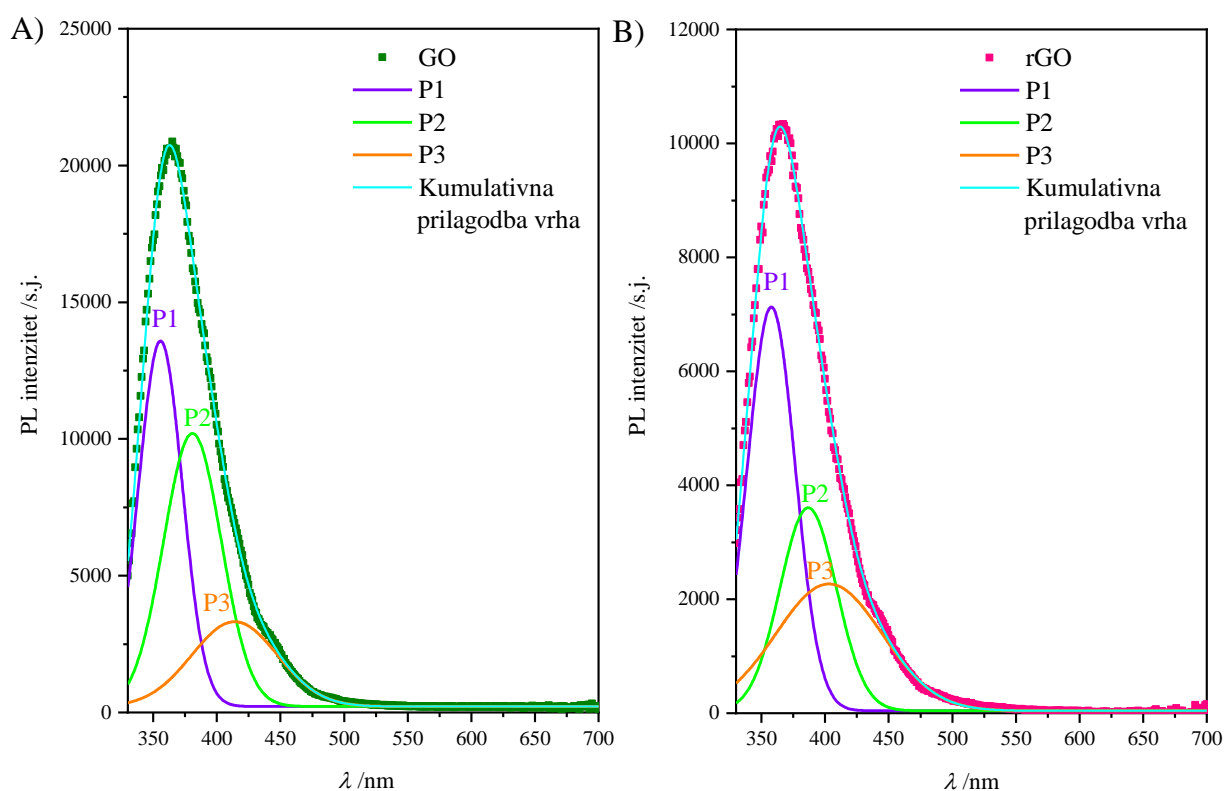


Slika 4.5. SEM mikrografije uzoraka A) grafenova oksida i B) reduciranoga grafenova oksida.

Fotoluminiscencija

Fotoluminiscencija je tehnika karakterizacije koja se koristi za proučavanje pobuđenog stanja materijala. Na [slici 4.6.](#) prikazani su spektri fotoluminiscencije GO i rGO sa emisijom od 330 nm. Pripremljeni uzorci GO i rGO pokazali su široke PL spektre u rasponu od 330 do 550 nm. Položaji maksimuma PL spektara GO i rGO vrlo su slični, ali relativni intenziteti ovih vrhova se značajno razlikuju. Zbog boljeg razumijevanja vrlo sličnih PL spektara, eksperimentalne krivulje GO i rGO dekonvoluirane su pomoću Gaussove funkcije u tri vrha označena s P1, P2 i P3 kao što je prikazano na [slici 4.6. A](#)) i [B](#)). Intenziteti vrhova P1 i P2 dominiraju u odnosu na mali intenzitet vrha P3 s maksimumom na 413,9 nm za pripremljeni GO (vidjeti [sliku 4.6. A](#)). Kod rGO uzorka, vrhovi P1 i P2 blago su pomaknuti na veće valne maksimume, dok P3 je pomaknut na manje valne maksimume u odnosu na GO (vidjeti [sliku 4.6. B](#)). Vidljivo je kako se dominantni vrhovi emisije (P1 i P2) javljaju u ultraljubičastom

(UV) području za GO i rGO [282]. Položaj i intenziteti dekonvoluiranih pikova fotoluminiscencijskih mjerenja prikazani su u [prilogu 1](#). Raman analiza potvrdila je kako pripremljeni GO i rGO uzorci sadrže grafitnu strukturu odnosno sp^2 veze kao i defekte odnosno sp^3 veze. Pojava PL emisije u GO pripisuje se elektronskim prijelazima s dna vodljive vrpce i lokaliziranih stanja unutar $\pi-\pi^*$ procjepa u valentnu vrpcu [283]. Široki pojas emisije P3 vrha u pripremljenom GO proizlazi iz širokog raspona pobude energija što se pripisuje optičkim prijelazima iz lokaliziranih stanja izazvanih defektima u strukturi GO [284]. Tijekom redukcije GO, broj kisikovih funkcionalnih skupina se smanjuje što posljedično utječe na strukturu rGO koji posjeduje veći udio sp^3 -hibridiziranog ugljika (defekti), a preostali atomi ugljika tvore sp^2 -hibridizirane klustere različitih veličina što je posljedično utjecalo na smanjenje intenziteta emisije rGO. Posljedica emisije rGO je radijacijska rekombinacija elektrona i šupljina na rubovima vrpce koje stvaraju sp^2 klusteri dok distorzija veze je odgovorna za fluorescenciju [282], [285]. Smanjeni PL intenzitet nam potvrđuje kako pripremljeni rGO posjeduje smanjenju stopu rekombinacije elektrona i šupljina.

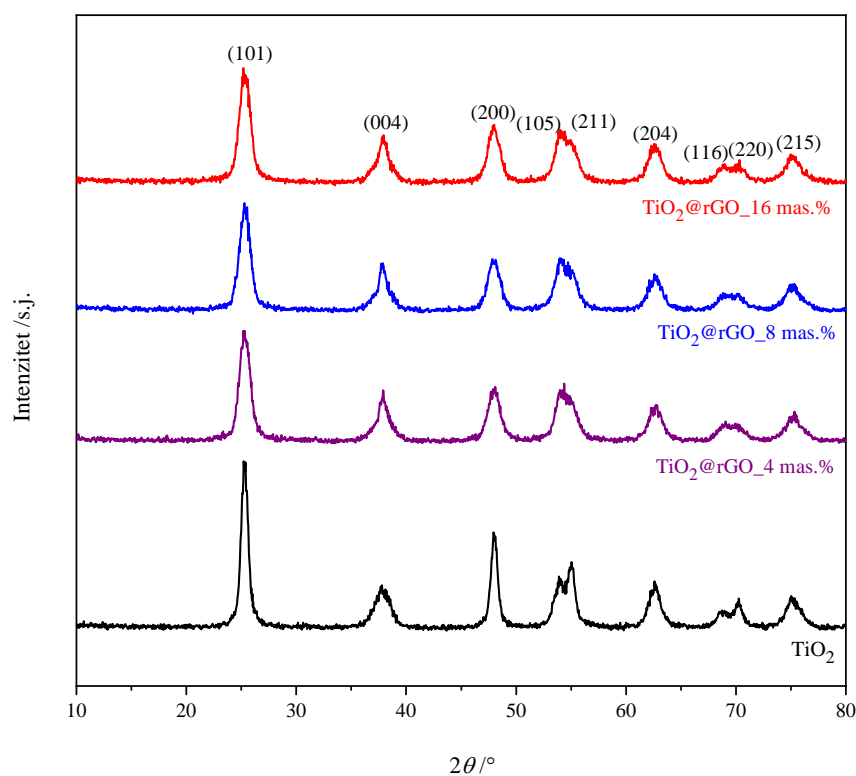


Slika 4.6. Spektar fotoluminiscencije GO i rGO te dekonvoluirani spektri fotoluminiscencije GO i rGO.

4.2. Karakterizacija sintetiziranih nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita

Rendgenska difrakcija praha

Fazni sastav pripremljenih nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita određen je rendgenskom difrakcijskom analizom prahova. Na [slici 4.7.](#) prikazani su difraktogrami čistog TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita s različitim masenim udjelom reduciranoga grafenova oksida. Difrakcijski maksimumi 2θ TiO_2 javljaju se na $25,30^\circ$; $37,83^\circ$; $48,02^\circ$; $53,90^\circ$; $55,05^\circ$; $62,61^\circ$; $68,72^\circ$; $70,27^\circ$ i $75,21^\circ$ što odgovara kristalnim ravninama (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220) i (215) anatas faze (JCPDS br. 21–1272). Dodatkom različite količine rGO uočavamo da su difrakcijski maksimumi anatas faze TiO_2 i dalje prisutni. Intenzitet difrakcijskog maksimuma ravnine (101) u $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitima je smanjen i postao je širi u odnosu na čisti TiO_2 . Posljedica tome je preklapanje difrakcijskog maksimuma ravnine (101) s difrakcijskim maksimumom ravnine (002) rGO. Također uočavamo da kristalne ravnine (105) i (211) te (116) i (220) odnosno njihovi difrakcijski maksimumi nisu jasno izraženi u odnosu na čisti TiO_2 . Međutim, nije uočena prisutnost drugih faza ni značajan pomak (vidjeti [sliku 4.7.](#)) difrakcijskih maksimuma s dodatkom različite količine rGO.



Slika 4.7. Difraktogrami uzoraka nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita.

Širina difrakcijskih maksimuma ukazuje na malu veličinu kristalita (vidjeti [sliku 4.7.](#)). Veličine kristalita izračunate su pomoću Scherrerove jednadžbe za difrakcijske maksimume četiri kristalnih ravnina (004), (200), (204) i (215), a dobiveni rezultati su prikazani u [prilogu 2.](#) Inače se veličina kristalita izračunava za difrakcijski maksimum s najjačim intenzitetom. Kako je u TiO₂@rGO nanokompozitnim difraktogramima došlo do preklapanja difrakcijskog maksimuma kristalne ravnine (101) TiO₂ s difrakcijskim maksimumom kristalne ravnine (002) rGO izračunate su veličine kristalita za četiri difrakcijska maksimuma kako bi se dobile što reprezentativnije vrijednosti veličine kristalita. Rezultati srednje vrijednosti veličine kristalita prikazani su u [tablici 4.4.](#) Izračunate srednje vrijednosti veličine kristalita čistog TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozita su ispod 8 nm. Srednja veličina kristalita čistog TiO₂ je veća u odnosu na srednju veličinu kristalita TiO₂@rGO nanokompozita. Promjena količine rGO u nanokompozitnim materijalima nije značajno utjecala na srednju veličinu kristalita TiO₂@rGO nanokompozita što odgovara literaturnim rezultatima [214], [286]. Međuplošni razmak za kristalne ravnine (004), (200), (204) i (215) izračunate su pomoću Braggove jednadžbe i prikazane u [prilogu 2.](#) Vidljivo je kako su izračunati međuplošni razmaci vrlo slični ili isti za pripravljene nanočestice TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozite što potvrđuju izračunate srednje vrijednosti međuplošnih razmaka za sve materijale koje iznose 0,17 nm (vidjeti [tablicu 4.4.](#)). Vidljivo je kako dodana količina rGO nije utjecala na međuplošne razmake u TiO₂@rGO nanokompozitima u odnosu na nanočestice TiO₂.

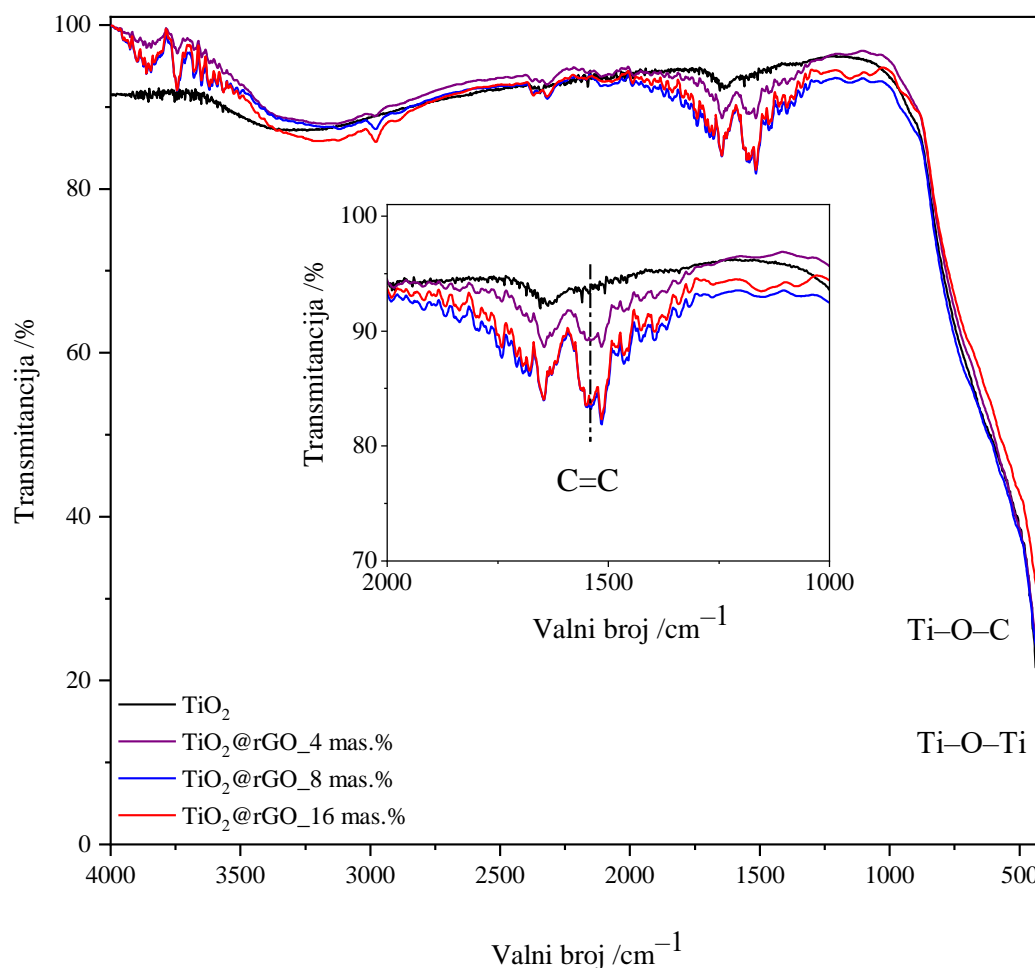
Tablica 4.4. Izračunate srednje veličine kristalita ($D_{K(srednje)}$) pomoću Scherrerove jednadžbe te međuplošne udaljenosti ($d_{(srednje)}$) izračunate pomoću Braggove jednadžbe za ravnine (004), (200), (204) i (215) pripremljenih nanočestica TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozita.

Uzorak	$D_{K(srednje)}$, nm	$d_{(srednje)}$, nm
TiO ₂	7,73	0,17
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	6,35	0,17
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	6,32	0,17
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	6,48	0,17

Vibracijska spektroskopija

FTIR spektri pripremljenih TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozita s različitim udjelima rGO prikazani su na [slici 4.8.](#) U usporedbi sa spektrom grafenova oksida mala količina kisikovih funkcionalnih skupina javlja se na površini pripremljenih TiO₂@rGO nanokompozita. Kod FTIR spektara pripremljenih TiO₂@rGO nanokompozita javlja se široki pojas vibracije u

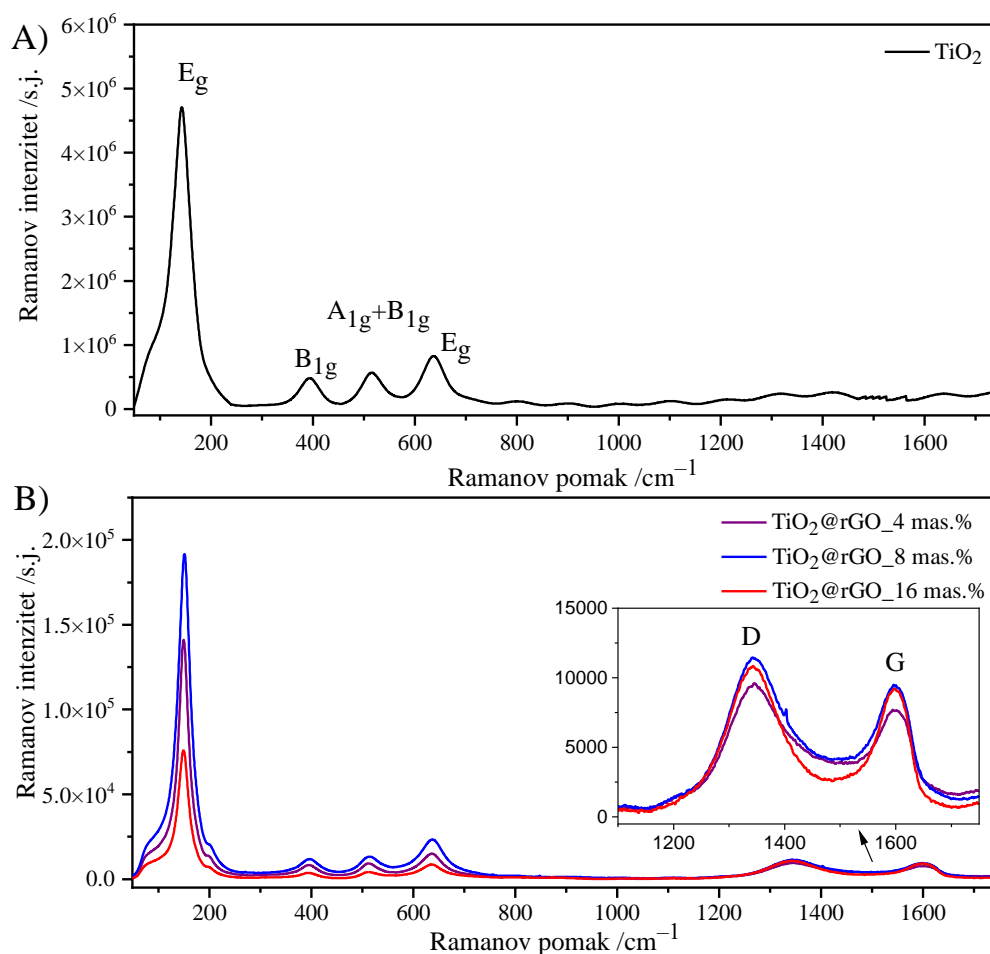
rasponu od 400 cm^{-1} do 900 cm^{-1} koja se pripisuje istežanju Ti–O–C veze dok za nanočestice TiO_2 apsorpcijski pojas odgovara Ti–O–Ti vibraciji [134], [254]. FTIR analizom pripremljenih nanokompozita identificirana je C=C veza, dok je prisutnost reduciranih kisikovih funkcionalnih skupina potvrđena XPS analizom (vidjeti [sliku 4.3.](#))



Slika 4.8. FTIR spektri pripremljenih TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita s različitim udjelima rGO.

Na [slici 4.9.](#) prikazani su Ramanovi spektri pripremljenih nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita s različitim količinama rGO. Raman uvećanje od $20\times$ za A) TiO_2 , C) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, E) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i G) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_16$ mas.% te njihove mjerne točke (plava boja) B), D), F) i H) prikazani su u [prilogu 3.](#) Ramanov spektar TiO_2 prikazuje četiri vrpce: signali na 143 cm^{-1} i $637,5\text{ cm}^{-1}$ odgovaraju E_g vrpce simetrične valentne vibracije Ti–O veze zatim signal na $394,5\text{ cm}^{-1}$ odgovara vrpce B_{1g} simetrične vibracije savijanja O–Ti–O, a signal na $516,5\text{ cm}^{-1}$ odgovara vrpce A_{1g} asimetrične vibracije Ti–O veze (vidjeti

[sliku 4.9 A](#)). Karakteristične vrpce pripisuju se anatas fazi TiO_2 [287]. Nisu primijećene vrpce koje odgovaraju fazi od rutila ili brukita što je u skladu s rezultatima rendgenske difrakcijske analize. Kao što [slika 4.9. B](#) pokazuje, četiri karakteristične vrpce za anatas fazu pojavljuju se u pripremljenim TiO_2 @rGO nanokompozitima. Međutim, uzorci TiO_2 @rGO nanokompozita pokazuju prilično smanjeni intenzitet i pomaknuti su na veće vrijednosti Ramanovog pomaka vrpce E_g na 143 cm^{-1} TiO_2 . Posljedica pomaka vrpce E_g sa 143 cm^{-1} na više Ramanove pomake pripisuje se stvaranju Ti–O–C veze na površini TiO_2 @rGO nanokompozita, dok se smanjenje intenziteta E_g vrpce pripisuje povećanju udjela reduciranoga grafenova oksida u nanokompozitnim materijalima odnosno većeg broja Ti–O–C veza [214]. Iako je intenzitet vrpce E_g znatno oslabljen u pripremljenim TiO_2 @rGO nanokompozitima, uočavamo prisutnost novih dviju vrpca D i G što potvrđuje prisutnost strukture reduciranoga grafenova oksida. Iz uvećane slike D i G vrpce uočavamo kako intenziteti vrpce rastu s porastom reduciranoga grafenova oksida. Također uočavamo razlike u položajima D i G vrpce u odnosu na GO (vidjeti [tablicu 4.3.](#)). Razlike u položajima D i G vrpce pripisuju se interakciji između nanočestica TiO_2 i rGO koje djeluju kao defekti na površinu rGO listova. Povećani omjer I_D/I_G u odnosu na GO (vidjeti [tablicu 4.3.](#)) sugerira uspješnu redukciju GO u rGO u pripremljenim TiO_2 @rGO nanokompozitima, ali i ukazuje na prisutnost strukturnih defekata odnosno smanjenog broja sp^2 domena nastalih tijekom hidrotermalne/solvotermalne sinteze. Omjer I_D/I_G je veći u pripremljenim TiO_2 @rGO nanokompozitima nego u pripremljenom GO što ukazuje na prisutnost veće količine defekata. Iz omjera I_D/I_G uočavamo da najmanji broj defekata ima pripremljeni TiO_2 @rGO_16 mas.%, dok TiO_2 @rGO_4 mas.% ima najveći broj defekata.



Slika 4.9. Ramanovi spektri uzoraka A) TiO₂ i B) TiO₂@rGO nanokompozita s različitim količinama reduciranoga grafenova oksida.

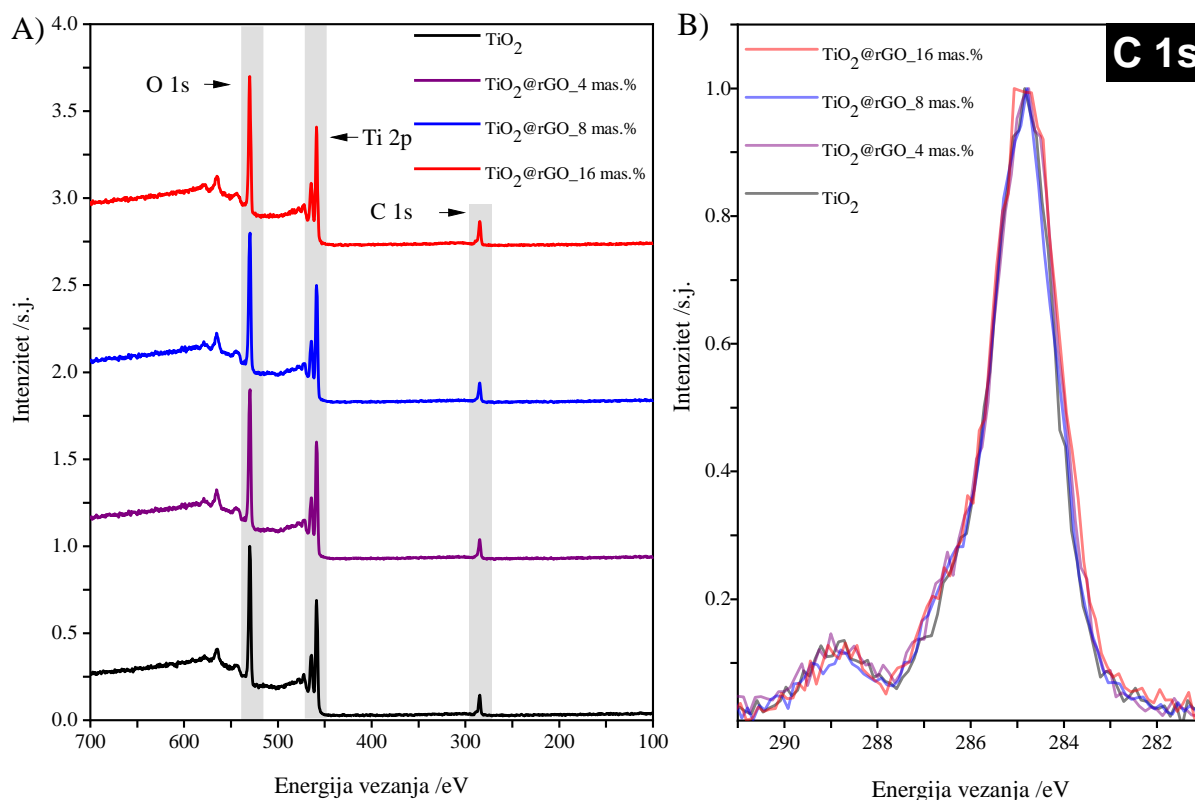
Izračunata L_a vrijednost za pripravljene TiO₂@rGO nanokompozite raste s većim udjelom reduciranoga grafenova oksida u pripremljenim nanokompozitima (vidjeti [tablicu 4.5.](#)). Pripremljeni TiO₂@rGO_16 mas.% nanokompozit sadrži najveći udio sp^2 domena u strukturi dok TiO₂@rGO_4 mas.% nanokompozit sadrži najmanji udio.

Tablica 4.5. Parametri dobiveni iz Ramanovih spektara TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozita.

Uzorak	D vrpca, cm^{-1}	G-vrpca, cm^{-1}	I_D/I_G	L_a , nm	E_g , cm^{-1}	B_{1g} , cm^{-1}	$B_{1g}+A_{1g}$, cm^{-1}	E_g , cm^{-1}
TiO ₂	—	—	—	—	143,0	394,5	516,5	637,5
TiO ₂ @rGO_4 mas.%	1345,5	1602,5	1,26	15,25	148,5	393,5	512,0	637,0
TiO ₂ @rGO_8 mas.%	1346,0	1603,0	1,23	15,62	151,0	397,5	514,0	638,0
TiO ₂ @rGO_16 mas.%	1343,0	1598,5	1,18	16,29	152,5	395,5	513,0	635,5

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija

Kemijska struktura i elementarni sastav je istražen za sve pripravljene uzorke TiO_2 i TiO_2 @rGO nanokompozita s različitim sadržajem rGO mjerenjem preglednih XPS spektara i spektara visoke rezolucije elemenata (C 1s, O 1s, Ti 2p) kao što je prikazano na [slikama 4.10.–4.12.](#) Iz podataka provedene analize (vidjeti [sliku 4.10 A](#)), vidljivo je kako se sadržaj ugljika povećava s dodatkom rGO, od 19,9 % u čistom TiO_2 (visok sadržaj ugljika povezan s korištenim prekursora $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_{12})_4$) do oko 24,5 % u TiO_2 @rGO_16 mas.% nanokompozitu. Nakon procesa toplinske obrade, svi fotokatalizatori sadrže ugljik. Prisutnost ugljika u uzorku TiO_2 nanočestica povezana je s uporabom 2-propanola za njegovu pripravu. Pripravljene TiO_2 @rGO nanokompoziti sadrže različite količine ugljika. Različita količina ugljika povezana je s dodanom količinom GO za sintezu TiO_2 @rGO nanokompozita, ali i uspješnošću redukcije GO tijekom hidrotermalne/solvotermalne sinteze nanokompozita [288]. Čak i nakon normalizacije spektra ugljika C 1s za uzorke koji sadrže Ti, nema značajne promjene u profilu krivulje (vidjeti [sliku 4.10 B](#)) što je potvrđeno i rezultatima atomske koncentracije elemenata prikazanih u [tablici 4.6.](#)

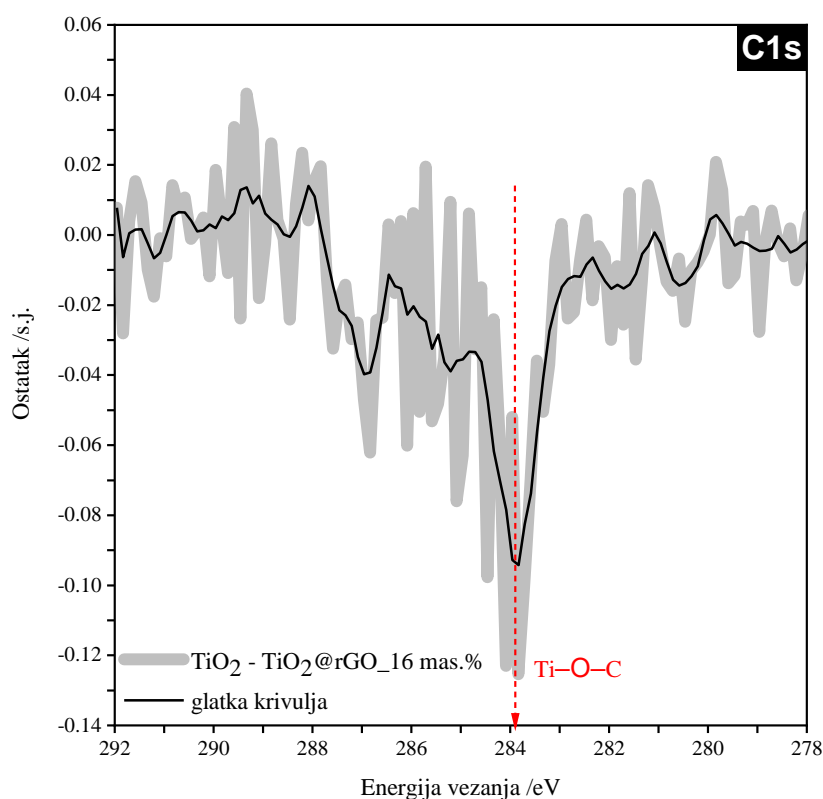


Slika 4.10. A) Pregledni XPS spektri i B) C1s spektri visoke rezolucije za uzorke koji sadrže Ti.

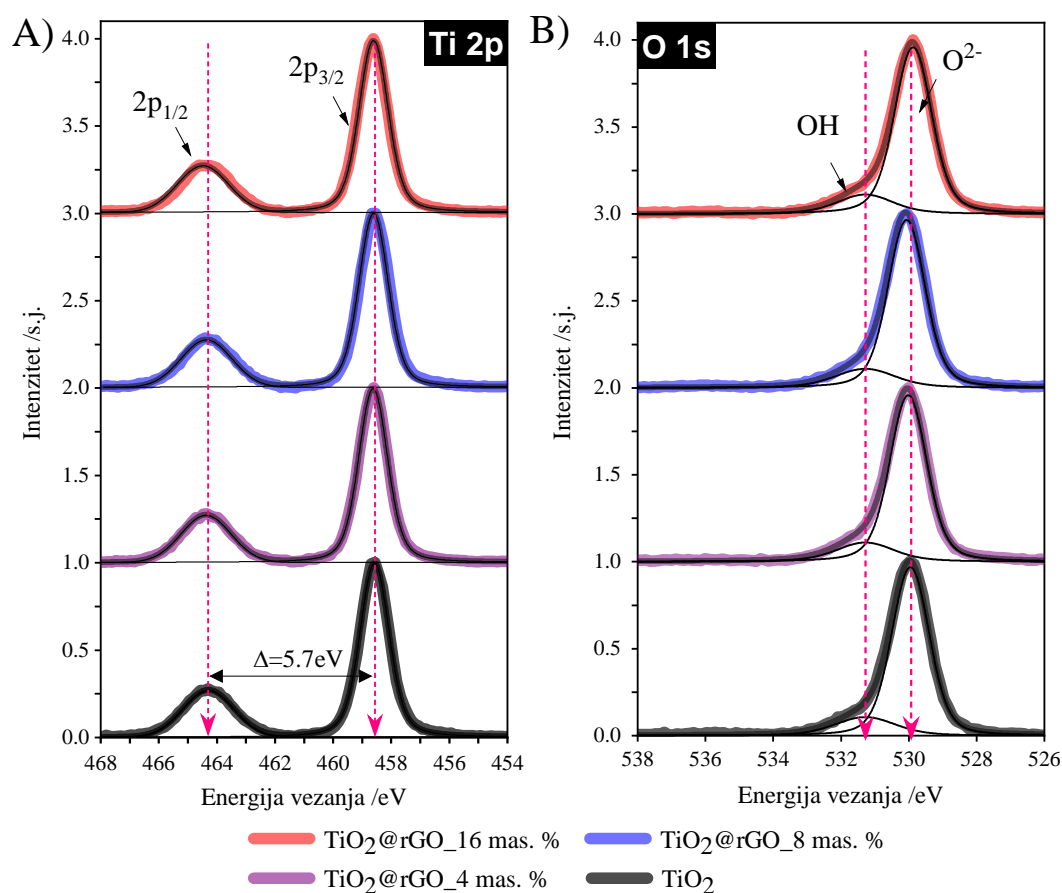
Tablica 4.6. Prikaz atomske koncentracije elemenata C, O i Ti te omjer O/Ti.

Uzorak	C (at.%) ± 0.3	O (at.%) ± 0.3	Ti (at.%) ± 0.3	Omjer O/Ti
TiO ₂	19,9	56,8	23,3	2,43
TiO ₂ @rGO_4 mas.%	20,9	55,3	23,8	2,32
TiO ₂ @rGO_8 mas.%	21,2	55,8	23,0	2,42
TiO ₂ @rGO_16 mas.%	24,3	53,7	22,0	2,44

Budući da kod ugljika (C 1s) dominira visok sadržaj povezan s korištenjem prekursora Ti(C₃H₅O₁₂)₄ i da se gotovo ne mijenja, njegova detaljna analiza se može izostaviti za sve uzorke koji sadrže Ti, ali ne i za uzorak rGO (vidjeti [sliku 4.3. B](#)). Međutim, ako uzmemo C 1s spektar čistog TiO₂ i uzorak nanokompozita s najvećim sadržajem rGO (TiO₂@rGO_16 mas.%) i zatim ih oduzmemo jedan od drugoga, mogli bismo utvrditi kako je negativna značajka na oko 283,9 eV (vidjeti [sliku 4.11.](#)) povezana sa stvaranjem Ti–O–C veze u nanokompozitu TiO₂@rGO_16 mas.% [289].

**Slika 4.11.** C 1s spektar visoke rezolucije dobiven postupkom oduzimanja čistog TiO₂ i TiO₂@rGO_16 mas.% nanokompozita.

Nakon normalizacije i pozadinskih korekcija, spektri visoke rezolucije pripremljenih uzoraka $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita dekonvoluirani su i uspoređeni sa čistim TiO_2 (vidjeti [sliku 4.12.](#)). Ti 2p spektri visoke rezolucije nanokompozita TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ (vidjeti [sliku 4.12. A\)](#) pokazali su dva simetrična vrha na 459,2 eV i 464,9 eV, što odgovara $\text{Ti } 2p_{3/2}$ odnosno $\text{Ti } 2p_{1/2}$. I vrijednosti energije vezanja i razdvajanja orbitala od 5,7 eV dobro su se složile s Ti(IV) u kemijskom okruženju TiO_2 [290]. U slučaju vrha Ti 2p nisu pronađene značajne promjene, budući da su svi važni parametri (FWHM razdvajanja, položaj i omjer površine vrha) odgovarali onima čistog uzorka TiO_2 . U prilog tome, [slika 4.12. B\)](#) prikazuje O 1s spektre TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozite s različitim udjelima rGO. Svi su imali vrlo sličan glavni maksimum na oko 530,0 eV pripisan kisiku vezanom na titanij (Ti-O ili O^{2-}) i mali vrh oko 531,3 eV koji se obično pripisuje hidroksilnim skupinama koje pokrivaju površinska prazna mjesta kisika u strukturi TiO_2 [291], [292]. Spektri visoke rezolucije Ti 2p i O 1s su vrlo slični za pripravljene $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozite što je potvrđeno njihovom površinom ispod pika (vidjeti [tablicu 4.7.](#)).



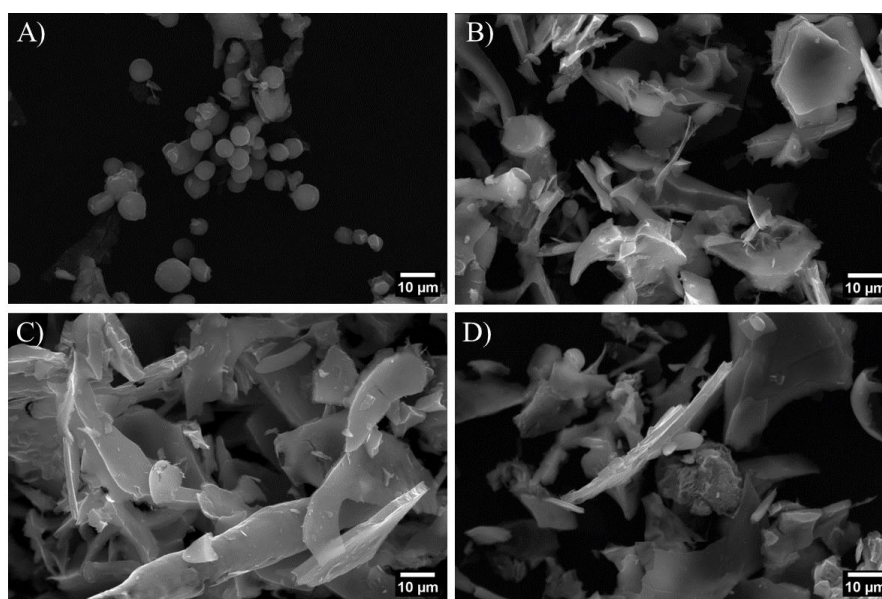
Slika 4.12. Dekonvolucija Ti 2p i O 1s XPS spektra uzoraka pripremljenih TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ s različitim sadržajem rGO.

Tablica 4.7. Dekonvoluirane površine za Ti 2p i O 1s vrhove.

Uzorak	Površina (Ti 2p _{3/2})	Površina (Ti 2p _{1/2})	Površina (O ²⁻)	Površina (OH)
TiO ₂	1,44	0,58	1,49	0,28
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	1,41	0,59	1,48	0,29
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	1,42	0,59	1,49	0,29
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	1,41	0,59	1,50	0,28

Pretražna elektronska mikroskopija detektorom X-zraka za elementnu analizu

SEM mikrografije uzoraka A) nanočestica TiO₂, B) TiO₂@rGO_4 mas.%, C) TiO₂@rGO_8 mas.% i D) TiO₂@rGO_16 mas.% nanokompozita prikazane su na [slici 4.13 A– D](#)). Na [slici 4.13 A](#)) vidljive su nanočestice TiO₂ karakterističnog sferičnog oblika s manjim brojem aglomerata nakon toplinske obrade. Ako usporedimo nanočestice TiO₂ i rGO s pripravljenim TiO₂@rGO nanokompozitima, može se primijetiti da TiO₂@rGO nanokompoziti pokazuju nepravilne oblike aglomerata (vidjeti [slike 4.13 B-D](#)). Formiranje aglomerata posljedica je sušenja uzoraka iako su pripravljeni uzorci liofilizirani prije postupka same toplinske obrade kako bi se izbjegla aglomeracija. U literaturi se navodi kako su aglomerati TiO₂ raspoređeni po listovima rGO posljedično zbog elektrostatskog privlačenja između monomernog titanil iona (TiO⁺) i negativno nabijene površine grafenova oksida tijekom sinteze TiO₂@rGO nanokompozita [293].



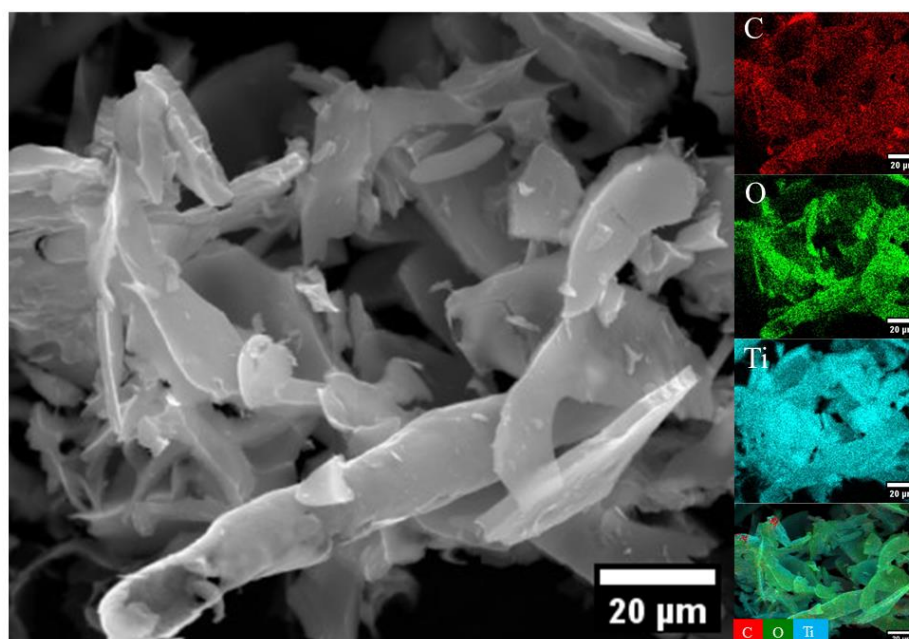
Slika 4.13. SEM mikrografija uzoraka A) nanočestica TiO₂ te nanokompozita: B) TiO₂@rGO_4 mas.%, C) TiO₂@rGO_8 mas.% i D) TiO₂@rGO_16 mas.%.

Energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS) određen je elementni sastav površine uzoraka $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita. Srednja vrijednost rezultata provedene EDS analize iz 5 mjerenja navedena je u [tablici 4.8](#). Prisutnost elemenata ugljika, kisika i titanija potvrđena je u svim $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitima. Vidljivo je kako udjeli ugljika, kisika i titanija variraju dodatkom različite količine rGO u uzorcima što je posljedica redukcije GO tijekom hidrotermalne/solvotermalne sinteze odnosno sadržaja različitih vrsta funkcionalnih skupina na svojoj površini [288].

Tablica 4.8. Maseni udjeli elemenata ugljika, kisika i titanija dobiveni EDS analizom.

Uzorak	mas. %		
	C	O	Ti
$\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas. %	18,45	32,90	48,65
$\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas. %	23,00	36,35	40,60
$\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas. %	21,72	31,65	46,65

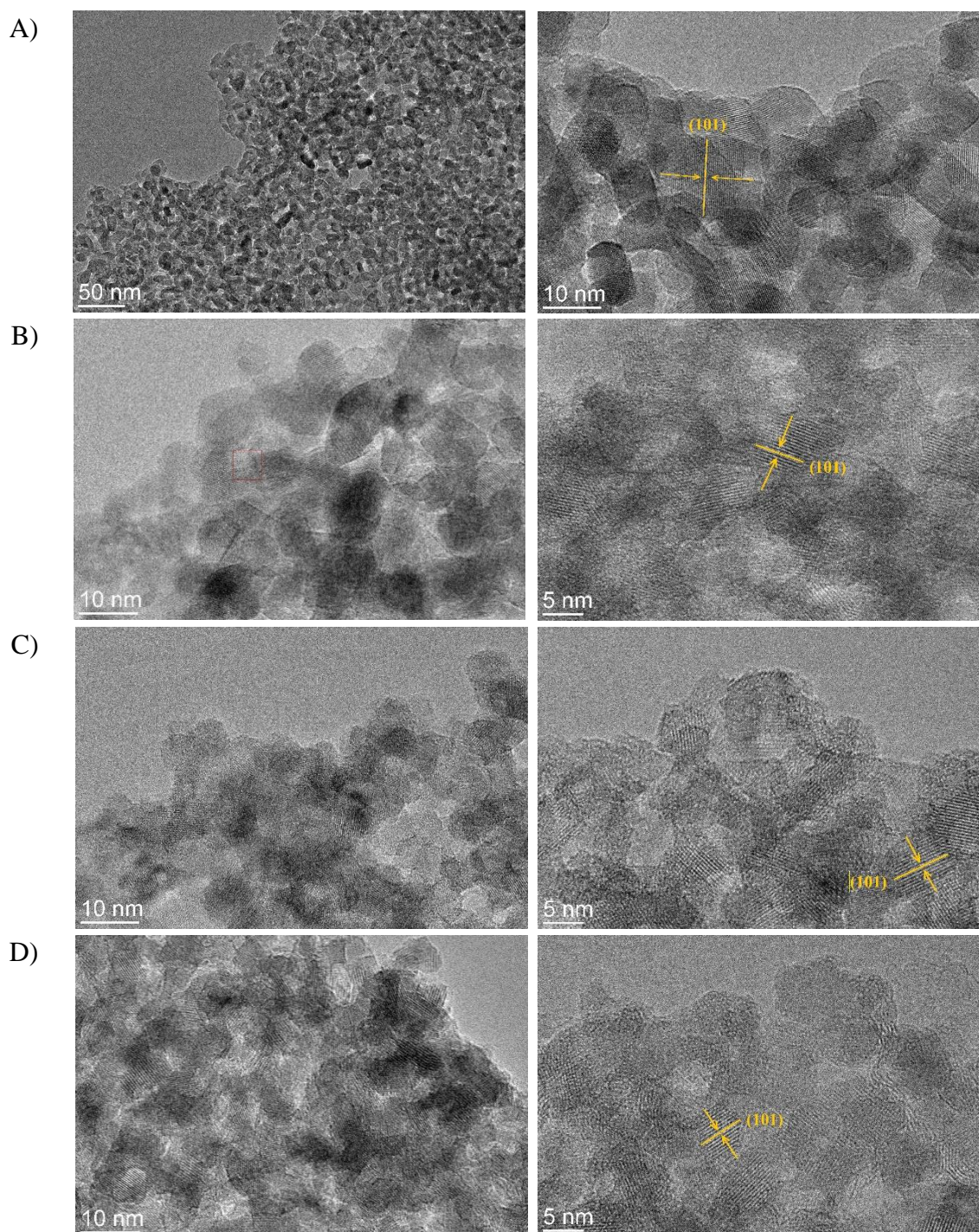
Energijski razlučujućom rendgenskom spektroskopijom (EDS) snimljen je elementni sastav površine uzorku $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas. %, a SEM/EDS mapiranjem raspodjela kemijskih elemenata po površini uzoraka $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas. %. Rezultati EDS mapiranja prikazani su na [slici 4.14](#). Vidljivo je da su svi elementi (ugljik, kisik i titanij) homogeno raspoređeni u $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas. % nanokompozitu.



Slika 4.14. EDS mapiranje površine uzorka $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas. %: analiza površine i raspodjela C, O i Ti po analiziranoj površini.

Transmisijska elektronska mikroskopija

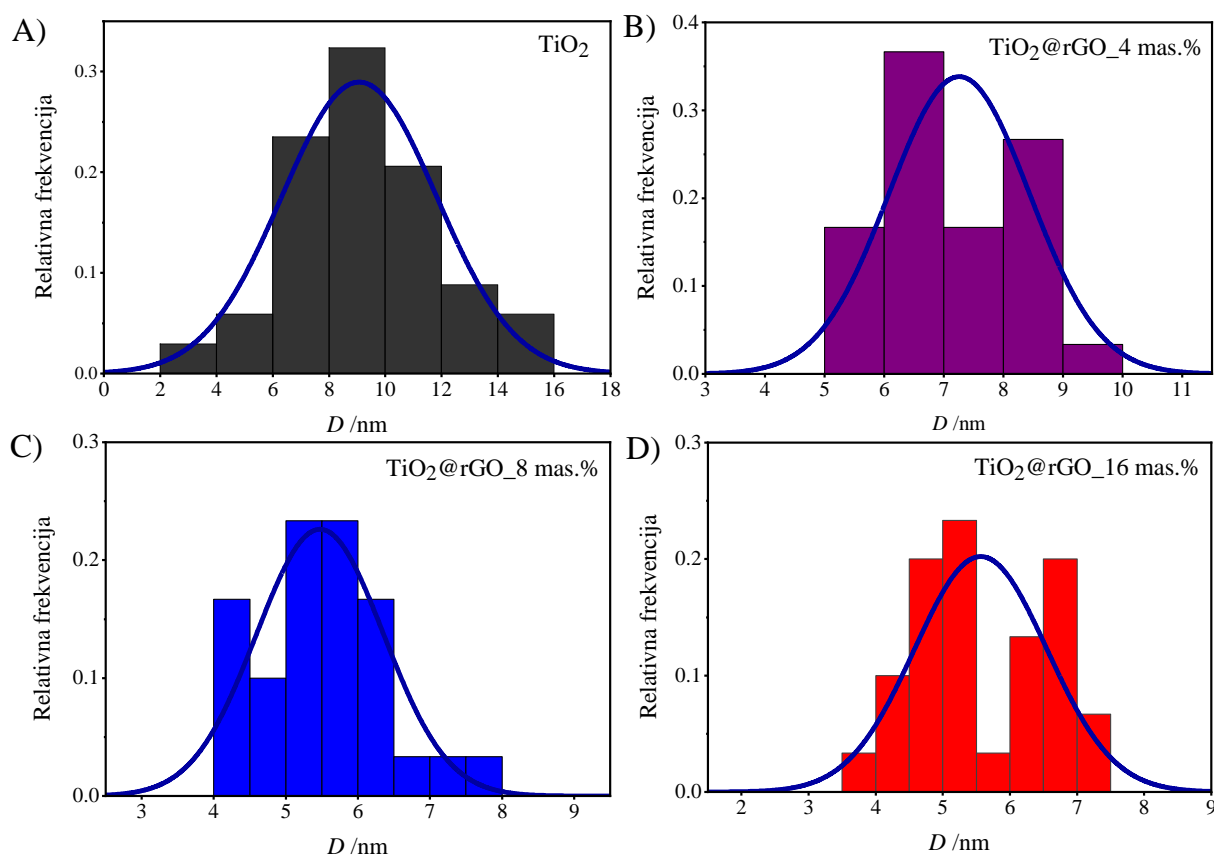
Morfologija i veličina čestica pripremljenih nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita određene su TEM-om. [Slika 4.15. A–D](#) prikazuje TEM mikrografije uzoraka nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita. TEM mikrografije pokazuju kako se svi pripremljeni uzorci sastoje od nanokristaliničnih aglomerata sferične morfologije. Iz mikrografija vidljivo je omotavanje nanočestica TiO_2 oko listića rGO. Analizom mikrografija uzoraka čestica vidljive su bijele i crne linije odnosno rese (engl. *fringes*). Pojava resa je posljedica valova koji difraktiraju s ravnina kristala, ali i međudjelovanja elektrona koji transmitiraju kroz kristal. Bijele rese karakteriziraju međuatomi prostor, dok crne rese karakteriziraju atome [294]. Prisutnost resa potvrđuje kristaliničnu prirodu pripremljenih nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita, a udaljenost između resa pripisuje se udaljenosti između ravnina kristala. Iz mikrografija pripremljenih uzoraka vidljivo je kako rese imaju istu orijentaciju unutar promatranih čestica. Proučavajući orijentaciju resa više čestica vidljiva je njihova nasumična orijentacija. Uočeno potvrđuje kako svaka čestica odgovara jednom kristalitu. Međuplošna udaljenost analizom mikrografija je $0,18 \pm 0,01$ nm što odgovara kristalnoj ravnini (101) anatas faze kristalne strukture TiO_2 . Određena međuplošna udaljenost za kristalnu ravninu (101) iz mikrografija pripremljenih uzoraka se blisko podudara s izračunatim srednjim vrijednostima međuplošnih udaljenosti pomoću Braggove jednadžbe kao što je prikazano u [tablici 4.4](#).



Slika 4.15. TEM mikrografije A) nanočestica TiO_2 te nanokompozita: B) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, C) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i D) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.%.

Prosječne vrijednosti veličine čestica izračunate su na temelju TEM mikrografija. Analizirano je 30 čestica te je određena njihova srednja vrijednost. Iz TEM mikrografija prikazanih na [slici 4.15.](#) vidljive su sferične nanočestice s određenom srednjom veličinom od 9,27; 7,44; 5,47 i 5,56 nm za TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.% nanokompozita. Dobivene vrijednosti vrlo su slične veličinama kristalita izračunatim pomoću

Scherrerove jednadžbe (vidjeti [tablicu 4.4.](#)). Iz izračunatih srednjih vrijednosti veličina čestica vidljivo je kako dodana količina reduciranoga grafenova oksida utječe na veličinu čestica. [Slika 4.16. A–D](#)) prikazuje raspodjelu veličina čestica pripremljenih uzoraka koje su određene iz TEM mikrografija pomoću ImageJ programa. Najšira raspodjela veličina čestica dobivena je kod uzorka TiO_2 , dok s dodatkom reduciranoga grafenova oksida u pripremljenim nanokompozitima ona se sužava. Najuža raspodjela dobivena je za pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% nanokompozit. Pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.% nanokompozit posjeduje malo širu raspodjelu veličina čestica u odnosu na pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% nanokompozit.

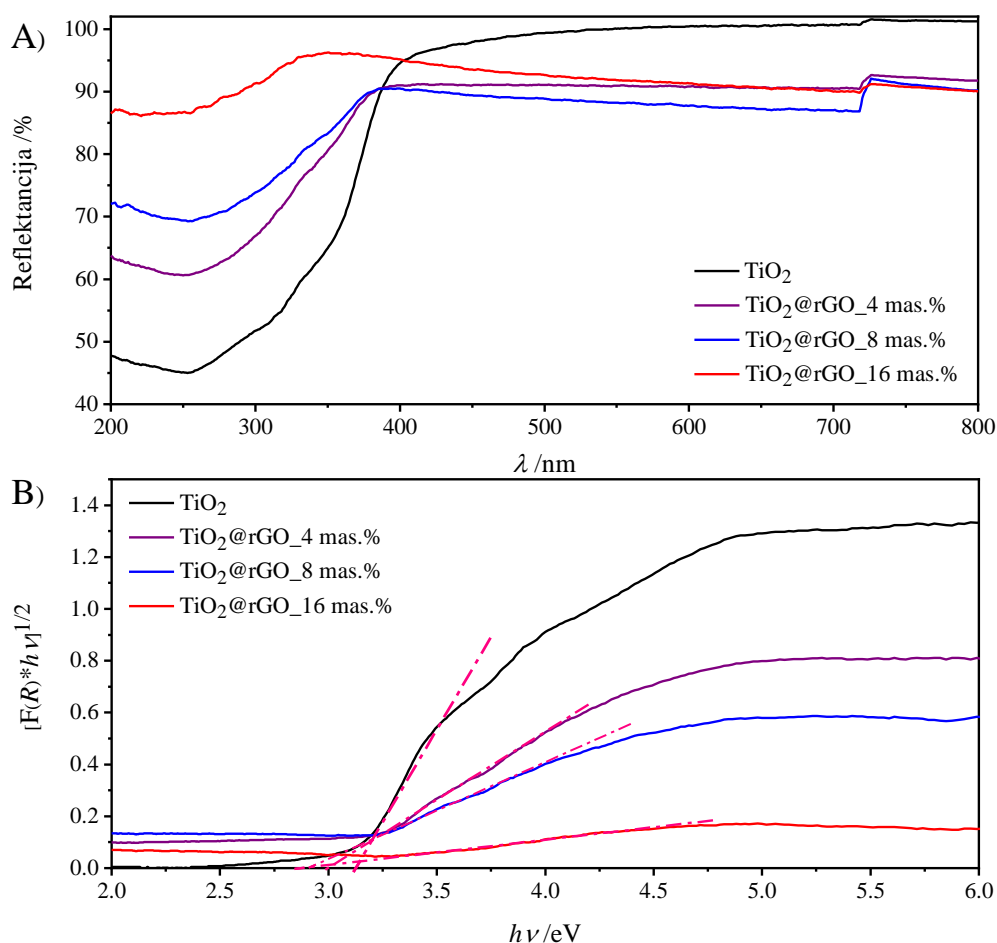


Slika 4.16. Raspodjele veličina čestica pripremljenih A) nanočestica TiO_2 te nanokompozita: B) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, C) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i D) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.%.

UV–Vis difuzna refleksijska spektroskopija

Na [slici 4.17. A](#)) prikazani su UV–Vis DRS spektri uzoraka nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita. Materijal TiO_2 pokazao je tipične karakteristike apsorpcije za TiO_2 fotokatalizator. Nanočestice TiO_2 su pokazale visoku apsorpciju u UV području dok apsorpcija u vidljivom području odnosno iznad 400 nm nije primijećena. Vidljiva je jaka apsorpcija oko 390 nm što je povezano s prijelazom elektrona iz valentne vrpce (O 2p) u vodljivu vrpću (Ti

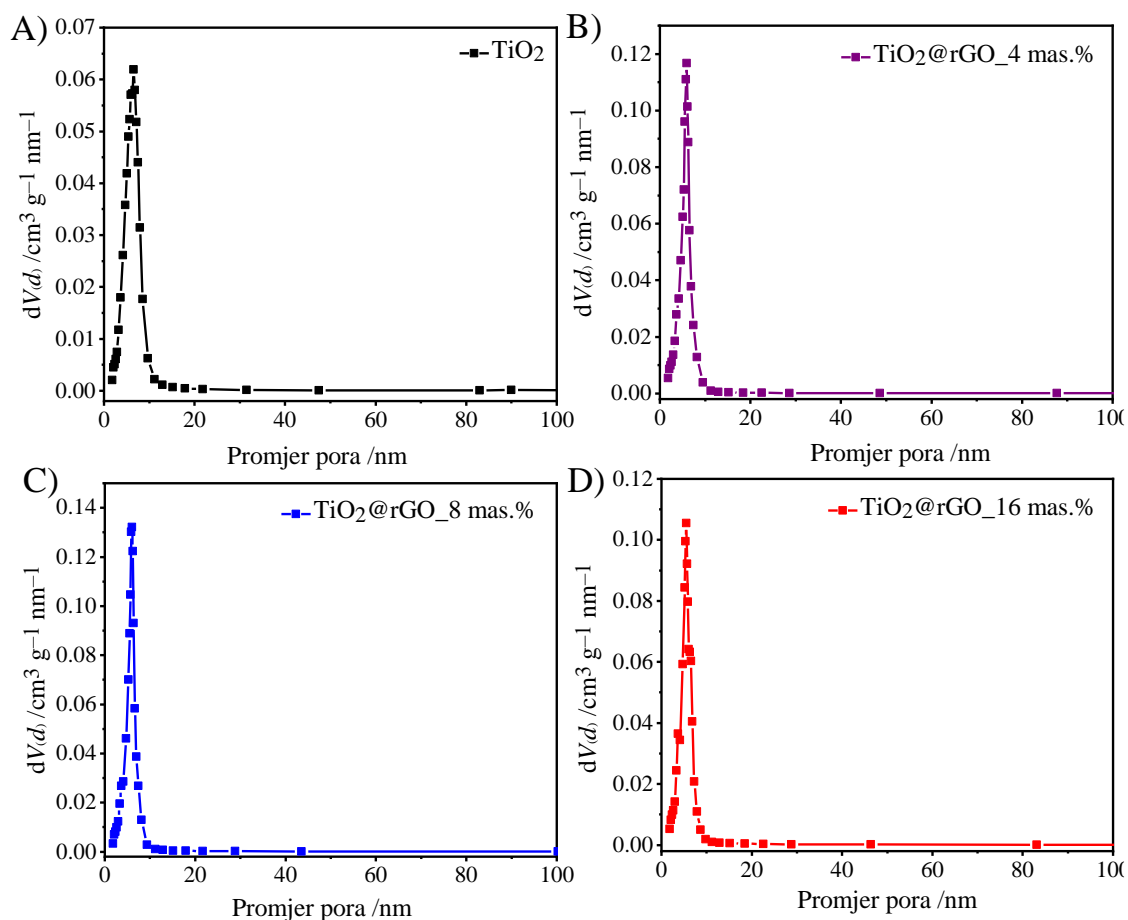
3d) [295]. Pripravljene TiO_2 @rGO nanokompozitni materijali s različitim udjelima reduciranoga grafenova oksida pokazuju drugačiju situaciju. Uočen je pomak za TiO_2 @rGO nanokompozitne materijale zbog stvaranja Ti–O–C veze tijekom hidrotermalne/solvotermalne metode sinteze što posljedično smanjuje vrijednosti energije energetskog procjepa pripremljenih TiO_2 @rGO nanokompozita u odnosu na nanočestice TiO_2 [296]. Određene vrijednosti energije energetskog procjepa pripremljenih materijala grafički su prikazane na [slici 4.17. B](#)). Vrijednosti energije energetskog procjepa za fotokatalizatore TiO_2 , TiO_2 @rGO_4 mas.%, TiO_2 @rGO_8 mas.% i TiO_2 @rGO_16 mas.% su 3,12; 3,00; 2,91 odnosno 2,89 eV (vidjeti [tablicu 4.9.](#)). Rezultati pokazuju utjecaj reduciranoga grafenova oksida na optička svojstva TiO_2 te povećanje količine reduciranoga grafenova oksida sužava energiju energetskog procjepa u pripremljenim TiO_2 @rGO nanokompozitima [214].



Slika 4.17. A) UV–Vis DRS spektri i B) Taucovi grafički prikazi za indirektni prijelaz elektrona pripremljenih uzoraka nanočestica TiO_2 i TiO_2 @rGO nanokompozita.

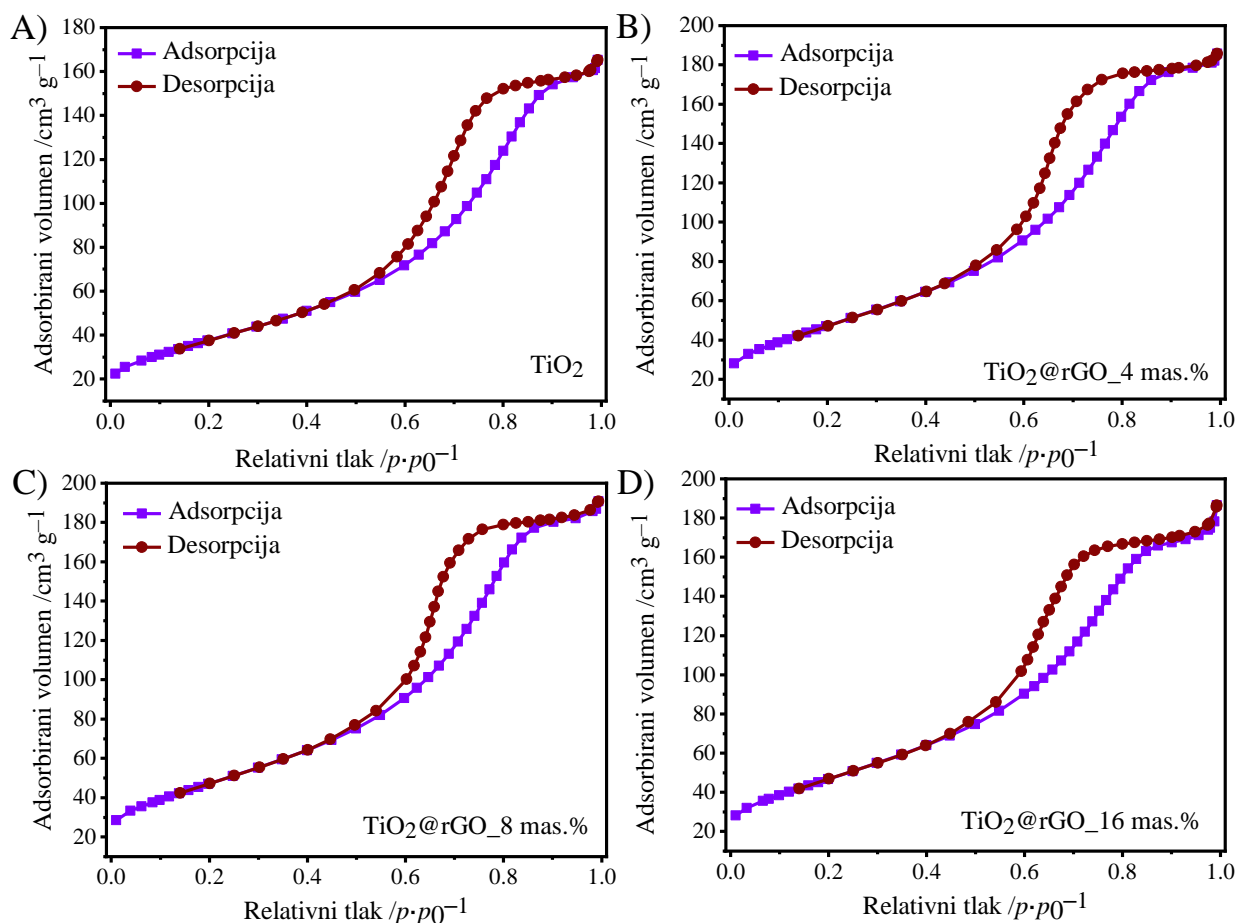
Dušikove adsorpcijsko–desorpcijske izoterme

Parametri poroznosti odnosno specifična površina (S_{BET}), ukupni volumen (V_{uk}) i veličina pora pripremljenih nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita prikazani su u [tablici 4.9](#). Specifična površina i ukupni volumen pora nanočestica TiO_2 su $134,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ odnosno $0,26 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Dodatkom reduciranoga grafenova oksida, specifična površina pripremljenih $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita je porasla što se pripisuje visokoj specifičnoj površini reduciranoga grafenova oksida [288]. Raspodjele veličine pora za pripremljene nanočestice TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita prikazane su na [slikama 4.18. A–D](#)). Distribucija veličine pora za sve pripremljene fotokatalizatore pokazuje oštar vrh što ukazuje na prisutnost relativno ujednačene i uske distribucije veličine pora u rasponu od 5,47 do 6,11 nm. Posljedično tome, manje nanočestice imaju veću specifičnu površinu, a veće nanočestice imaju manju specifičnu površinu [297]. Pripremljene nanočestice TiO_2 imaju najveću veličinu pora što za posljedicu ima najmanju specifičnu površinu. Pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompoziti imaju manju, ali vrlo sličnu veličinu pora te je specifična površina svih uzoraka pripremljenih $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita velika i kreće se između $168,1$ i $169,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Slične vrijednosti specifične površine pripremljenih $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita ukazuju kako dodana različita količina reduciranoga grafenova oksida nema značajan utjecaj na veliku promjenu specifične površine istih.



Slika 4.18. Raspodjela veličina pora uzoraka A) nanočestica TiO_2 te nanokompozita: B) $\text{TiO}_2@rGO_{4 \text{ mas.}\%}$, C) $\text{TiO}_2@rGO_{8 \text{ mas.}\%}$ i D) $\text{TiO}_2@rGO_{16 \text{ mas.}\%}$.

Utjecaj reduciranoga grafenova oksida na strukturalna svojstva $\text{TiO}_2@rGO$ nanokompozitnih fotokatalizatora također je proučavan pomoću adsorpcijsko–desorpcijskih izoterma prikazanih na [slici 4.19](#). Na temelju IUPAC klasifikacije, izoterme pripremljenih fotokatalizatora pokazale su karakteristične izoterme tipa IV s H_2 petljom histereze. Tip IV izoterme pripisuje se mezoporoznim materijalima [298]. Kod svih pripremljenih $\text{TiO}_2@rGO$ nanokompozitnih fotokatalizatora vrijednost adsorbiranog dušika (N_2) raste u odnosu na TiO_2 što je posljedica sadržaja i količine reduciranoga grafenova oksida u pripremljenim nanokompozitima (vidjeti [sliku 4.19. A–D](#)) [288].



Slika 4.19. Dušikove adsorpcijsko-desorpcijske izoterme za A) nanočestice TiO₂ te nanokompozite: B) TiO₂@rGO_4 mas.%, C) TiO₂@rGO_8 mas.% i D) TiO₂@rGO_16 mas.%.

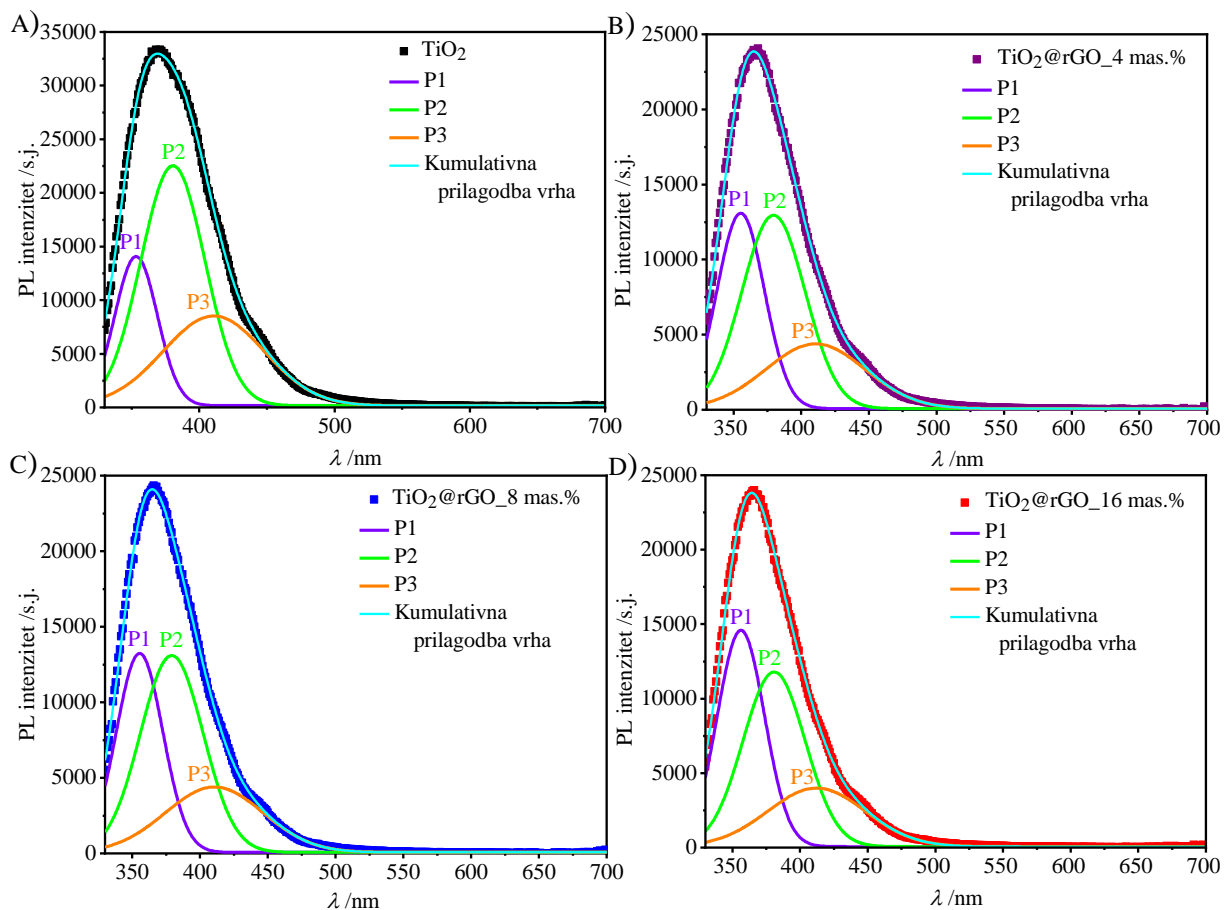
Tablica 4.9. Parametri poroznosti i energija zabranjenog procjepa ispitivanih uzoraka nanočestica TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozita.

Uzorak	S_{BET} , $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{uk} , $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	V_{p} , nm	E_{g} , eV
TiO ₂	$134,8 \pm 1,09$	0,26	6,11	3,12
TiO ₂ @rGO_4 mas.%	$169,1 \pm 1,55$	0,29	5,48	3,00
TiO ₂ @rGO_8 mas.%	$168,5 \pm 1,45$	0,30	5,61	2,91
TiO ₂ @rGO_16 mas.%	$168,1 \pm 1,24$	0,29	5,53	2,89

Fotoluminiscencija

Fotokatalitička aktivnost fotokatalizatora ovisi o učinkovitosti stvaranja parova elektron-šupljina i brzini rekombinacije. Kako bi se proučila rekombinacija fotogeneriranih parova elektron-šupljina, provedena su mjerenja fotoluminiscencije (PL). Analiza fotoluminiscencije fotokatalizatora pomoći će boljem razumijevanju učinkovitosti stvaranja i brzine rekombinacije

parova elektron-šupljina zahvaljujući intenzitetu PL emisije koju emitira fotopobuđeni materijal [277], [286]. Spektri fotoluminiscencije prikazanih TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita s različitim količinama reduciranoga grafenova oksida prikazani su na [slici 4.20. A–D](#). TiO_2 pokazuje P1 i P2 emisijske spektre u UV području što je u skladu s energijom zabranjenog procjepa TiO_2 . Emisija P3 nalazi se na 410,6 nm što se povezuje s prijelazom površinskih slobodnih mjesta kisika [285]. Eksitacije uključuju elektronske prijelaze iz Ti^{4+} d stanja u vodljivoj vrpici do akceptorskih razina povezanih s OH^- ili kisikom 2p stanja u valentnoj vrpici [299]. Iz PL spektara $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita je utvrđeno kako dodavanje reduciranoga grafenova oksida ne utječe značajno na promjenu valne duljine emisije (vidjeti [prilog 1](#)). Smanjenje PL intenziteta nakon dodavanja rGO se povezuje s uklanjanjem kisika i nedostatkom Ti^{3+} iona u $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitima prilikom stvaranja Ti–O–C veze kroz istodobno oksidacijsko-redukcijske reakcije tijekom pripreme nanokompozita. Vidljivo je kako prisutnost rGO utječe na intenzitet PL spektra u odnosu na nanočestice TiO_2 što se pripisuje svojstvima prijenosa elektrona rGO zbog stvaranja d- π elektronskog sprezanja između elektronskih razina TiO_2 i rGO u nanokompozitu [300]. Pobuđeni elektroni iz valentne vrpce prelaze u vodljivu vrpcu TiO_2 te se brzo prenose na rGO [213]. Izravni prijenos pobuđenih elektrona od vodljivog pojasa TiO_2 do rGO energetski je povoljniji jer brzi prijenos elektrona s TiO_2 na rGO uspješno inhibira brzinu rekombinacije parova elektron-šupljina TiO_2 u nanokompozitima posljedično poboljšavajući međufazni prijenos naboja samog $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita [226]. Uočeno je kako različite količine rGO nisu značajno utjecale na intenzitet emisije pripremljenih $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita (vidjeti [prilog 1](#)). U literaturi, pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompoziti često su imali visoku emisiju PL u vidljivom području koje su se smanjivale s povećanjem sadržaja rGO. Međutim, pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitni uzorci imali su zanemariv PL spektar u vidljivom području. Odsutnost emisijskih spektara u plavom i zelenom području ukazuje na manje grešaka u rešetki i manju napetost u kristalnoj rešetki. Smanjenje PL intenziteta spektra potvrdilo je kako je dodavanje rGO stvorilo Ti–O–C veze koje su smanjile rekombinaciju u TiO_2 neposrednim prijenosom elektrona s TiO_2 na rGO.

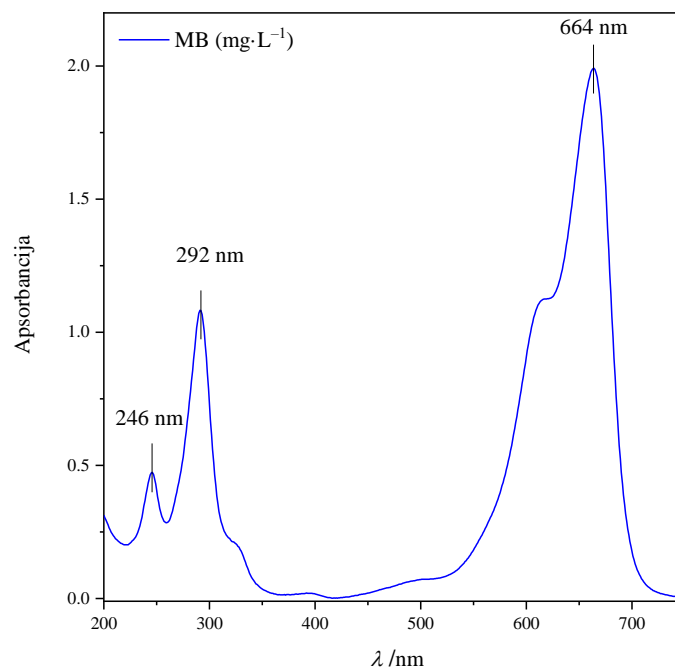


Slika 4.20. Spektri fotoluminiscencije te dekonvoluirani spektri fotoluminiscencije pripravljenih uzoraka A) nanočestica TiO_2 te nanokompozita: B) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4 \text{ mas.}\%$, C) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8 \text{ mas.}\%$ i D) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16} \text{ mas.}\%$.

4.3. Fotokatalitička razgradnja bojila metilensko modrilo

4.3.1. Razgradnja metilenskog modrila pomoću simuliranog Sunčevog zračenja

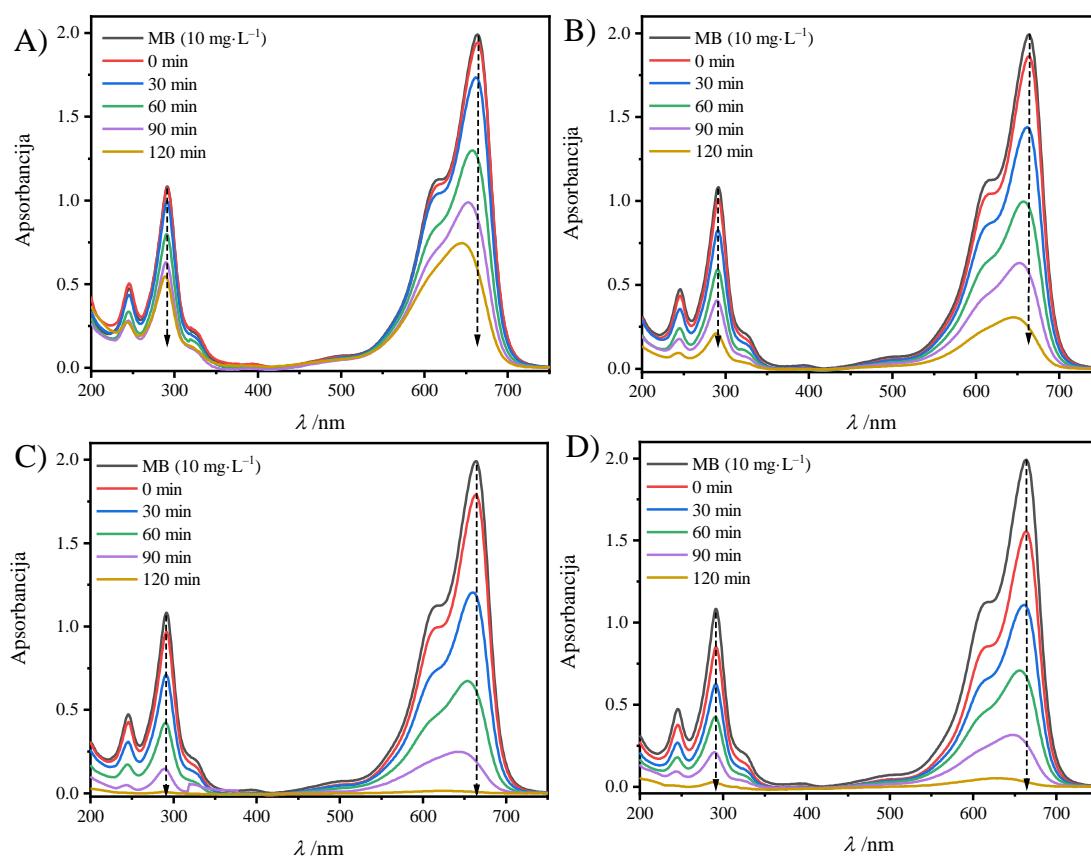
Na [slici 4.21.](#) prikazan je UV-Vis spektar otopine metilenskog modrila koncentracije $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ s tri karakteristična apsorpcijska maksimuma. Apsorpcijski vrhovi javljaju se na 664, 292 i 246 nm, a pripisuju se aoksokromnoj skupini odnosno dimetilamino skupini, benzenskom prstenu i N, S-supstituiranoj heterocikličkoj strukturi odnosno kromofornoj skupini molekule metilensko modrilo [301].



Slika 4.21. UV–Vis spektar otopine metilenskog modrila koncentracije $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

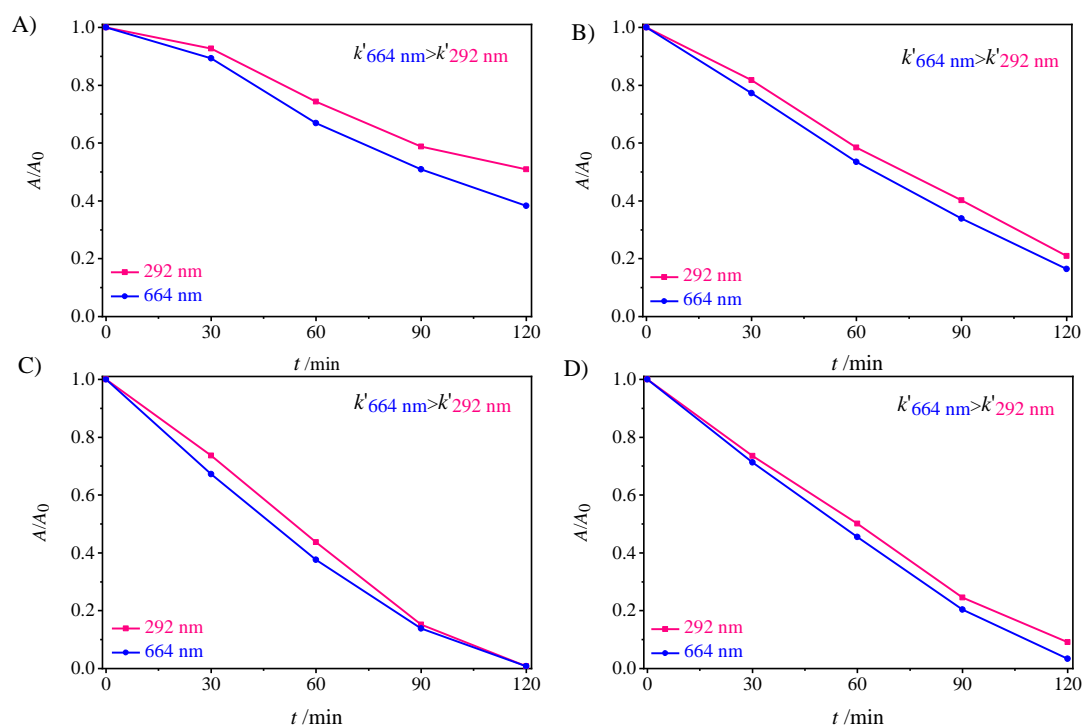
Fotokatalitička razgradnja metilenskog modrila praćena je spektrofotometrijski snimanjem UV–Vis spektara. Na [slici 4.22. A](#)) prikazani su spektri fotokatalitičke razgradnje uz korištenje TiO_2 fotokatalizatora dok je na slikama [4.22. B\), C\) i D\)](#) prikazana razgradnja metilenskog modrila uz korištenje nanokompozita $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% odnosno $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.%. Tijekom osvjetljavanja simuliranim Sunčevim zračenjem svi vrhovi apsorbancije se smanjuju što upućuje na razgradnju strukture bojila metilenskog modrila odnosno uklanjanje aromatskih struktura i auzokromnih skupina [301]. Na temelju prikazanih UV–Vis spektara fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila kao što je prikazano na [slici 4.22.](#) praćena je djelotvornost razgradnje metilenskog modrila pomoću dva karakteristična vrha koja se javljaju na 292 i 664 nm. Vrhovi na 246 i 292 nm karakteristični su za razgradnju aromatskih prstena, dok je vrh na 664 nm je karakterističan za uklanjanje boje odnosno obezbojenja metilenskog modrila. Na temelju dobivenih rezultata vidljivo je uklanjanje aromatske strukture i obezbojenje metilenskog modrila pomoću pripremljenih fotokatalizatora. UV–Vis spektar metilenskog modrila ima dva glavna vrha, jedan na 664 nm zbog supstitucije $>\text{N}(\text{CH}_3)_2$ skupina na heteroaromatski prsten koji je odgovoran za boju metilenskog modrila i drugi na 292 nm povezan je s lokaliziranim vrpčama nezasićenog heteroaromatskog sustava. Tijekom razgradnje metilenskog modrila uz primjenu simuliranog Sunčevog zračenja može se uočiti hipsokromni pomak (engl. *blue shift*) tj. pomak glavnog apsorpcijskog vrha od 664 nm prema manjim valnim dužinama, tj. na 645 nm za TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, zatim na 628 nm za $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i na 632 nm za $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$

mas.% [302]. Hipsokromni pomak pripisuje se stvaranju N-deetiliranih intermedijera [303]. Intenzitet vrha na 664 nm je značajno smanjen za sve pripravljene fotokatalizatore nakon 120 min reakcijskih uvjeta. Potpuno je nestao kod upotrebe $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% nanokompozita što se može objasniti činjenicom da nije došlo samo do deetilacije odnosno obezbojenja otopine već i do uklanjanja aromatske strukture metilenskog modrila. Intenzitet vrha na 292 nm također je značajno smanjen te je također pokazao manji hipsokromni pomak na 288 nm za nanočestice TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.% nanokompozit te na 287 nm za $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.% nanokompozite. Hipsokromni pomak vrha na 292 nm potvrdio je uklanjanje aromatske strukture uz obezbojenje metilenskog modrila [303], [304]. Proučavajući uklanjanje aromatske strukture i obezbojenje metilenskog modrila zaključujem kako pripravljene fotokatalizatori uspješno razgrađuju metilensko modrilo iz vodenog medija.



Slika 4.22. UV–Vis spektri razgradnje bojila metilenskog modrila u vremenskom periodu od 0, 30, 60, 90 i 120 min kod reakcijskih uvjeta: ρ (metilensko modrilo)=10 mg·L⁻¹, V (otopine)=30 mL, m (fotokatalizatora)=15 mg, $T=22 \pm 0,5$ °C, simulirano Sunčevo zračenje, uz primjenu fotokatalizatora A) TiO_2 , B) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, C) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i D) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.%.

Tijekom razgradnje otopine metilenskog modrila s nanočesticama TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.% nanokompozita može se uočiti značajni postotak uklanjanja obojenja, a postotak mineralizacije je sporiji u odnosu na obezbojenje otopine metilenskog modrila. Najveći pad relativne apsorbancije bojila metilensko modrilo postignut je upotrebom $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% nanokompozita, vidjeti [sliku 4.23](#). Konstante brzine razgradnje pseudo prvog reda i promjene relativne apsorbancije metilenskog modrila vrha na 664 nm bile su 1,27 (TiO_2); 1,18 ($\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%); 1,06 ($\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.%) i 1,14 ($\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.%) puta brže u odnosu na konstante brzine razgradnje pseudo prvog reda i promjene relativne apsorbancije metilenskog modrila vrha na 292 nm, vidjeti [tablicu 4.10](#). Na temelju dobivenih rezultata učinkovitosti razgradnje metilenskog modrila iz vodenog medija za oba karakteristična vrha na 292 i 664 nm upotrebom pripremljenih fotokatalizatora pod simuliranim Sunčevim zračenjem zaključeno je kako će se učinkovitost uklanjanja metilenskog modrila pratiti za $\lambda_{\text{max}}=664$ nm.



Slika 4.23. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila (aromatske strukture pri 292 nm i obezbojenja pri 664 nm) u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom A) TiO_2 , B) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, C) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i D) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje.

Tablica 4.10. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za koncentraciju katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$, γ (metilensko modrilo)= $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i svjetiljku koja simulira Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – [Prilog 4 A\) i B\)](#)).

Uzorak	η_{292} (nakon 120 min), %	k'_{292} (nakon 90 min), $\times 10^{-3}$, min^{-1}	R^2	η_{664} (nakon 120 min), %	k'_{664} (nakon 90 min), $\times 10^{-3}$, min^{-1}	R^2
TiO ₂	49,14	6,06	0,95818	61,71	7,73	0,97021
TiO ₂ @rGO_4 mas.%	79,05	10,23	0,98376	83,35	12,05	0,98486
TiO ₂ @rGO_8 mas.%	99,19	20,55	0,92958	99,20	21,69	0,95805
TiO ₂ @rGO_16 mas.%	90,83	15,30	0,96026	96,60	17,42	0,95955

4.3.2. Utjecaj koncentracije fotokatalizatora

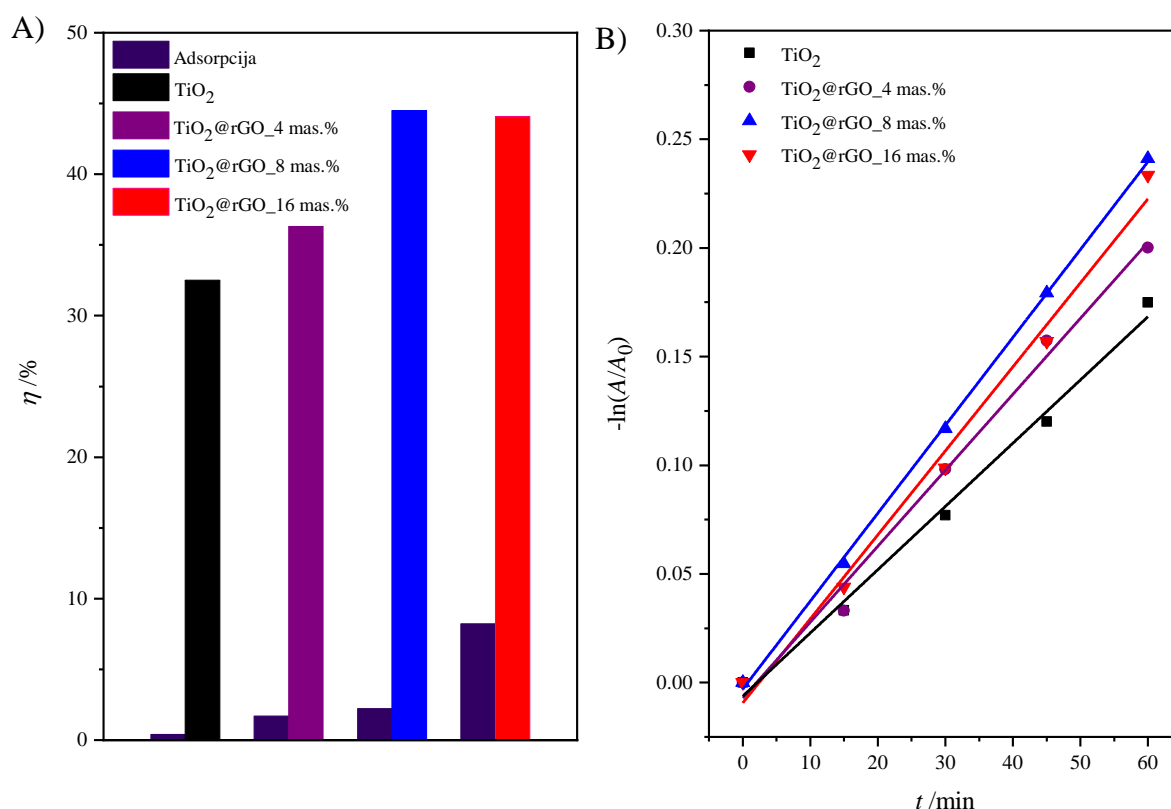
Optimalna količina katalizatora za razgradnju otopine metilenskog modrila iz ultračiste vode ovisi o koncentraciji zagađivala, geometriji reaktora, intenzitetu svjetla i svojstvima pripremljenog fotokatalizatora. Optimalna količina katalizatora za fotokatalitičku razgradnju metilenskog modrila uz simulirano Sunčevo zračenje i primjenom nanočestica TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozita (s različitim masenim udjelima rGO) ispitana je za tri različite masene koncentracije katalizatora ($0,1$; $0,5$ i $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), a reakcijski uvjeti prikazani su u [tablici 4.11](#).

Tablica 4.11. Reakcijski uvjeti određivanja optimalne količine katalizatora za razgradnju metilenskog modrila pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ uz simulirano Sunčevo zračenje.

γ (katalizatora), $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	γ (metilensko modrilo), $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	V (otopine), mL	m (katalizatora), mg
0,1			10
0,5	10	30	15
1			30

Rezultati utjecaja masene koncentracije katalizatora od $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ na adsorpciju, fotokatalitičku razgradnju te kinetiku razgradnje otopine metilenskog modrila prikazani su na [slici 4.24](#). Na [slici 4.24. A\)](#) vidljivo je kako je najveća adsorpcija bojila postignuta na TiO₂@rGO_16 mas.% nanokompozitu. Uspoređujući adsorpciju bojila koja je provedena tijekom 15 min u

ultrazvučnoj kupelji za vrijeme homogenizacije nanočestica u otopini metilenskog modrila i miješanja tijekom 60 min, vidljivo je kako je za sve pripravljene uzorke najveći postotak adsorpcije postignut tijekom tretiranja uzoraka u ultrazvučnoj kupelji (vidjeti [prilog 5 i 6](#)). Najbolja djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila postignuta je s nanokompozitom $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.%. Fotokatalitička aktivnost pripremljenih katalizatora opada u sljedećem nizu: $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% > $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.% > $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.% > TiO_2 (vidjeti [sliku 4.24. A](#)) i [tablicu 4.12](#)).



Slika 4.24. A) Adsorpcija (75 min: ultrazvuk + miješanje) i djelotvornost fotokatalitičke razgradnje i B) promjena relativne apsorbancije otopine metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom TiO_2 , $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.%, $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% i $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za masenu koncentraciju katalizatora od $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ i η (metilensko modrilo) = $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

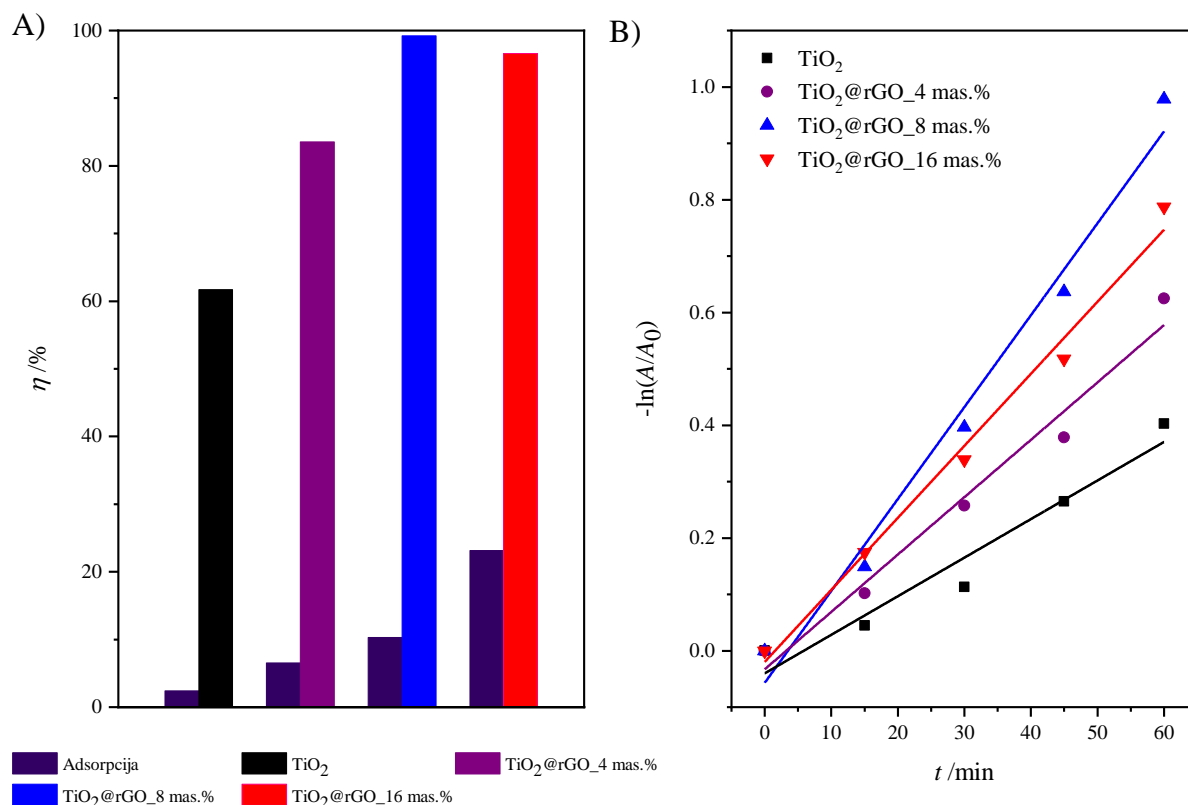
Linearna ovisnost promjene apsorbancije otopine metilenskog modrila o vremenu ozračivanja prikazana je na [slici 4.24. B](#)). Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje te konstante brzine razgradnje uz pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za masenu koncentraciju katalizatora od $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ prikazane su u

[tablici 4.12.](#) Vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) potvrđuju da brzina razgradnje slijedi reakciju pseudo prvog reda (vidjeti [tablicu 4.12.](#)).

Tablica 4.12. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za koncentraciju katalizatora od $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ i ρ_0 (metilensko modrilo) = $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ uz svjetiljku koja simulira Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – [slika 4.24. B](#)).

Uzorak	η (nakon 120 min), %	k' (nakon 60 min) $\times 10^{-3}$, min^{-1}	R^2
TiO ₂	33,52	2,91	0,99058
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	36,48	3,50	0,98754
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	44,51	4,05	0,99920
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	44,08	3,87	0,98641

Rezultati utjecaja masene koncentracije katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ na adsorpciju, fotokatalitičku razgradnju te kinetiku razgradnje otopine metilenskog modrila prikazani su na [slici 4.25.](#) Na [slici 4.25. A](#)) vidljivo je kako je najveća adsorpcija bojila postignuta na TiO₂@rGO_16 mas. % nanokompozitu. Uspoređujući adsorpciju bojila koja je provedena tijekom 15 min u ultrazvučnoj kupelji za vrijeme homogenizacije nanočestica u otopini metilenskog modrila i miješanja tijekom 60 min, vidljivo je kako je za sve pripravljene uzorke najveći postotak adsorpcije postignut tijekom tretiranja uzoraka u ultrazvučnoj kupelji (vidjeti [prilog 5 i 6](#)). Najbolja djelotvornost fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila postignuta je s nanokompozitom TiO₂@rGO_8 mas. %. Fotokatalitička aktivnost pripremljenih katalizatora opada u sljedećem nizu: TiO₂@rGO_8 mas. % > TiO₂@rGO_16 mas. % > TiO₂@rGO_4 mas. % > TiO₂ (vidjeti [sliku 4.25. A](#)) i [tablicu 4.13](#)).



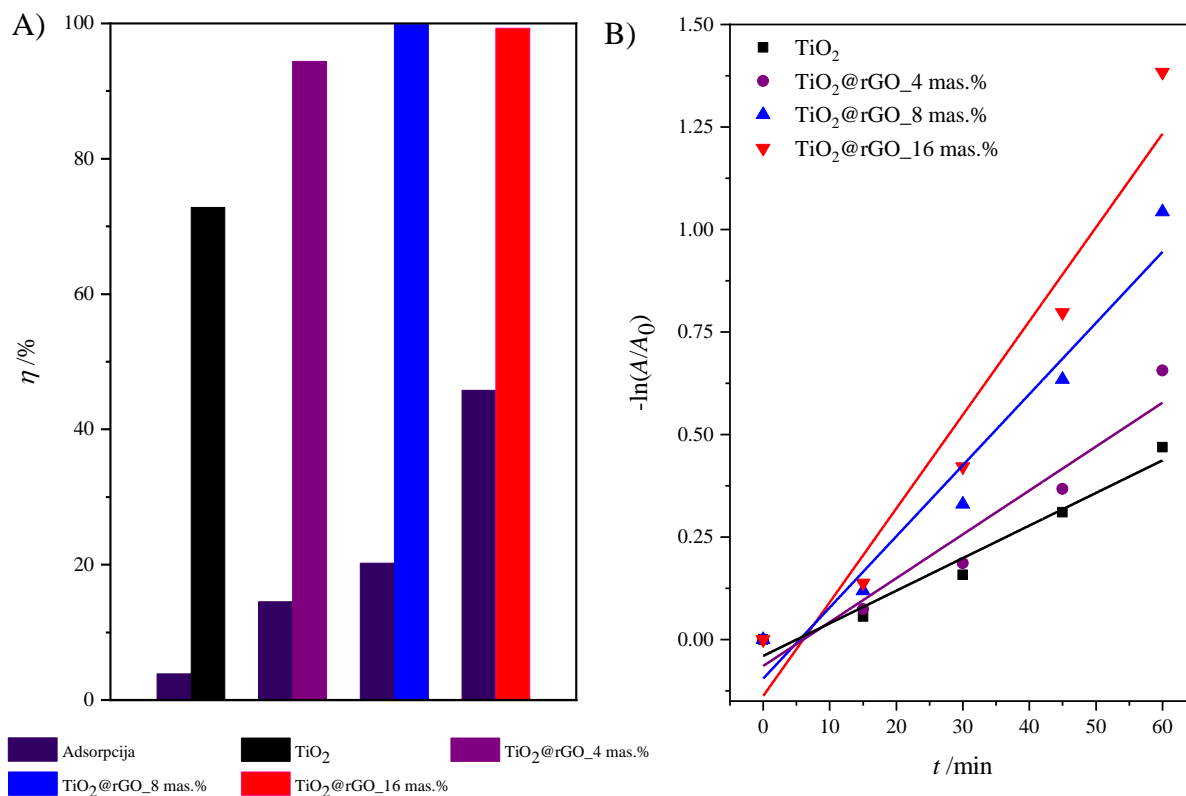
Slika 4.25. A) Adsorpcija (75 min: ultrazvuk + miješanje) i djelotvornost fotokatalitičke razgradnje i B) promjena relativne apsorbancije otopine metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom TiO₂, TiO₂@rGO_4 mas.%, TiO₂@rGO_8 mas.% i TiO₂@rGO_16 mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za masenu koncentraciju katalizatora od 0,5 g·L⁻¹ i ρ (metilensko modrilo)=10 mg·L⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C.

Linearna ovisnost promjene apsorbancije otopine metilenskog modrila o vremenu ozračivanja prikazana je na [slici 4.25. B](#)). Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje te konstante brzine razgradnje uz pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za masenu koncentraciju katalizatora od 0,5 g·L⁻¹ prikazane su u [tablici 4.13](#). Vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) potvrđuju da brzina razgradnje slijedi reakciju pseudo prvog reda (vidjeti [tablicu 4.13.](#)).

Tablica 4.13. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za masenu koncentraciju katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ i γ_0 (metilensko modrilo)= $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ uz svjetiljku koja simulira Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – [slika 4.25. B](#)).

Uzorak	η (nakon 120 min), %	k' (nakon 60 min) $\times 10^{-3}$, min^{-1}	R^2
TiO ₂	61,71	6,84	0,93168
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	83,35	10,18	0,96619
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	99,20	16,30	0,97628
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	96,60	12,78	0,98542

Rezultati utjecaja masene koncentracije katalizatora od $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ na adsorpciju, fotokatalitičku razgradnju te kinetiku razgradnje otopine metilenskog modrila prikazani su na [slici 4.26](#). Uspoređujući adsorpciju bojila koja je provedena tijekom 15 min u ultrazvučnoj kupelji za vrijeme homogenizacije nanočestica u otopini metilenskog modrila i miješanja tijekom 60 min, vidljivo je kako je za sve pripravljene uzorke najveći postotak adsorpcije postignut tijekom tretiranja uzoraka u ultrazvučnoj kupelji (vidjeti [prilog 5 i 6](#)). Tijekom ispitivanja provedenih u mraku (ultrazvuk + miješanje) od 75 min za masenu koncentraciju katalizatora od $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ svi ispitivani uzorci pokazali su najveće adsorpcije u odnosu na masene koncentracije $0,1$ i $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (vidjeti [prilog 6](#)). Dobiveni rezultati su očekivani zbog veće površine koja može adsorbirati. Iako je pripravljeni TiO₂@rGO_16 mas. % imao najveću adsorpciju i najbržu kinetiku razgradnje što je posljedica velike adsorpcije, nije imao najveću djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila iz ultračiste vode nakon 120 min. Najbolja fotokatalitička razgradnja otopine metilenskog modrila postignuta je s nanokompozitom TiO₂@rGO_8 mas. %. Fotokatalitička aktivnost pripremljenih katalizatora opada u sljedećem nizu: TiO₂@rGO_8 mas. % > TiO₂@rGO_16 mas. % > TiO₂@rGO_4 mas. % > TiO₂ (vidjeti [sliku 4.26. A](#)) i [tablicu 4.14](#)).



Slika 4.26. A) Adsorpcija (75 min: ultrazvuk + miješanje) i djelotvornost fotokatalitičke razgradnje i B) promjena relativne apsorbancije otopine metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom TiO₂, TiO₂@rGO_4 mas.%, TiO₂@rGO_8 mas.% i TiO₂@rGO_16 mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za masenu koncentraciju katalizatora od 1 g·L⁻¹ i γ_0 (metilensko modrilo)=10 mg·L⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C.

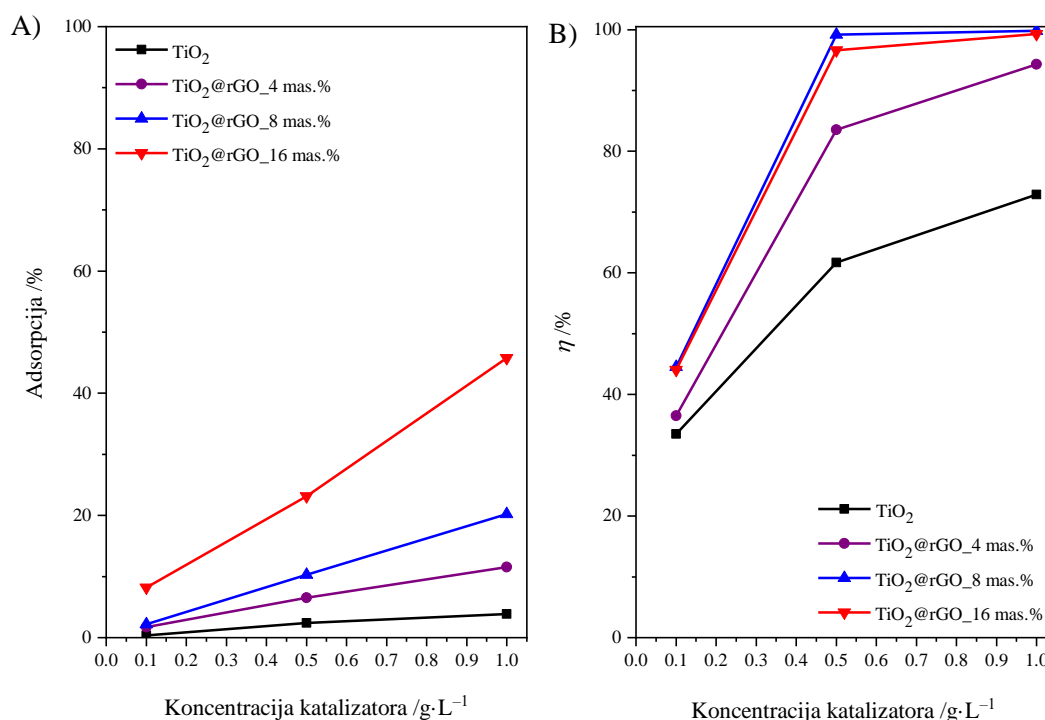
Linearna ovisnost promjene apsorbancije otopine metilenskog modrila o vremenu ozračivanja prikazana je na [slici 4.26. B](#)). Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje te konstante brzine razgradnje uz pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za masenu koncentraciju katalizatora od 1 g·L⁻¹ prikazane su u [tablici 4.14](#). Vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) potvrđuju da brzina razgradnje slijedi reakciju pseudo prvog reda (vidjeti [tablicu 4.14.](#)).

Tablica 4.14. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za masenu koncentraciju katalizatora od $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ i γ_0 (metilensko modrilo)= $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ uz svjetiljku koja simulira Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – [slika 4.26. B](#)).

Uzorak	η (nakon 120 min), %	k' (nakon 60 min) $\times 10^{-3}$, min^{-1}	R^2
TiO ₂	72,86	7,95	0,95571
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	94,43	10,70	0,91211
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	99,82	17,34	0,93935
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	99,31	22,85	0,92421

Količina katalizatora jedan je od glavnih čimbenika koji utječu na učinkovitost razgradnje zagađivala u fotokatalitičkom procesu. Kako bi se izbjegla upotreba prevelike količine katalizatora koji mogu uzrokovati aglomeraciju čestica katalizatora te kako bi se potvrdila maksimalna apsorpcija svjetlosnih fotona za učinkovito uklanjanje zagađivala, korištenje optimalne količine katalizatora je iznimno važno u fotokatalitičkom procesu [305]. Iako postoje mnoga izvješća provedenih istraživanja koje se odnose na količinu katalizatora u fotokatalitičkom procesu, izravna usporedba između istraživanja nije moguća zbog različitih parametara fotokatalitičkoga procesa poput tokova zračenja, odabranih valnih duljina i dimenzija samog reaktora. Na [slici 4.27. A](#) prikazan je utjecaj masene koncentracije (0,1; 0,5 i $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) svih pripremljenih katalizatora na adsorpciju metilenskog modrila iz ultračiste vode. Vidljivo je kako adsorpcija metilenskog modrila na nanočestice pripremljenih katalizatora raste s porastom količine katalizatora. Pripremljene nanočestice TiO₂ pokazale su najmanju adsorpciju metilenskog modrila u odnosu na pripremljene TiO₂@rGO nanokompozite. Uspoređujući pripremljene TiO₂@rGO nanokompozite vidljivo je kako količina rGO u nanokompozitima utječe na porast adsorpcije što je očekivano jer materijali na bazi grafena imaju adsorpcijska svojstva. Ukupna djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila iz ultračiste vode prikazana je na [slici 4.27. B](#). Iz slike se može zaključiti da je djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila poboljšana s porastom količine katalizatora s 0,1 na $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ za sve pripremljene katalizatore, što karakterizira proces heterogene fotokatalize. Broj aktivnih mjesta na površini katalizatora raste kako se povećava količina katalizatora u reakcijskom mediju, što posljedično povećava djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila. Vidljivo je kako masena koncentracija

katalizatora od $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dovodi do vrlo malog povećanja djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje u usporedbi s masenom koncentracijom katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, dok je masena koncentracija katalizatora od $0,1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pokazala najmanju djelotvornost fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila. Iako postoji vrlo mala razlika u djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila s upotrebom masene koncentracije katalizatora od 0,5 i $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, masena koncentracija katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ usvojena je kao optimalna koncentracija fotokatalizatora za daljnja fotokatalitička istraživanja.

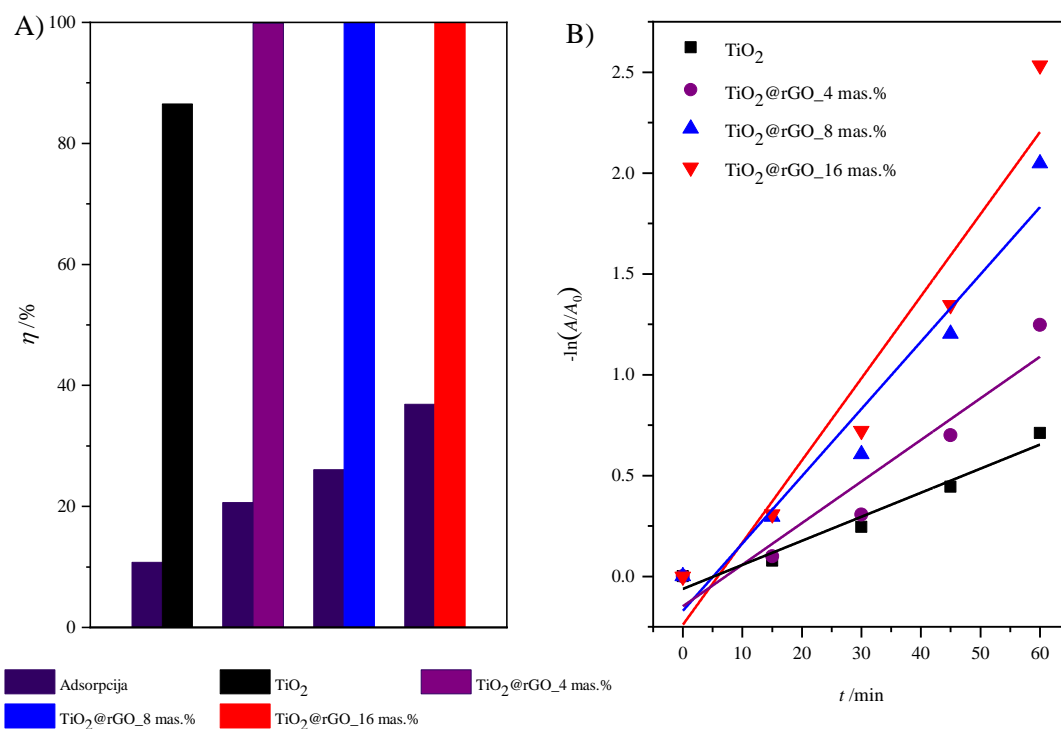


Slika 4.27. A) Doseg adsorpcije (nakon 75 min) pripremljenih katalizatora i B) djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila (nakon 120 min) koristeći 0,1; 0,5 i $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ masene koncentracije katalizatora i ρ (metilensko modrilo)= $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.3. Utjecaj početne koncentracije bojila

Kako bi se ispitao utjecaj početne koncentracije bojila na djelotvornost fotokatalitičke razgradnje zagađivala metilenskog modrila pripravljene su i ispitane različite početne koncentracije bojila. Tri početne koncentracije metilenskog modrila (5, 10 i 15 mg·L⁻¹) ozračene su simuliranim Sunčevim zračenjem održavajući ostale parametre konstantnima.

[Slika 4.28. A](#)) prikazuje dobivene rezultate ukupne adsorpcije (ultrazvuk + miješanje) i razgradnje metilenskog modrila tijekom 75 min odnosno 120 min za početnu koncentraciju metilenskog modrila od 5 mg·L⁻¹. Vidljivo je kako ukupna adsorpcija raste s dodanom količinom rGO u pripravljenim TiO₂@rGO nanokompozitima. Iz [slike 4.28. A](#)) vidljivo je kako TiO₂@rGO_16 mas.% ima najveću ukupnu adsorpciju, a nanočestice TiO₂ imaju najmanju adsorpciju. Veća adsorpcija za sve pripravljene fotokatalizatore postignuta je tijekom 15 min u ultrazvučnoj kupelji u odnosu na miješanje tijekom 60 min (vidjeti [prilog 7 i 8](#)). Iako nakon 120 min ozračivanja simuliranim Sunčevim zračenjem pripravljeni TiO₂@rGO nanokompoziti pokazuju učinkovito uklanjanje metilenskog modrila, vidljivo je iz [priloga 7 A](#)) kako količina rGO u pripravljenim TiO₂@rGO nanokompozitima ima važnu ulogu kod uklanjanja metilenskog modrila. Nakon 60 min ozračivanja, razgradnja metilenskog modrila bila je najbrža za pripravljeni TiO₂@rGO_16 mas.% dok je smanjenje udjela rGO u nanokompozitu rezultiralo smanjenjem brzine razgradnje. Dobiveni rezultati potvrđeni su brzinom razgradnje metilenskog modrila kao što je prikazano na [slici 4.28. B](#)).



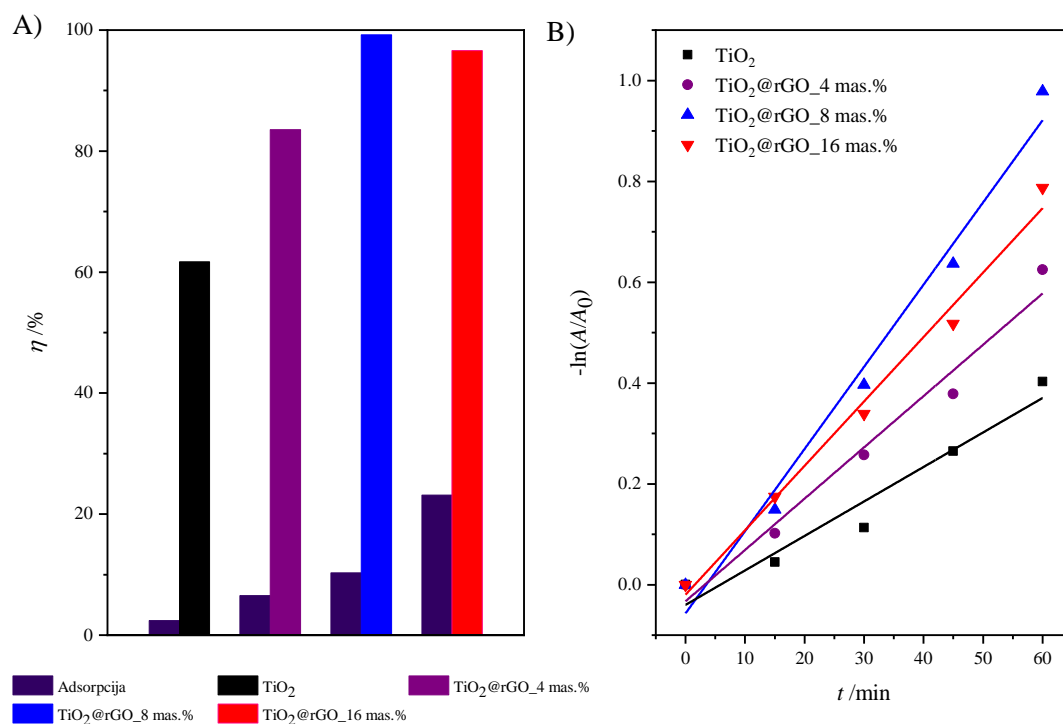
Slika 4.28. A) Adsorpcija (75 min: ultrazvuk + miješanje) i djelotvornost fotokatalitičke razgradnje i B) promjena relativne apsorbancije otopine metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom TiO₂, TiO₂@rGO_4 mas.%, TiO₂@rGO_8 mas.% i TiO₂@rGO_16 mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od 5 mg·L⁻¹ i masene koncentracije katalizatora od 0,5 g·L⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C.

Linearna ovisnost promjene apsorbancije otopine metilenskog modrila o vremenu ozračivanja prikazana je na [slici 4.28. B](#)). Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje te konstante brzine razgradnje uz pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za početnu koncentraciju 5 mg·L⁻¹ prikazane su u [tablici 4.15](#). Vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) potvrđuju da brzina razgradnje slijedi reakciju pseudo prvog reda (vidjeti [tablicu 4.15.](#)).

Tablica 4.15. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila (γ_0 (metilensko modrilo)=5 mg·L⁻¹, V =30 mL, m (katalizatora)=15 mg) pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C, uz svjetiljku koja simulira Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – [slika 4.28. B](#)).

Uzorak	η (nakon 120 min), %	k' (nakon 60 min) × 10 ⁻³ , min ⁻¹	R^2
TiO ₂	86,63	11,93	0,96318
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	99,82	20,62	0,91952
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	99,91	33,35	0,94558
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	99,92	40,71	0,92569

Rezultati utjecaja početne koncentracije zagađivala metilensko modrilo od 10 mg·L⁻¹ na adsorpciju, fotokatalitičku razgradnju te kinetiku razgradnje otopine metilenskog modrila prikazani su na [slici 4.29](#). Na [slici 4.29. A](#) vidljivo je kako je najveća adsorpcija bojila postignuta na TiO₂@rGO_16 mas. % nanokompozitu. Uspoređujući adsorpciju bojila koja je provedena tijekom 15 min u ultrazvučnoj kupelji za vrijeme homogenizacije nanočestica u otopini metilenskog modrila i miješanja tijekom 60 min, vidljivo je kako je za sve pripravljene uzorke najveći postotak adsorpcije postignut tijekom tretiranja uzoraka u ultrazvučnoj kupelji (vidjeti [prilog 7 B](#)) i [8](#)). Najbolja djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila postignuta je s nanokompozitom TiO₂@rGO_8 mas. %. Fotokatalitička aktivnost pripremljenih katalizatora opada u sljedećem nizu: TiO₂@rGO_8 mas. % > TiO₂@rGO_16 mas. % > TiO₂@rGO_4 mas. % > TiO₂ (vidjeti [sliku 4.29. A](#)) i [tablicu 4.16](#)).



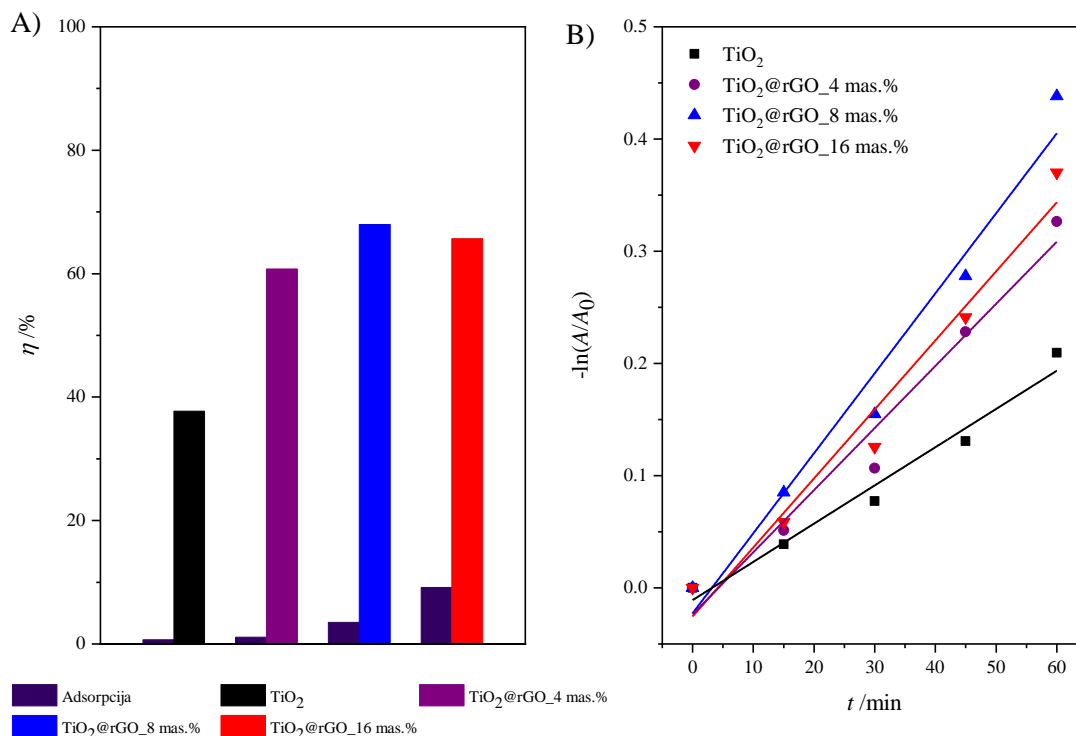
Slika 4.29. A) Adsorpcija (75 min: ultrazvuk + miješanje) i djelotvornost fotokatalitičke razgradnje i B) promjena relativne apsorbancije otopine metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom TiO₂, TiO₂@rGO_4 mas.%, TiO₂@rGO_8 mas.% i TiO₂@rGO_16 mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od 10 mg·L⁻¹ i masene koncentracije katalizatora od 0,5 g·L⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C.

Linearna ovisnost promjene apsorbancije otopine metilenskog modrila o vremenu ozračivanja prikazana je na [slici 4.29. B](#)). Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje te konstante brzine razgradnje uz pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za početnu koncentraciju 10 mg·L⁻¹ prikazane su u [tablici 4.16](#). Vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) potvrđuju da brzina razgradnje slijedi reakciju pseudo prvog reda (vidjeti [tablicu 4.16](#)).

Tablica 4.16. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila (γ_0 (metilensko modrilo)=15 mg L⁻¹, $V=30$ mL, m (katalizatora)=10 mg) pri temperaturi od $22 \pm 0,5$ °C uz simulirano Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – [slika 4.29. B](#)).

Uzorak	η (nakon 120 min), %	k' (nakon 60 min) $\times 10^{-3}$, min ⁻¹	R^2
TiO ₂	61,71	6,84	0,93168
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	83,35	10,18	0,96619
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	99,20	16,30	0,97628
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	96,60	12,78	0,98542

[Slika 4.30. A](#)) prikazuje dobivene rezultate ukupne adsorpcije (ultrazvuk + miješanje) i razgradnje metilenskog modrila tijekom 75 min odnosno 120 min za početnu koncentraciju zagađivala od 15 mg·L⁻¹. Vidljivo je kako je ukupna adsorpcija pripremljenih fotokatalizatora smanjena u odnosu na početne koncentracije od 5 i 10 mg·L⁻¹, iako i dalje s porastom količine rGO u nanokompozitima raste i ukupna adsorpcija (vidjeti [prilog 7](#) i [8](#)). Adsorpcija dobivena tijekom ultrazvučne homogenizacije (15 min) je vrlo slična dobivenoj adsorpciji tijekom miješanja (60 min) (vidjeti [prilog 8](#)). Fotokatalitička učinkovitost uklanjanja otopine metilenskog modrila početne koncentracije od 15 mg·L⁻¹ pripremljenih nanokompozita poboljšana je u odnosu na nanočestice TiO₂. Dodana količina rGO u pripremljenim nanokompozitima utječe na učinkovitost uklanjanja zagađivala kao što je vidljivo iz [priloga 7 C](#)).



Slika 4.30. A) Adsorpcija (75 min: ultrazvuk + miješanje) i djelotvornost fotokatalitičke razgradnje i B) promjena relativne apsorbancije otopine metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje primjenom TiO₂, TiO₂@rGO_4 mas.%, TiO₂@rGO_8 mas.% i TiO₂@rGO_16 mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od 15 mg·L⁻¹ i masene koncentracije katalizatora od 0,5 g·L⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C.

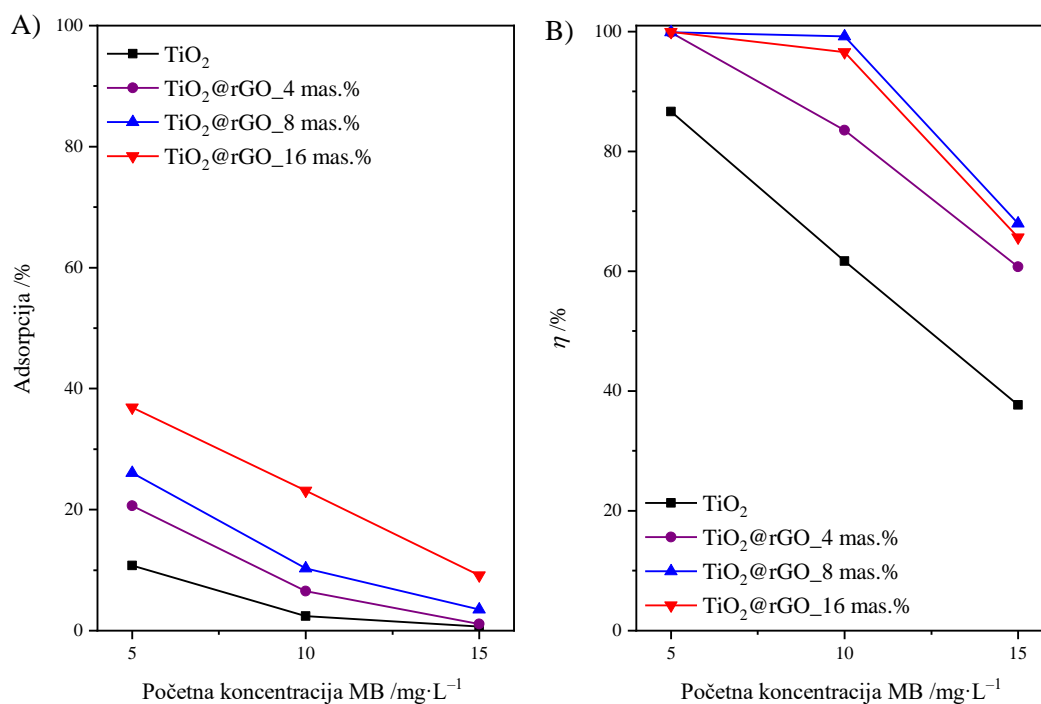
Linearna ovisnost promjene apsorbancije otopine metilenskog modrila o vremenu ozračivanja prikazana je na [slici 4.30. B](#)). Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje te konstante brzine razgradnje uz pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za početnu koncentraciju 15 mg·L⁻¹ prikazane su u [tablici 4.17](#). Vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) potvrđuju da brzina razgradnje slijedi reakciju pseudo prvog reda (vidjeti [tablicu 4.17](#)).

Tablica 4.17. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila (γ_0 (metilensko modrilo)=15 mg L⁻¹, $V=30$ mL, m (katalizatora)=15 mg) pri temperaturi od $22 \pm 0,5$ °C uz simulirano Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – [slika 4.30. B](#)).

Uzorak	η (nakon 120 min), %	k' (nakon 60 min) $\times 10^{-3}$, min ⁻¹	R^2
TiO ₂	37,70	3,41	0,96494
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	60,75	5,53	0,95784
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	67,95	7,13	0,96225
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	65,66	6,15	0,95977

Na [slici 4.31. A](#)) prikazan je utjecaj početne koncentracije bojila (5, 10 i 15 mg·L⁻¹) svih pripremljenih katalizatora na adsorpciju metilenskog modrila iz ultračiste vode. Vidljivo je kako adsorpcija metilenskog modrila na nanočestice svih pripremljenih katalizatora pada s porastom početne koncentracije bojila. Pripravljene nanočestice TiO₂ pokazale su najmanju adsorpciju metilenskog modrila u odnosu na pripravljene TiO₂@rGO nanokompozite. Uspoređujući TiO₂@rGO nanokompozite vidljivo je kako količina rGO u nanokompozitima utječe na adsorpciju. Adsorpcija pada s porastom početne koncentracije bojila jer raste broj molekula bojila, a količina katalizatora je ista što posljedično govori kako molekule bojila u suvišku ne mogu adsorbirati na površinu katalizatora. Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila iz ultračiste vode prikazana je na [slici 4.31. B](#)). Također, djelotvornost fotokatalitičke razgradnje zagađivala metilenskog modrila smanjuje se s povećanjem koncentracije bojila. Uzrok tome je što otopina postaje intenzivnijeg obojenja s povećanjem početne koncentracije bojila odnosno veća količina svjetlosti se apsorbira u otopini što posljedično rezultira malom količinom svjetlosti koja se koristi za fotokatalitički proces. Posljedično veće početne koncentracije bojila usporavaju fotokatalitičku reakciju skraćujući duljinu puta fotona koji ulazi u otopinu. Stoga je proizvodnja nositelja naboja i reaktivnih kisikovih vrsta istodobno smanjena s povećanjem početne koncentracije metilenskog modrila [249]. Kao rezultat toga, reaktivne kisikove vrste proizvedene pri većoj početnoj koncentraciji bojila nisu bile dovoljne za fotokatalitičku razgradnju svih molekula bojila u otopini. Za niske koncentracije bojila, broj reaktivnih kisikovih vrsta bio je veći u odnosu na broj molekula bojila. Stoga je potpuno uklanjanje zagađivala metilenskog modrila postignuto u vrlo kratkom vremenskom periodu za najmanju početnu koncentraciju u usporedbi s višom početnom

koncentracijom bojila. Zbog toga je razgradnja bojila bila obrnuto proporcionalna početnoj koncentraciji metilenskog modrila odnosno što je niža početna koncentracija bojila bolja je učinkovitost razgradnje. Na temelju dobivenih rezultata, kao optimalna početna koncentracija zagađivala metilenskog modrila odabrana je $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.



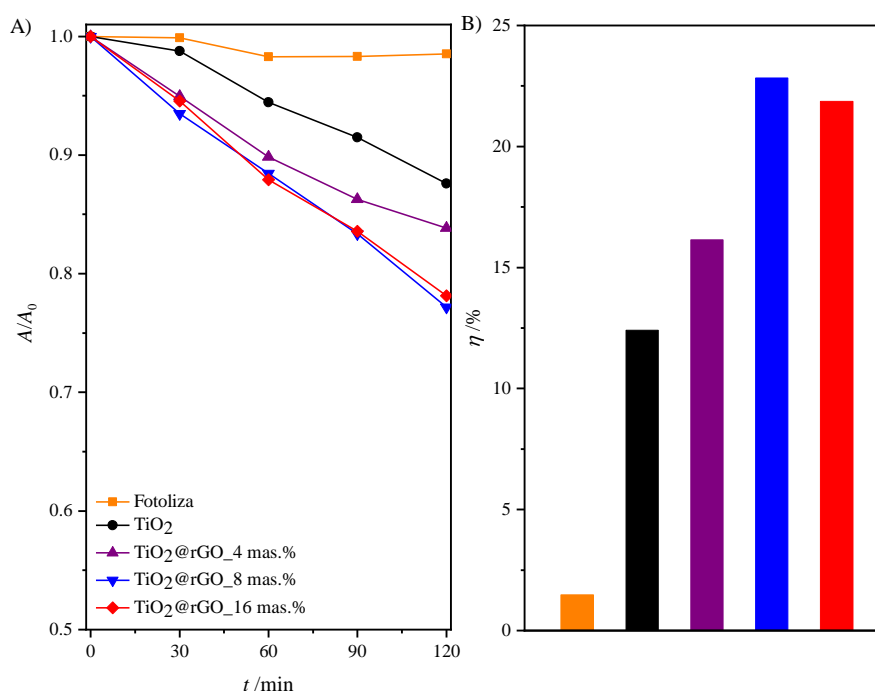
Slika 4.31. A) Doseg adsorpcije (nakon 75 min) pripremljenih katalizatora i B) djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila (nakon 120 min) koristeći 5, 10 i $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ početne koncentracije metilenskog modrila i masene koncentracije katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.4. Izvor zračenja

UV svjetiljka s valnim duljinama između 300 i 400 nm

Fotokatalitička aktivnost pripremljenih nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita s različitim količinama reduciranoga grafenova oksida za razgradnju metilenskog modrila s izvorom zračenja UV svjetiljke s valnim duljinama između 300 i 400 nm prikazana je na [slici 4.32. A](#)). Rezultati pokazuju kako je djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila iz ultračiste vode bez prisutnosti fotokatalizatora 1,48 % nakon 120 min osvjetljavanja. Uz prisutnost pripremljenih nanočestica TiO_2 , djelotvornost fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila pod zračenjem UV svjetiljke iznosi 12,41 %, dok je fotokatalitička

aktivnost pripremljenih $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita poboljšana. Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila postupno raste s udjelom rGO u pripremljenim $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitima te doseže najvišu vrijednost razgradnje od 22,83 % nakon 120 min osvjetljavanja za pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.%. Vidljivo je kako pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16}$ mas.% nanokompozit ima vrlo sličan trend djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje u odnosu na $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% nanokompozit, ali u konačnici ukupna razgradnja bila je malo sporija. Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila nakon 120 min osvjetljavanja pod UV svjetiljkom prikazana je na [slici 4.32. B\)](#).



Slika 4.32. A) Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila (obezbojenja pri 664 nm) u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje i B) djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila nakon 120 min ultraljubičastog zračenja s rasponom valnih duljina između 300 i 400 nm za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i masene koncentracije katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Linearna ovisnost promjene apsorbancije otopine metilenskog modrila o vremenu ozračivanja prikazana je u [prilogu 9](#). Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje te konstante brzine razgradnje uz pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila uz osvjetljavanje UV svjetiljkom prikazane su u [tablici 4.18](#). Pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% nanokompozit ima najveću konstantu brzine razgradnje koja

je oko 1,85 puta brža od pripremljenih nanočestica TiO_2 . Vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) potvrđuju da brzina razgradnje slijedi reakciju pseudo prvog reda (vidjeti [tablicu 4.18.](#)).

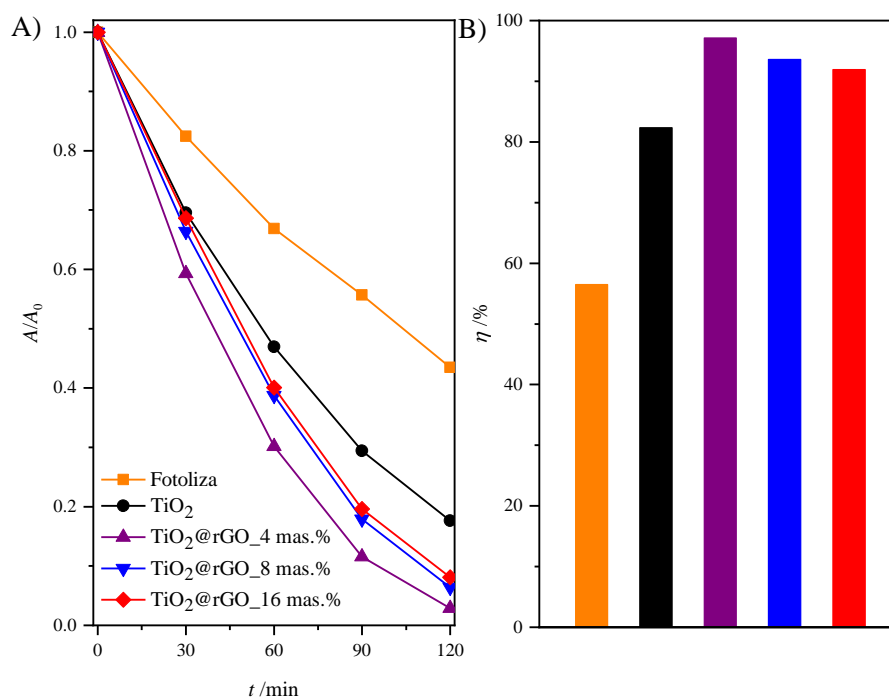
Tablica 4.18. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila (γ (metilenskog modrila)=10 mg L⁻¹, V=30 mL, m (katalizatora)=15 mg) pri temperaturi od $22 \pm 0,5$ °C uz UV zračenje (izračunato iz nagiba pravca – [Prilog 9](#)).

Uzorak	η (nakon 120 min), %	k' (nakon 120 min) $\times 10^{-3}$, min ⁻¹	R^2
Fotoliza	1,48	–	–
TiO ₂	12,41	1,14	0,97626
TiO ₂ @rGO_4 mas.%	16,15	1,50	0,98503
TiO ₂ @rGO_8 mas.%	22,83	2,11	0,99680
TiO ₂ @rGO_16 mas.%	21,87	2,06	0,99706

Prirodno Sunčevo zračenje

Kako bi se ispitala mogućnost korištenja Sunčeve svjetlosti tijekom fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila, provedena je fotokatalitička izvedba pod prirodnim Sunčevim zračenjem. Rezultati djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila pod prirodnim Sunčevim zračenjem prikazani su na [slici 4.33 A](#)). Djelotvornost fotolitičke razgradnje otopine metilenskog modrila iz ultračiste vode bez prisutnosti fotokatalizatora nije bila zanemariva kao što je bio slučaj kod osvjetljavanja s UV svjetiljkom. Metilensko modrilo se razgradilo 56,51 % nakon 120 min osvjetljavanja prirodnim Sunčevim zračenjem. Dobiveni rezultati djelotvornosti fotolitičke razgradnje otopine metilenskog modrila pokazuju kako ono ovisi o izvoru zračenja. Fotolitička razgradnja otopine metilenskog modrila pokazala se tijekom ozračivanja izvorima simuliranog i prirodnog Sunčevog zračenja. Vidljivo je kako na djelotvornost fotolitičke razgradnje otopine metilenskog modrila ima važnu ulogu izvor vidljivog zračenja koji se nalazi u spektru oba korištena izvora zračenja. Fotolitička razgradnja može se povezati s količinom apsorbirane svjetlosti otopine metilenskog modrila. Na temelju spektra apsorbancije otopine metilenskog modrila prikazanog na [slici 4.21](#), vidljivo je kako se maksimumi apsorbancije na 292 i 664 nm pripisuju prijelazima $\pi-\pi^*$ odnosno $n-\pi^*$ [306]. Kao posljedica toga molekule metilenskog modrila mogu se pobuditi s fotonima odnosno izvorima svjetlosti s valnim duljinama koje posjeduju zračenje oko apsorbancijskih maksimuma.

Posljedica fotolitičkog smanjenja apsorpcije metilenskog modrila odnosno maksimuma na 664 nm pri osvjetljavanju prirodnim i simuliranim Sunčevim zračenjem posljedica je stvaranja reaktivnih kisikovih vrsta i slobodnih radikala koji se stvaraju od vidljivog dijela zračenja spektra Sunčevog zračenja [306]. Mala djelotvornost fotolitičke razgradnje uočene korištenjem UV zračenja posljedica je što metilensko modrilo ne apsorbira valne duljine korištene UV svjetiljke. Kao što je vidljivo sa [slike 4.33. A](#)), svi pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompoziti pokazuju veću fotokatalitičku razgradnju od TiO_2 . Razlog brže fotokatalitičke aktivnosti pripremljenih $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita u odnosu na TiO_2 je zbog toga što rGO istovremeno djeluje kao separator naboja i fotosenzibilizator [216]. Fotokatalitičke aktivnosti pod prirodnim Sunčevim zračenjem usko su povezane s količinom rGO u pripremljenim nanokompozitima. Najbržu fotokatalitičku razgradnju otopine metilenskog modrila pokazao je pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.% nanokompozit. S povećanjem količine rGO s 4 mas.% na 16 mas.% u nanokompozitima, fotokatalitička aktivnost $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita postupno se smanjivala. Razlog smanjenja fotokatalitičke aktivnosti s povećanjem količine rGO je zbog prevelike količine rGO koje ograničavaju aktivna mjesta na površini TiO_2 što naknadno uzrokuje smanjena fotokatalitička svojstva pod prirodnim Sunčevim zračenjem. Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila nakon 120 min osvjetljavanja pod prirodnim Sunčevim zračenjem prikazana je na [slici 4.33. B](#)). Pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}_4$ mas.% nanokompozit pokazao je najbolju fotokatalitičku učinkovitost pod djelovanjem prirodnog Sunčeva zračenja.



Slika 4.33. A) Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila (obezbojenja pri 664 nm) u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje i B) djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila nakon 120 min zračenja prirodnim Sunčevim zrakama za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i masene koncentracije katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

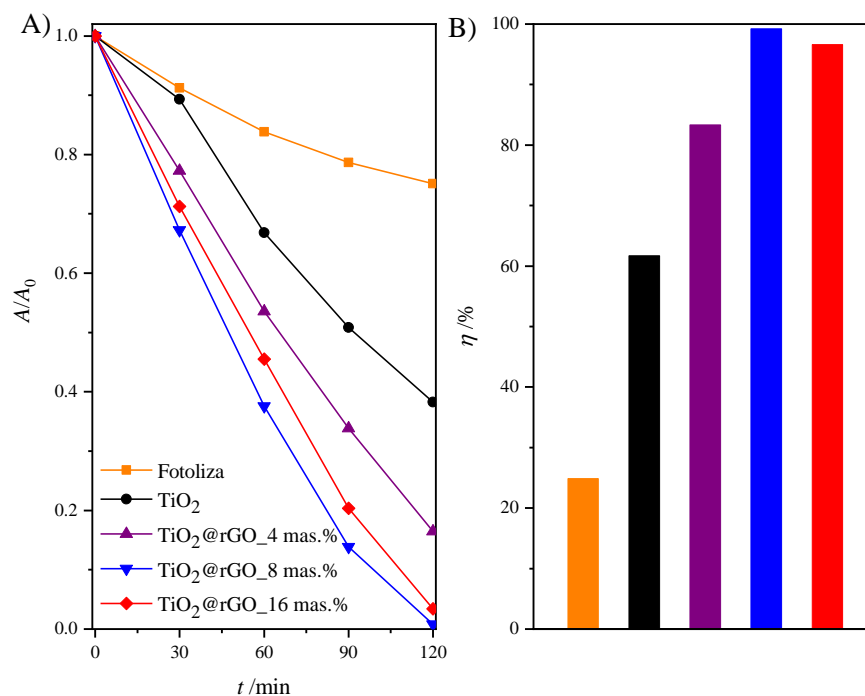
Linearna ovisnost promjene apsorbancije otopine metilenskog modrila o vremenu ozračivanja prikazana je u [prilogu 10](#). Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje te konstante brzine razgradnje uz pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila uz osvjetljavanje prirodnim Sunčevim zračenjem prikazane su u [tablici 4.19](#). Pripravljeni $\text{TiO}_2@rGO_4$ mas.% nanokompozit ima najveću konstantu brzine razgradnje koja je otprilike dvostruko veća od konstante brzine razgradnje pripravljenih nanočestica TiO_2 . Vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) potvrđuju da brzina razgradnje slijedi reakciju pseudo prvog reda (vidjeti [tablicu 4.19](#)).

Tablica 4.19. Vrijednosti djelotvornosti fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') te pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila (γ_0 (metilensko modrilo)=10 mg·L⁻¹, V=30 mL, m (katalizatora)=15 mg) pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C uz prirodno Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – [Prilog 10](#)).

Uzorak	$\eta_{(\text{nakon } 120 \text{ min})}$, %	$k'_{(\text{nakon } 120 \text{ min})} \times 10^{-3}$, min ⁻¹	R^2
Fotoliza	56,51	6,86	0,99772
TiO ₂	82,34	14,43	0,99474
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	97,12	29,10	0,96235
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	93,60	22,69	0,96743
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	91,92	20,95	0,97474

Simulirano Sunčevo zračenje

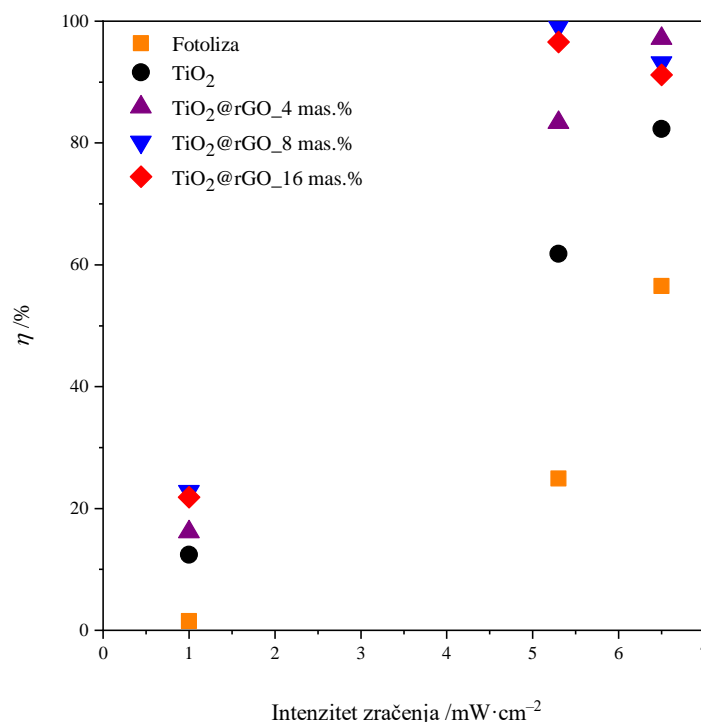
[Slika 4.34.](#) prikazuje promjenu relativne apsorbancije metilenskog modrila nakon 120 min osvjetljavanja simuliranim Sunčevim zračenjem za $\lambda_{\text{max}}=664$ nm. Upotrebom simuliranog Sunčevog zračenja uočena je blaga fotolitička razgradnja metilenskog modrila što govori kako otopina metilenskog modrila ima fotolitičku osjetljivost kao i kod osvjetljavanja prirodnim Sunčevim zračenjem. Također, uočeno je kako fotolitičko uklanjanje metilenskog modrila nije efikasno jer je nakon 120 min osvjetljavanja uklonjeno samo 24,89 % (vidjeti [sliku 4.34. A](#)). Kako bi se ubrzao proces uklanjanja zagađivala metilenskog modrila iz vode potreban je fotokatalizator. Uočavam kako djelotvornost fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila iz ultračiste vode raste upotrebom pripremljenih TiO₂@rGO nanokompozita u odnosu na nanočestice TiO₂ fotokatalizatora. Nakon 120 min osvjetljavanja najbržu djelotvornost razgradnje imao je pripremljeni TiO₂@rGO_8 mas.%. Pripremljeni TiO₂@rGO_16 mas.% nanokompozit pokazao je smanjenu djelotvornost razgradnje dok je TiO₂@rGO_4 mas.% nanokompozit pokazao najsporiju djelotvornost uklanjanja metilenskog modrila (vidjeti [sliku 4.34. B](#)).



Slika 4.34. A) Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila (obezbojenja pri 664 nm) u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje i B) djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila nakon 120 min zračenja simuliranim Sunčevim zračenjem za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i masene koncentracije katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

[Slika 4.35.](#) prikazuje djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila nakon 120 min osvjetljavanja različitim izvorima zračenja. Vidljivo je značajno povećanje djelotvornosti fotokatalitičke aktivnosti pripremljenih fotokatalizatora pod izvorima zračenja visokog intenziteta poput simuliranog i prirodnog Sunčevog zračenja u usporedbi s izvorom niskog zračenja poput UV (vidjeti [tablicu 3.2.](#)). Pripremljeni fotokatalizatori imaju odlična fotokatalitička svojstva primjenom prirodnog Sunčevog zračenja. Usporedbom prirodnog i simuliranog Sunčevog zračenja uočavam kako količina rGO u pripremljenim TiO₂@rGO nanokompozitima ima važnu ulogu u djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila. Pripremljeni TiO₂@rGO_4 mas. % nanokompozit imao je optimalnu količinu rGO za učinkovito uklanjanje metilenskog modrila osvjetljavajući otopinu prirodnim Sunčevim zračenjem. Kod simuliranog Sunčevog zračenja najučinkovitiju djelotvornost fotokatalitičke razgradnje imao je pripremljeni TiO₂@rGO_8 mas. % nanokompozit kao i kod UV osvjetljenja. Posljedica različite učinkovitosti razgradnje metilenskog modrila s različitim količinama rGO u nanokompozitima kod prirodnog i simuliranog Sunčevog zračenja je zbog

vidljivog dijela osvjjetljenja. Svjetiljka koja simulira Sunčevo zračenje ima jači intenzitet UV zračenja u odnosu na vidljivo zračenje. Također, djelotvornost fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila kod upotrebe prirodnog Sunčevog zračenja ovisi o dobu dana i o godišnjem dobu.

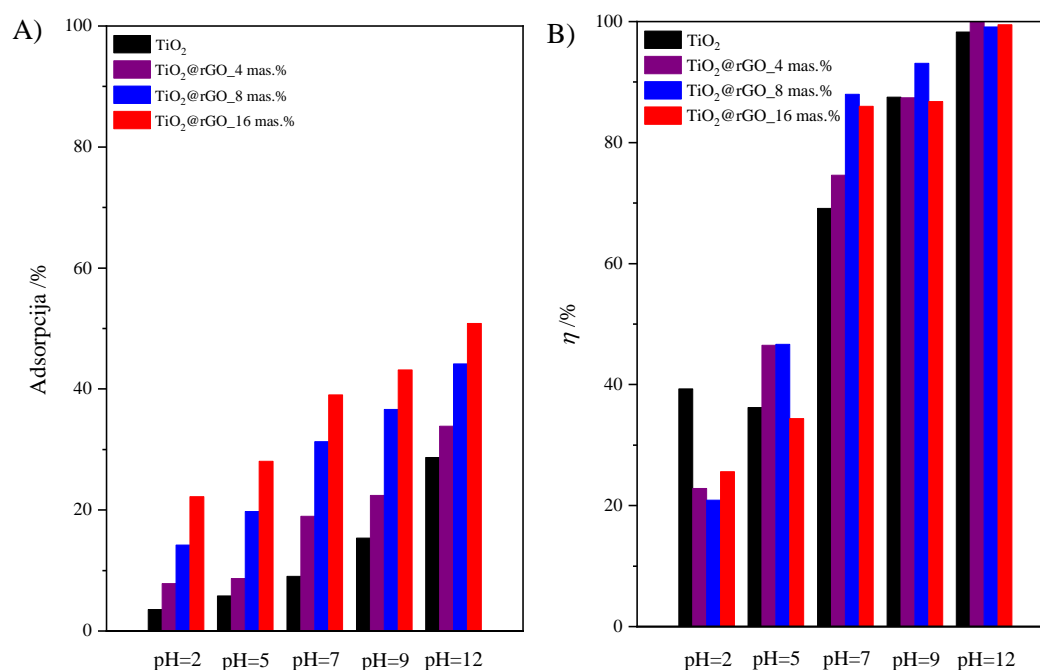


Slika 4.35. Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila nakon 120 min osvjetljavanja ultraljubičastim, simuliranim i prirodnim Sunčevim zračenjem za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i masene koncentracije katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.5. Utjecaj pH otopine bojila metilensko modrilo

pH otopine zagađivala vrlo je važan parametar koji mijenja površinski naboj fotokatalizatora. U kiselim ili alkalnim uvjetima površina fotokatalizatora se protonira ili deprotonira. Utjecaj pH na djelotvornost fotokatalitičke razgradnje metilenskog modrila ispitan je na pet različitih pH vrijednosti odnosno 2, 5, 7, 9 i 12. Ostali uvjeti su održavani konstantnim pri početnoj koncentraciji bojila od $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, masi katalizatora od 15 mg i volumenu od 30 mL. Dobiveni rezultati su prikazani na [slikama 4.36.](#) i [4.37.](#) Adsorpcija metilenskog modrila na površinu pripremljenih fotokatalizatora povećavala se porastom pH vrijednosti otopine metilenskog modrila (vidjeti [sliku 4.36. A](#)). Pri $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ površina pripremljenih fotokatalizatora je

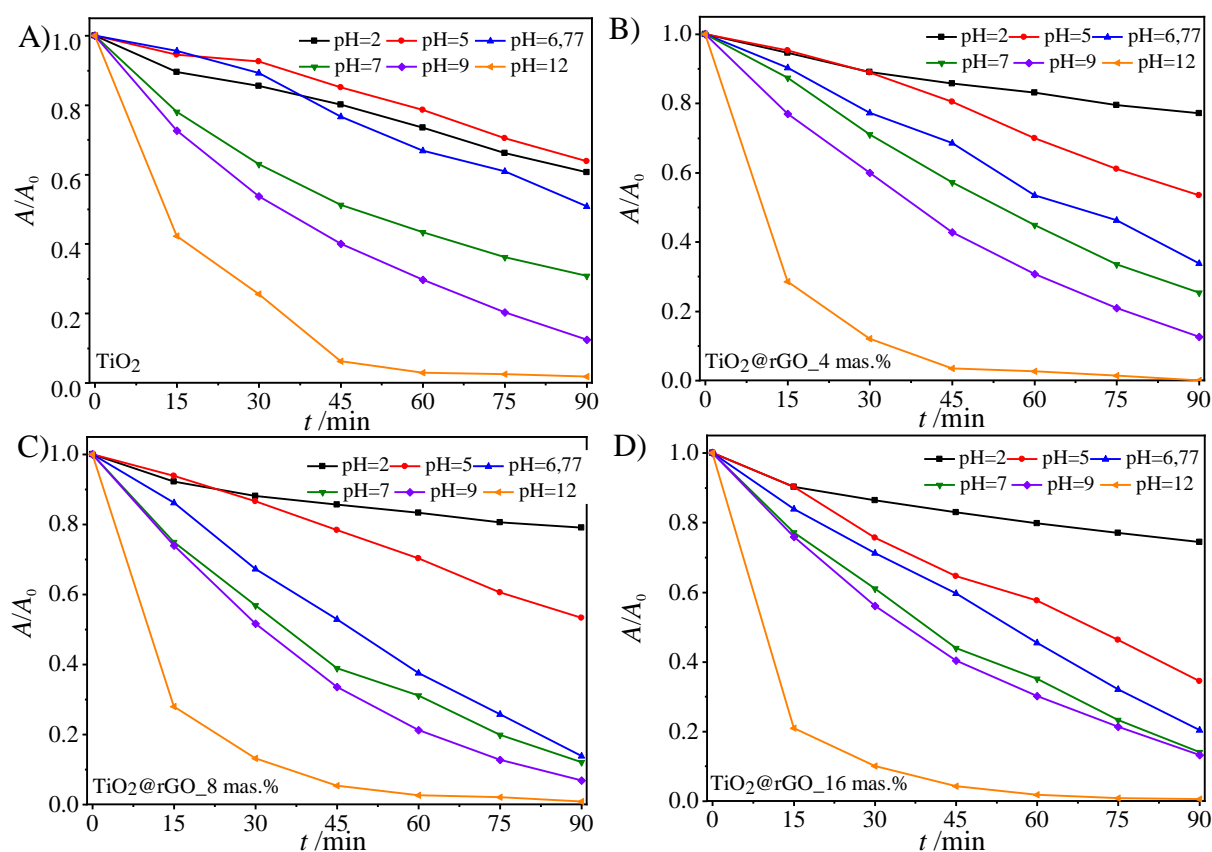
negativno nabijena zbog prisutnosti hidroksilnih iona. Posljedično, kationi metilenskog modrila lako adsorbiraju na površinu fotokatalizatora zbog elektrostatskih privlačnih sila. Stoga su alkalne pH vrijednosti povoljnije za adsorpciju metilenskog modrila na pripravljene fotokatalizatore. Također uočavam, kako adsorpcija raste s količinom rGO u pripremljenim $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitima. Kod $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$, površina adsorbenta je pozitivna što dovodi do elektrostatske odbojnosti između kationa bojila i fotokatalizatora te posljedično rezultira smanjenim postotkom adsorpcije. U kiselim uvjetima, H^+ ioni prisutni su u većoj koncentraciji koji se natječu s kationima bojila za aktivna mjesta na površini fotokatalizatora.



Slika 4.36. A) Ukupna adsorpcija (ultrazvuk + miješanje) metilenskog modrila nakon 75 min i B) djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila nakon 120 min, η (metilensko modrilo)=10 mg L⁻¹, V=30 mL, m (katalizatora)=15 mg pri temperaturi od $22 \pm 0,5$ °C uz simulirano Sunčevo zračenje za pH vrijednosti 2, 5, 7, 9 i 12.

Djelotvornost fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila povećavala se s porastom pH vrijednosti za sve pripravljene katalizatore s vremenom ozračivanja kao što je prikazano na [slici 4.36. B](#)). Pri nižim pH vrijednostima odnosno kiselim uvjetima pripremljena površina fotokatalizatora ima pozitivan naboj što dovodi do protonacije aktivnih mjesta. Metilensko modrilo je kationsko bojilo stoga se stvara elektrostatsko odbijanje s pozitivno nabijenim molekulama bojila i površinom fotokatalizatora. S druge strane, pri višim pH vrijednostima, kao što je gore navedeno, površina fotokatalizatora postaje alkalna što dovodi do deprotonacije.

U alkalnim uvjetima postoji veći broj negativnih mjesta na vanjskoj površini fotokatalizatora. Proces se odvija zbog interakcije kationa bojila s negativnim mjestima fotokatalizatora te su posljedično elektrostatska privlačenja molekula bojila s fotokatalizatorom značajna pri višim pH vrijednostima što je rezultiralo većom djelotvornošću fotokatalitičke razgradnje. Kod alkalnih pH vrijednosti prisutni su hidroksidni ioni koji sudjeluju u interakciji sa šupljinama što rezultira povećanim stvaranjem radikala smanjenjem rekombinacije elektron-šupljina [307]. Posljedica toga je učinkovitija djelotvornost razgradnje otopine metilenskog modrila pomoću pripremljenih fotokatalizatora iz ultračiste vode u alkalnim uvjetima pomoću ozračivanja simuliranim Sunčevim zračenjem (vidjeti [sliku 4.37. A–D](#)). Također, utvrđeno je kako nakon provedenih fotokatalitičkih ispitivanja nije bilo promjene pH vrijednosti u odnosu na početnu ispitivanu pH vrijednost što ukazuje na nestvaranje dodatnih spojeva u otopini.

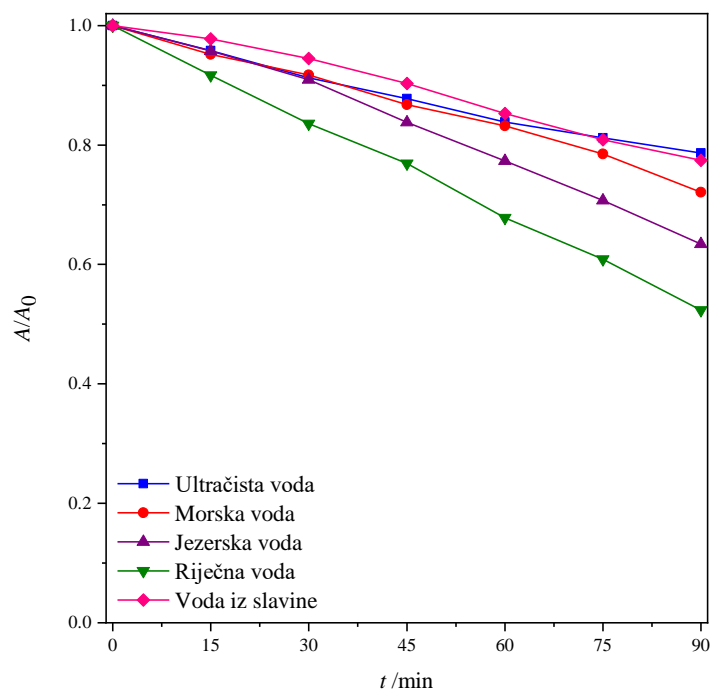


Slika 4.37. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila, γ_0 (metilensko modrilo)=10 mg L⁻¹, V=30 mL, m (katalizatora)=15 mg pri temperaturi od $22 \pm 0,5$ °C za pH vrijednosti 2; 5; 6,77; 7; 9 i 12: A) TiO_2 , B) $\text{TiO}_2@r\text{GO}_4$ mas.%, C) $\text{TiO}_2@r\text{GO}_8$ mas.% i D) $\text{TiO}_2@r\text{GO}_{16}$ mas.%.

4.3.6. Utjecaj vodene matrice

Na razgradnju zagađivala fotokatalitičkim procesima uvelike utječe sastav vodene matrice koju je potrebno tretirati [259]. Prirodne vode obično sadrže anorganske soli i organske tvari. Ukupni sastav vode ima utjecaj na kinetiku razgradnje zagađivala. Odabrano je četiri uzorka prirodne vode zbog njihove važnosti za okoliš i ljude. Podaci o pH vrijednosti i vodljivosti uzoraka vode navedeni su u [tablici 3.3.](#) pH vrijednosti uzoraka vode bile su između 7,16 i 8,37 što je malo više u odnosu na ultračistu vodu (pH=6,77) koja je korištena u ostalim provedenim eksperimentima. Ultračista voda ima najmanju vodljivost u odnosu na vode iz okoliša koje imaju značajno veću vodljivost odnosno sadrže veliki broj iona. Morska voda pokazala je najveću vodljivost.

[Slika 4.38.](#) prikazuje promjenu relativne apsorbancije metilenskog modrila (obezbojenja pri 664 nm) u različitim vodenim medijima ozračenim simuliranom Sunčevom svjetlošću. Tijekom 90 min uočena je veća fotolitička razgradnja metilenskog modrila u riječnoj i jezerskoj vodi u odnosu na ostale vodene medije. Uzrok veće fotolitičke razgradnje bojila u riječnoj i jezerskoj vodi su prisutni anorganski ioni i otopljene organske tvari koji djeluju kao promotori reakcije te pospješuju fotolitičku razgradnju metilenskog modrila u odnosu na ultračistu vodu koja sadrži vrlo malu količinu istih (vidjeti [tablicu 3.3.](#)). Komponente koje se nalaze u prirodnim vodama povećavaju brzinu uklanjanja zagađivala posredstvom neizravne fotolize koja je rezultat djelovanja reaktivnih vrsta kisika nastalih zračenjem fotosezibilizatora odnosno otopljenih organskih spojeva u vodenoj matrici [259].



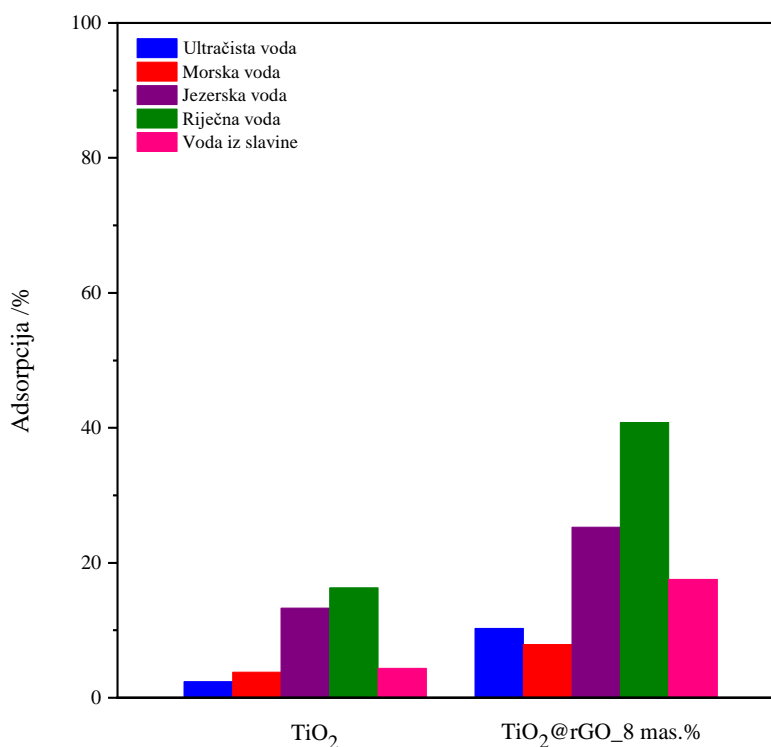
Slika 4.38. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila (obezbojenja pri 664 nm) u ovisnosti o vremenu fotolitičke razgradnje u različitim vodenim medijima nakon 120 min osvjetljavanja, γ_0 (metilensko modrilo) = 10 mg L^{-1} , $V=30 \text{ mL}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ uz simulirano Sunčevo zračenje.

Linearna ovisnost promjene apsorbancije otopine metilenskog modrila o vremenu ozračivanja prikazana je u [prilogu 11 A](#)). Vrijednosti djelotvornosti fotolitičke razgradnje te konstante brzine razgradnje uz pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za različite vodene medije prikazane su u [tablici 4.20](#). Vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) potvrđuju da brzina fotolitičke razgradnje slijedi reakciju pseudo prvog reda (vidjeti [tablicu 4.20](#)).

Tablica 4.20. Vrijednosti djelotvornosti fotolitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za različite vodene medije, γ_0 (metilensko modrilo)=10 mg L⁻¹, V=30 mL pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C uz simulirano Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – [Prilog 11. A](#)).

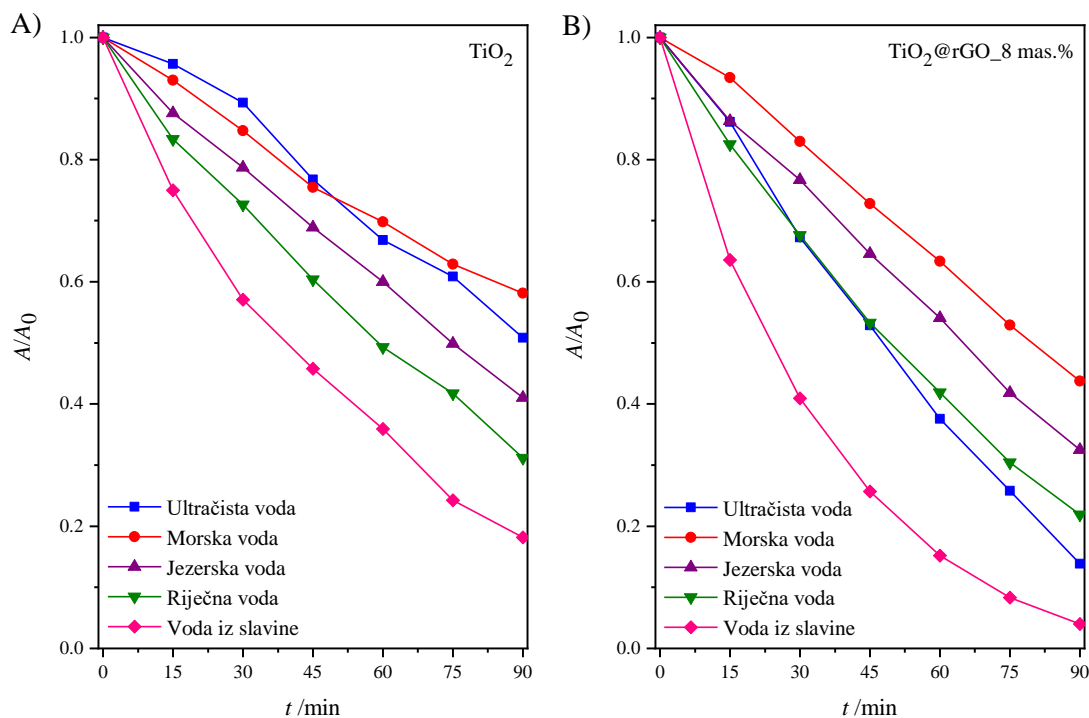
Vodeni medij	η (nakon 90 min), %	k' (nakon 90 min) × 10 ⁻³ , min ⁻¹	R^2
Ultračista voda	21,35	2,71	0,99415
Morska voda	27,89	3,49	0,98291
Jezerska voda	36,59	5,08	0,97657
Riječna voda	47,66	7,07	0,98819
Voda iz slavine	22,55	2,97	0,98257

[Slika 4.39.](#) prikazuje ukupnu adsorpciju (ultrazvuk + miješanje) metilenskog modrila na površinu pripremljenih nanočestica TiO₂ i TiO₂@rGO_8 mas.% nanokompozita. Vidljivo je kako pripremljeni TiO₂@rGO_8 mas.% nanokompozit pokazuje veću adsorpciju u odnosu na nanočestice TiO₂. Dobiveni rezultati su očekivani zbog prisutnosti reduciranoga grafenova oksida u nanokompozitu. Uspoređujući adsorpciju bojila na fotokatalizatorima (TiO₂ i TiO₂@rGO_8 mas.%) u prisutnosti različitih vodenih medija, vidljivo je kako je u prisutnosti vodenih medija iz rijeke i jezera izmjerena veća adsorpcija u odnosu na druge vodene medije za oba katalizatora.



Slika 4.39. Ukupna adsorpcija (ultrazvuk + miješanje) metilenskog modrila nakon 75 min u različitim vodenim medijima za TiO₂ i TiO₂@rGO_8 mas.% za γ (metilensko modrilo)=10 mg L⁻¹, V=30 mL, *m* (katalizatora)=15 mg pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C.

Iz rezultata prikazanih na [slici 4.40.](#) vidljivo je kako se upotrebom TiO₂@rGO_8 mas.% nanokompozita može učinkovito razgraditi metilensko modrilo u svim vodenim matricama, uključujući morsku vodu, iako je za potpunu razgradnju potrebno dodatno vrijeme. Vrijeme potrebno za razgradnju bojila najkraće je u vodi iz slavine, a najduže u morskoj vodi, redom: voda iz slavine > ultračista voda > riječna voda > jezerska voda > morska voda, pokazujući značajnu ovisnost o korištenom vodenom mediju. Uspoređujući fotokatalitičku razgradnju otopine metilenskog modrila s TiO₂ vidljivo je kako je razgradnja smanjena. Uzrok različitog redoslijeda djelotvornosti razgradnje otopine metilenskog modrila je u tome što na razgradnju utječe prisutnost rGO u nanokompozitu kao i njegova interakcija s prisutnim ionima u vodenim medijima (vidjeti [sliku 4.40. A\) i B\)](#)). Na temelju dobivenih rezultata može se zaključiti da se pripremljeni TiO₂@rGO_8 mas.% fotokatalizator može učinkovito koristiti za razgradnju zagađivala metilenskog modrila iz različitih prirodnih vodenih medija.



Slika 4.40. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila (obezbojenja pri 664 nm) u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje u različitim vodenim medijima za A) TiO₂ i B) TiO₂@rGO_8 mas.% uz simulirano Sunčevo zračenje za γ_0 (metilensko modrilo)=10 mg L⁻¹, V=30 mL, m (katalizatora)=15 mg pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C.

Linearna ovisnost promjene apsorbancije otopine metilenskog modrila o vremenu ozračivanja prikazana je u [prilogu 11 B\) i C\)](#). Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje te konstante brzine razgradnje uz pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za različite vodene medije prikazane su u [tablici 4.21](#). Vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) potvrđuju da brzina razgradnje slijedi reakciju pseudo prvog reda (vidjeti [tablicu 4.21](#)).

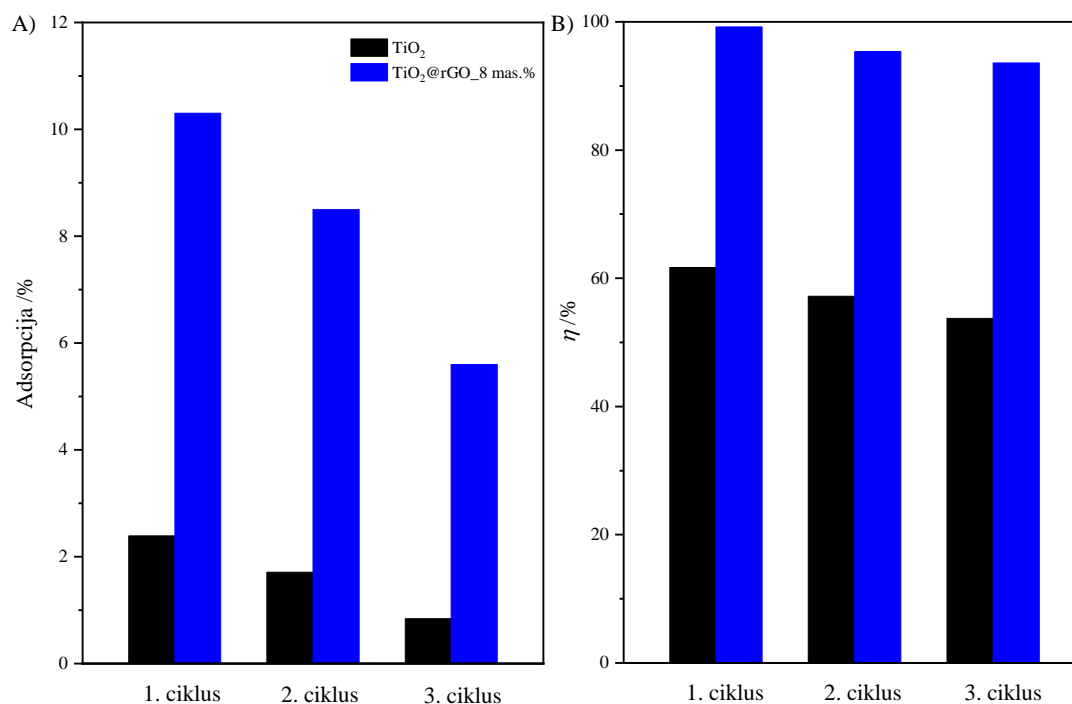
Tablica 4.21. Vrijednosti djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje (η), konstante brzine reakcije pseudo prvog reda (k') i pripadajuće vrijednosti koeficijenta determinacije (R^2) procesa razgradnje bojila metilenskog modrila za različite vodene medije, γ_0 (metilensko modrilo)=10 mg·L⁻¹, $V=30$ mL, m (katalizatora)=15 mg pri temperaturi od $22 \pm 0,5$ °C, uz simulirano Sunčevo zračenje (izračunato iz nagiba pravca – [Prilog 11 B](#)) i [C](#))).

Uzorak	Vodeni medij	η (nakon 90 min), %	k' (nakon 90 min) $\times 10^{-3}$, min ⁻¹	R^2
TiO ₂	Ultračista voda	49,14	7,67	0,96909
	Morska voda	41,84	6,19	0,99708
	Jezerska voda	58,96	9,69	0,98648
	Riječna voda	68,83	12,54	0,98905
	Voda iz slavine	81,84	18,66	0,99347
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	Ultračista voda	86,13	21,24	0,94711
	Morska voda	56,22	9,25	0,97699
	Jezerska voda	67,48	12,31	0,97649
	Riječna voda	78,07	16,73	0,98639
	Voda iz slavine	95,98	35,01	0,98935

4.4. Ponovna uporaba fotokatalizatora

Za praktičnu primjenu je fotoaktivnost nanomaterijala vrlo važan čimbenik. S obzirom da je pripravljeni TiO₂@rGO_8 mas.% nanokompozitni materijal pokazao superiornu fotokatalitičku aktivnost prilikom mjerenja različitih parametara fotokatalitičkog procesa, odabran je kao najprikladniji nanokompozit za ispitivanje primjene u više uzastopnih ciklusa uz primjenu simuliranog Sunčeva zračenja. Također kao referentni materijal odabran je pripravljeni TiO₂ fotokatalizator. Rezultati provedene stabilnosti i ponovne uporabe pripravljenih TiO₂ i TiO₂@rGO_8 mas.% nanokompozita prikazani su na [slici 4.41. A](#)) i [B](#)). Vidljivo je blago smanjenje djelotvornosti fotokatalitičke aktivnosti oba pripravljenja fotokatalizatora nakon provedenog prvog ciklusa (vidjeti [sliku 4.40.](#)). Posljedica smanjenja djelotvornosti fotokatalitičke aktivnosti uzrokovana je blokiranjem aktivnih mjesta na površini fotokatalizatora zbog adsorpcije molekula bojila metilenskog modrila iako su fotokatalizatori između ciklusa isprani ultračistom vodom i etanolom (vidjeti [sliku 4.41. A](#)) [288]. Kroz fotokatalitičke cikluse stabilnosti uočena je blaga promjena boje fotokatalizatora. Bijela boja nanočestica TiO₂ materijala dobila je bijelo-plavu boju, a kod TiO₂@rGO_8 mas.% nanokompozita uočena je sivo-plava boja. Tijekom tri uzastopna fotokatalitička ciklusa uklanjanje metilenskog modrila se smanjilo s 61,71 % na 53,76 % za TiO₂ fotokatalizator, a

kod $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% nanokompozita razgradnja je smanjena s 99,20 % na 93,61 % (vidjeti [sliku 4.41. B](#)) i [prilog 12](#)).



Slika 4.41. Uklanjanje bojila tijekom tri uzastopna ciklusa A) adsorpcije i B) djelotvornosti fotokatalitičke razgradnje otopine metilenskog modrila za pripravljene uzorke nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% nanokompozita tijekom tri uzastopna ciklusa (γ (metilensko modrilo)= $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V=30 \text{ mL}$, m (katalizatora)= 15 mg pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ uz simulirano Sunčevo zračenje).

5. ZAKLJUČCI

Na temelju izloženih rezultata u doktorskoj disertaciji moguće je zaključiti sljedeće o fotokatalitičkoj učinkovitosti pripremljenog $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitnog fotokatalizatora:

- ✓ Hummersovom metodom sintetiziran je grafenov oksid što je potvrđeno XRD analizom, dok je hidrotermalnom metodom uz toplinsku obradu provedena uspješna redukcija grafenova oksida. Strukturne, morfološke i optičke značajke potvrdile su uspješnu oksidaciju grafita u grafenov oksid, a toplinskom obradom redukciju grafenova oksida u reducirani grafenov oksid. XRD analizom također je utvrđen gubitak kristalnosti nakon procesa oksidacije prirodnog grafita što je posljedica stvaranja defekata u strukturi GO. SEM analizom potvrđena je morfologija GO i rGO koja odgovara literaturnim izvorima. Ramanovom analizom utvrđena je veća prisutnost defekata nakon redukcije GO. Uspješna redukcija GO potvrđena je FTIR i XPS analizama gdje je utvrđena značajno smanjena količina kisikovih funkcionalnih skupina u odnosu na GO. Fotoluminiscencijskom analizom utvrđeno je smanjenje rekombinacije elektrona i šupljina u rGO u odnosu na GO.
- ✓ Hidrotermalnom/solvotermalnom sintezom uz toplinsku obradu pri 300 °C sintetizirani su uzorci nanočestica TiO_2 i $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita s udjelima reduciranoga grafenova oksida od 4, 8 i 16 mas.%.
- ✓ Dokazano je da rGO u pripremljenim $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitima utječe na strukturnu, morfološku, optičku i fotokatalitičku aktivnost. XRD i Raman analizom utvrđena je prisutnost anatas faze TiO_2 bez prisutnosti rutilne faze. XPS analizom potvrđeno je postojanje Ti–O–C veze što ukazuje na snažnu interakciju između titanijeva dioksida i reduciranoga grafenova oksida u pripremljenim nanokompozitima.
- ✓ Utvrđeno je kako dodatak rGO u $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitima utječe na smanjenje veličine kristalita, energije energetske procjepa i rekombinacije elektron–šupljina, povećanje specifične površine te poboljšanja fotokatalitičke aktivnosti titanijeva dioksida. Specifične površine pripremljenih uzoraka $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita su veće u odnosu na nanočestice TiO_2 . XRD analizom utvrđena je vrlo mala veličina kristalita pripremljenih uzoraka, a posebno smanjena veličina kristalita u $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitima. Izračunate veličine kristalita vrlo su slične prosječnim veličinama čestica određenim iz TEM mikrografija. Dobivene bliske vrijednosti ukazuju kako u slučaju istraživanih uzoraka čestica je istovjetna kristalitu.
- ✓ Svi pripremljeni uzorci $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozita pokazuju bolju fotokatalitičku aktivnost od nanočestica TiO_2 za sve ispitivane parametre fotokatalitičkoga procesa.

Utvrđeno je kako uz obezbojenje metilenskog modrila paralelno se uspješno provodi i uklanjanje aromatske strukture zagađivala. Ispitivanjem utjecaja koncentracije katalizatora, potvrđeno je kako s porastom količine katalizatora raste učinkovitost uklanjanja metilenskog modrila pod simuliranim Sunčevim zračenjem. Koncentracija od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pokazala se optimalnom za sve pripravljene fotokatalizatore jer dodatkom koncentracije od $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ razgradnja metilenskog modrila nije bila značajno učinkovitija u odnosu na dvostruko manju količinu katalizatora, odnosno aktivne površine katalizatora. U istraživanom fotokatalitičkom procesu kada je proučavana početna koncentracija metilenskog modrila, pokazalo se kako koncentracija zagađivala značajno utječe na brzinu razgradnje. S porastom početne koncentracije metilenskog modrila učinkovitost razgradnje se smanjivala pod simuliranim Sunčevim zračenjem. Početna koncentracija od $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ metilenskog modrila pokazala se optimalnom koncentracijom za uklanjanje zagađivala za pripravljene fotokatalizatore.

- ✓ Fotokatalitička aktivnost pripremljenih fotokatalizatora za uklanjanje metilenskog modrila iz ultračiste vode pod ultraljubičastim, simuliranim i prirodnim Sunčevim zračenjem pokazala je kako intenzitet zračenja utječe na učinkovitost razgradnje zagađivala. Simulirano Sunčevo zračenje pokazalo se pristupačnim izvorom svjetlosti za učinkovitu fotokatalitičku razgradnju metilenskog modrila u odnosu na ultraljubičasto zračenje. Također, pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozit pokazao je potencijal u razgradnji metilenskog modrila upotrebom prirodnog Sunčevog zračenja kao ekonomskim i ekološki prihvatljivim izvorom svjetlosti.
- ✓ Utvrđeno je kako pH vrijednost otopine metilenskog modrila ima utjecaja na fotokatalitičku učinkovitost razgradnje zagađivala. Maksimalna učinkovitost vidljiva je kod vrijednosti $\text{pH}=12$ što ukazuje kako je na fotokatalitičku učinkovitost utjecao površinski naboj fotokatalizatora jer je metilensko modrilo kationski spoj. Potvrđeno je kako različite količine rGO u pripremljenim $\text{TiO}_2@\text{rGO}$ nanokompozitima nisu značajno utjecale na fotokatalitičku aktivnost razgradnje metilenskog modrila.
- ✓ Dokazano je da priroda vodenog medija utječe na fotolitičku i fotokatalitičku aktivnost razgradnje metilenskog modrila. Utvrđeno je kako metilensko modrilo fotolizira iz riječne i jezerske vode brže u odnosu na vodu iz slavine, morske i ultračiste vode upotrebom simuliranog Sunčevog zračenja. Potvrđeno je kako se učinkovitost razgradnje metilenskog modrila smanjuje redoslijedom voda iz slavine > ultračista voda > riječna voda > jezerska voda > morska voda upotrebom $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% fotokatalizatora pod simuliranim Sunčevim zračenjem. Učinkovitost razgradnje

metilenskog modrila iz različitih vodenih medija je postojana što ukazuje kako pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% fotokatalizator omogućuje njegovu primjenu u prirodnim vodenim medijima.

- ✓ Rezultati su pokazali da se pripremljeni $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas.% nanokompozit može koristiti u tri uzastopna ciklusa uz zadržavanje fotokatalitičke aktivnosti preko 90 %.

5.1. Mogući smjerovi nastavka istraživačkog rada

Na temelju dobivenih rezultata u sklopu doktorskog rada, predlažu se sljedeće mogućnosti proširenja istraživanja:

- Detaljno ispitati mehanizam razgradnje metilenskog modrila odnosno odrediti utjecaj reaktivnih vrsta kisika na mehanizam razgradnje metilenskog modrila.
- Ispitivanje antibakterijskih svojstava pripremljenih fotokatalizatora.
- Imobilizacija pripremljenih fotokatalizatora na inertne nosače zbog praktične primjene.

LITERATURA

- [1] F. Mazzoni *et al.*, “Investigating the characteristics of residential end uses of water: A worldwide review,” *Water Res.*, vol. 230, p. 119500, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.119500>.
- [2] S. Natarajan, H. C. Bajaj, and R. J. Tayade, “Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process,” *J. Environ. Sci.*, vol. 65, pp. 201–222, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.03.011>.
- [3] J. Musial, R. Krakowiak, D. T. Mlynarczyk, T. Goslinski, and B. J. Stanis, “Titanium Dioxide Nanoparticles in Food and Personal Care Products—What Do We Know about Their Safety?,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 6. 2020. doi: 10.3390/nano10061110.
- [4] A. T. Adeleye, K. I. John, P. G. Adeleye, A. A. Akande, and O. O. Banjoko, “One-dimensional titanate nanotube materials: heterogeneous solid catalysts for sustainable synthesis of biofuel precursors/value-added chemicals—a review,” *J. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 33, pp. 18391–18416, 2021, doi: 10.1007/s10853-021-06473-1.
- [5] Á. Tolosana-Moranchel, A. Manassero, M. L. Satuf, O. M. Alfano, J. A. Casas, and A. Bahamonde, “Influence of TiO₂-rGO optical properties on the photocatalytic activity and efficiency to photodegrade an emerging pollutant,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 246, no. November 2018, pp. 1–11, 2019, doi: 10.1016/j.apcatb.2019.01.054.
- [6] E. Kusiak-Nejman *et al.*, “Methylene blue decomposition on TiO₂/reduced graphene oxide hybrid photocatalysts obtained by a two-step hydrothermal and calcination synthesis,” *Catal. Today*, vol. 357, pp. 630–637, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.078>.
- [7] “IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans,” *Gen. Introd. to Chem. Dye. Int. Agency Res. Cancer*, vol. 93, pp. 9–38, 2010, doi: 10.1136/jcp.48.7.691-a.
- [8] E. Rapo and S. Tonk, “Factors Affecting Synthetic Dye Adsorption ; Desorption Studies : A Review of Results from the Last Five Years,” *Molecules*, vol. 26, no. 5419, 2021, doi: 10.3390/molecules26175419.
- [9] I. Zerín, N. Farzana, A. S. M. Sayem, D. M. Anang, and J. Haider, “Potentials of Natural Dyes for Textile Applications,” in *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, 2020, pp. 873–883. doi: 10.1016/b978-0-12-803581-8.11668-6.
- [10] M. Farhan Hanafi and N. Sapawe, “A review on the water problem associate with organic pollutants derived from phenol, methyl orange, and remazol brilliant blue dyes,” *Mater. Today Proc.*, vol. 31, no. 2020, pp. A141–A150, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2021.01.258.
- [11] T. F. G. G. Cova, A. A. C. C. Pais, and J. S. Seixas de Melo, “Reconstructing the historical synthesis of mauveine from Perkin and Caro: procedure and details,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 6806, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-07239-z.
- [12] M. M. Sousa, M. J. Melo, A. J. Parola, P. J. T. Morris, H. S. Rzepa, and J. Sérgio Seixas De Melo, “A study in mauve: Unveiling Perkin’s dye in historic samples,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 14, no. 28, pp. 8507–8513, 2008, doi: 10.1002/chem.200800718.
- [13] S. Benkhaya, S. M’rabet, and A. El Harfi, “A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 115, no. January, p. 107891, 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107891.
- [14] M. Berradi *et al.*, “Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs,” *Heliyon*, vol. 5, no. 11, 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e02711.
- [15] S. Benkhaya, S. M’rabet, and A. El Harfi, “Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes,” *Heliyon*, vol. 6, no. 1, 2020, doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271.
- [16] Markandeya, D. Mohan, and S. P. Shukla, “Hazardous consequences of textile mill effluents on soil and their remediation approaches,” *Clean. Eng. Technol.*, vol. 7, no. February, p. 100434, 2022, doi: 10.1016/j.clet.2022.100434.
- [17] D. Bhardwaj and N. Bharadvaja, “Journal of Water Process Engineering Phycoremediation of effluents containing dyes and its prospects for value-added products : A review of opportunities,” *J. Water Process Eng.*, vol. 41, no. February, p. 102080, 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102080.
- [18] C. R. Holkar, A. J. Jadhav, D. V. Pinjari, N. M. Mahamuni, and A. B. Pandit, “A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches,” *J. Environ. Manage.*, vol. 182, pp. 351–366, 2016, doi: 10.1016/j.jenvman.2016.07.090.
- [19] R. Al-Tohamy *et al.*, “A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 231, p. 113160, 2022, doi: 10.1016/j.ecoenv.2021.113160.
- [20] H. Ben Slama *et al.*, “Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods,” *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 14, pp. 1–21, 2021, doi: 10.3390/app11146255.

- [21] Tiyasha, T. M. Tung, and Z. M. Yaseen, "A survey on river water quality modelling using artificial intelligence models: 2000–2020," *J. Hydrol.*, vol. 585, p. 124670, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.124670>.
- [22] M. O. Dinka, "Safe Drinking Water: Concepts, Benefits, Principles and Standards," M. Glavan, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2018, p. Ch. 10. doi: 10.5772/intechopen.71352.
- [23] R. Jain, M. K. Camarillo, and W. T. Stringfellow, "Chapter 3 - Threats," in *Drinking Water Security for Engineers, Planners, and Managers*, R. Jain, M. K. Camarillo, and W. T. B. T.-D. W. S. for E. Stringfellow Planners, and Managers, Eds. Boston: Butterworth-Heinemann, 2014, pp. 45–67. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411466-1.00003-3>.
- [24] L. Lin, H. Yang, and X. Xu, "Effects of Water Pollution on Human Health and Disease Heterogeneity: A Review," *Front. Environ. Sci.*, vol. 10, no. June, 2022, doi: 10.3389/fenvs.2022.880246.
- [25] P. Singh, P. Shandilya, P. Raizada, A. Sudhaik, A. Rahmani-Sani, and A. Hosseini-Bandegharaci, "Review on various strategies for enhancing photocatalytic activity of graphene based nanocomposites for water purification," *Arab. J. Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 3498–3520, 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2018.12.001.
- [26] S. Dutta, B. Gupta, S. K. Srivastava, and A. K. Gupta, "Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review," *Mater. Adv.*, vol. 2, no. 14, pp. 4497–4531, 2021, doi: 10.1039/D1MA00354B.
- [27] S. Mani and R. N. Bharagava, "Textile Industry Wastewater Environmental and Health Hazards and Treatment Approaches," in *Recent Advances in Environmental Management*, no. December, 2018. doi: <https://doi.org/10.1201/9781351011259>.
- [28] J. Sharma, S. Sharma, and V. Soni, "Classification and impact of synthetic textile dyes on Aquatic Flora : A review," *Reg. Stud. Mar. Sci.*, vol. 45, no. 101802, 2021, doi: 10.1016/j.rsma.2021.101802.
- [29] R. V Khandare and S. P. Govindwar, "Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects," *Biotechnol. Adv.*, vol. 33, no. 8, pp. 1697–1714, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.09.003>.
- [30] M. R. Al-Mamun, S. Kader, M. S. Islam, and M. Z. H. Khan, "Photocatalytic activity improvement and application of UV-TiO₂ photocatalysis in textile wastewater treatment: A review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 5, 2019, doi: 10.1016/j.jece.2019.103248.
- [31] T. A. Aragaw and F. M. Bogale, "Biomass-Based Adsorbents for Removal of Dyes From Wastewater : A Review," *Front. Environ. Sci.*, vol. 9, no. December, 2021, doi: 10.3389/fenvs.2021.764958.
- [32] I. Zinicovscaia, "Conventional Methods of Wastewater Treatment," in *Cyanobacteria for Bioremediation of Wastewaters*, I. Zinicovscaia and L. Cepoi, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 17–25. doi: 10.1007/978-3-319-26751-7_3.
- [33] S. Ledakowicz, M. Solecka, and R. Zylla, "Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes," *J. Biotechnol.*, vol. 89, no. 2, pp. 175–184, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(01\)00296-6](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00296-6).
- [34] Q. Liu, "Pollution and Treatment of Dye Waste-Water," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 514, no. 5, 2020, doi: 10.1088/1755-1315/514/5/052001.
- [35] W. A. Al-Amrani, P. E. Lim, C. E. Seng, and W. S. Wan Ngah, "Factors affecting bio-decolorization of azo dyes and COD removal in anoxic-aerobic REACT operated sequencing batch reactor," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, no. 2, pp. 609–616, 2014, doi: 10.1016/j.jtice.2013.06.032.
- [36] A. Buthiyappan, A. R. Abdul Aziz, and W. M. A. Wan Daud, "Recent advances and prospects of catalytic advanced oxidation process in treating textile effluents," *Rev. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 1, pp. 1–47, 2016, doi: 10.1515/revce-2015-0034.
- [37] R. Chandra, R. N. Bharagava, A. Kapley, and H. J. Purohit, "Bacterial diversity, organic pollutants and their metabolites in two aeration lagoons of common effluent treatment plant (CETP) during the degradation and detoxification of tannery wastewater," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 3, pp. 2333–2341, 2011, doi: 10.1016/j.biortech.2010.10.087.
- [38] B. Lellis, C. Z. Fávoro-Polonio, J. A. Pamphile, and J. C. Polonio, "Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms," *Biotechnol. Res. Innov.*, vol. 3, no. 2, pp. 275–290, 2019, doi: 10.1016/j.biori.2019.09.001.
- [39] F. Mashkoo and A. Nasar, "Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 500, p. 166408, 2020, doi: 10.1016/j.jmmm.2020.166408.
- [40] O. S. Bayomie, H. Kandeel, T. Shoeib, H. Yang, N. Youssef, and M. M. H. El-Sayed, "Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-64727-5.
- [41] A. Salimi and A. Roosta, "Experimental solubility and thermodynamic aspects of methylene blue in different solvents," *Thermochim. Acta*, vol. 675, no. March, pp. 134–139, 2019, doi: 10.1016/j.tca.2019.03.024.

- [42] V. L. Pham, D. G. Kim, and S. O. Ko, "Mechanisms of Methylene Blue Degradation by Nano-Sized β -MnO₂ Particles," *KSCE J. Civ. Eng.*, vol. 24, no. 5, pp. 1385–1394, 2020, doi: 10.1007/s12205-020-2036-4.
- [43] A. Nasrullah *et al.*, "Potential biosorbent derived from *Calligonum polygonoides* for removal of methylene blue dye from aqueous solution," *Sci. World J.*, vol. 2015, 2015, doi: 10.1155/2015/562693.
- [44] I. Khan *et al.*, "Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation," *Water (Switzerland)*, vol. 14, no. 2, pp. 1–33, 2022, doi: 10.3390/w14020242.
- [45] N. E.-A. El-Naggar and N. H. Rabei, "Bioprocessing optimization for efficient simultaneous removal of methylene blue and nickel by *Gracilaria* seaweed biomass," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, p. 17439, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-74389-y.
- [46] A. Purabgola, N. Mayilswamy, and B. Kandasubramanian, "Graphene-based TiO₂ composites for photocatalysis & environmental remediation: synthesis and progress," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 29, no. 22, pp. 32305–32325, 2022, doi: 10.1007/s11356-022-18983-9.
- [47] Y. Lin, J. Ma, W. Liu, Z. Li, and K. He, "Efficient removal of dyes from dyeing wastewater by powder activated charcoal/titanate nanotube nanocomposites: adsorption and photoregeneration" *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 10, pp. 10263–10273, 2019, doi: 10.1007/s11356-019-04218-x.
- [48] M. Contreras, C. D. Grande-Tovar, W. Vallejo, and C. Chaves-López, "Bio-removal of methylene blue from aqueous solution by *Galactomyces geotrichum* KL20A," *Water (Switzerland)*, vol. 11, no. 2, pp. 1–13, 2019, doi: 10.3390/w11020282.
- [49] D. Balarak, M. Bazzi, Z. Shehu, and K. Chandrika, "Application of Surfactant-Modified Bentonite for Methylene Blue Adsorption from Aqueous Solution," *Orient. J. Chem.*, vol. 36, no. 02, pp. 293–299, 2020, doi: 10.13005/ojc/360212.
- [50] A. H. Mijinyawa, G. Durga, and A. Mishra, "A sustainable process for adsorptive removal of methylene blue onto a food grade mucilage: kinetics, thermodynamics, and equilibrium evaluation," *Int. J. Phytoremediation*, vol. 21, no. 11, pp. 1122–1129, 2019, doi: 10.1080/15226514.2019.1606785.
- [51] M. Calderón, T. Weitzel, M. F. Rodriguez, and A. Ciapponi, "Methylene blue for treating malaria.," *The Cochrane Database of Systematic Reviews*, vol. 2017, no. 10, Oct. 2017. doi: 10.1002/14651858.CD012837.
- [52] B. Saha, S. Chowdhury, D. Sanyal, K. Chattopadhyay, and G. Suresh Kumar, "Comparative Study of Toluidine Blue O and Methylene Blue Binding to Lysozyme and Their Inhibitory Effects on Protein Aggregation," *ACS Omega*, vol. 3, no. 3, pp. 2588–2601, Mar. 2018, doi: 10.1021/acsomega.7b01991.
- [53] M. K. Uddin and A. Nasar, "Decolorization of Basic Dyes Solution by Utilizing Fruit Seed Powder," *KSCE J. Civ. Eng.*, vol. 24, no. 2, pp. 345–355, 2020, doi: 10.1007/s12205-020-0523-2.
- [54] M. Oz, D. E. Lorke, M. Hasan, and G. A. Petroianu, "Cellular and molecular actions of Methylene Blue in the nervous system.," *Med. Res. Rev.*, vol. 31, no. 1, pp. 93–117, Jan. 2011, doi: 10.1002/med.20177.
- [55] M. Marimuthu, B. Praveen Kumar, L. Mariya Salomi, M. Veerapandian, and K. Balamurugan, "Methylene Blue-Fortified Molybdenum Trioxide Nanoparticles: Harnessing Radical Scavenging Property," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 50, pp. 43429–43438, Dec. 2018, doi: 10.1021/acsmi.8b15841.
- [56] J. C. Y. Lo, M. A. Darracq, and R. F. Clark, "A review of methylene blue treatment for cardiovascular collapse.," *J. Emerg. Med.*, vol. 46, no. 5, pp. 670–679, May 2014, doi: 10.1016/j.jemermed.2013.08.102.
- [57] S. K. Moideen, A. Anas, J. Sobhanan, H. Zhao, and V. Biju, "Photoeradication of aquatic pathogens by curcumin for clean and safe drinking water," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 432, p. 114104, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114104>.
- [58] L. Hossain, S. K. Sarker, and M. S. Khan, "Evaluation of present and future wastewater impacts of textile dyeing industries in Bangladesh," *Environ. Dev.*, vol. 26, pp. 23–33, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envdev.2018.03.005>.
- [59] M. Patel, R. Kumar, K. Kishor, T. Mlsna, C. U. J. Pittman, and D. Mohan, "Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems: Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods," *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 6, pp. 3510–3673, Mar. 2019, doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00299.
- [60] S. Samsami, M. Mohamadizani, M.-H. Sarrafzadeh, E. R. Rene, and M. Firoozbahr, "Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 143, pp. 138–163, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>.
- [61] M. Behera, J. Nayak, S. Banerjee, S. Chakraborty, and S. K. Tripathy, "A review on the treatment of textile industry waste effluents towards the development of efficient mitigation strategy: An integrated system design approach," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105277, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105277>.
- [62] K. G. Akpomie and J. Conradie, "Advances in application of cotton-based adsorbents for heavy metals trapping, surface modifications and future perspectives," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 201, p. 110825, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110825>.
- [63] A. Abu-Nada, A. Abdala, and G. McKay, "Removal of phenols and dyes from aqueous solutions using

- graphene and graphene composite adsorption: A review,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 5, p. 105858, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105858>.
- [64] A. O. Ibhaddon and P. Fitzpatrick, “Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications,” *Catalysts*, vol. 3, no. 1. 2013. doi: 10.3390/catal3010189.
- [65] M. K. Uddin, “A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade,” *Chem. Eng. J.*, vol. 308, pp. 438–462, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>.
- [66] F. Abiri, N. Fallah, and B. Bonakdarpour, “Sequential anaerobic-aerobic biological treatment of colored wastewaters: case study of a textile dyeing factory wastewater.,” *Water Sci. Technol. a J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.*, vol. 75, no. 5–6, pp. 1261–1269, Mar. 2017, doi: 10.2166/wst.2016.531.
- [67] C. Chao, H. Guan, J. Zhang, Y. Liu, Y. Zhao, and B. Zhang, “Immobilization of laccase onto porous polyvinyl alcohol/halloysite hybrid beads for dye removal.,” *Water Sci. Technol. a J. Int. Assoc. Water Pollut. Res.*, vol. 77, no. 3–4, pp. 809–818, Feb. 2018, doi: 10.2166/wst.2017.594.
- [68] D. Bhatia, N. R. Sharma, J. Singh, and R. S. Kanwar, “Technology Biological methods for textile dye removal from wastewater : A review,” *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 19, pp. 1836–1876, 2017, doi: 10.1080/10643389.2017.1393263.
- [69] S. Ledakowicz and K. Paździor, “Recent Achievements in Dyes Removal Focused on Advanced Oxidation Processes Integrated with Biological Methods,” *Molecules*, vol. 26, no. 4. 2021. doi: 10.3390/molecules26040870.
- [70] D. B. Miklos, C. Remy, M. Jekel, K. G. Linden, J. E. Drewes, and U. Hübner, “Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review,” *Water Res.*, vol. 139, pp. 118–131, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.03.042>.
- [71] A. O. Adeola, B. A. Abiodun, D. O. Adenuga, and P. N. Nomngongo, “Adsorptive and photocatalytic remediation of hazardous organic chemical pollutants in aqueous medium: A review,” *J. Contam. Hydrol.*, vol. 248, p. 104019, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2022.104019>.
- [72] A. Maroudas, P. K. Pandis, A. Chatzopoulou, L. R. Davellas, G. Sourkouni, and C. Argiris, “Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 71, no. October 2020, p. 105367, 2021, doi: 10.1016/j.ultsonch.2020.105367.
- [73] Y. Deng and R. Zhao, “Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment,” *Curr. Pollut. Reports*, vol. 1, no. 3, pp. 167–176, 2015, doi: 10.1007/s40726-015-0015-z.
- [74] G. Martemucci, C. Costagliola, M. Mariano, L. D’andrea, P. Napolitano, and A. G. D’Alessandro, “Free Radical Properties, Source and Targets, Antioxidant Consumption and Health,” *Oxygen*, vol. 2, no. 2. pp. 48–78, 2022. doi: 10.3390/oxygen2020006.
- [75] D. Kanakaraju, B. D. Glass, and M. Oelgemöller, “Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 219, pp. 189–207, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.103>.
- [76] E. M. Cuerda-Correa, M. F. Alexandre-Franco, and C. Fernández-González, “Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview,” *Water*, vol. 12, no. 1, 2020, doi: 10.3390/w12010102.
- [77] Y. Liu, X. He, X. Duan, Y. Fu, D. Fatta-Kassinos, and D. D. Dionysiou, “Significant role of UV and carbonate radical on the degradation of oxytetracycline in UV-AOPs: Kinetics and mechanism,” *Water Res.*, vol. 95, pp. 195–204, 2016, doi: 10.1016/j.watres.2016.03.011.
- [78] K. Tian, L. Hu, L. Li, Q. Zheng, Y. Xin, and G. Zhang, “Recent advances in persulfate-based advanced oxidation processes for organic wastewater treatment,” *Chinese Chem. Lett.*, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2021.12.042>.
- [79] M. Kurian, “Advanced oxidation processes and nanomaterials -a review,” *Clean. Eng. Technol.*, vol. 2, no. March, p. 100090, 2021, doi: 10.1016/j.clet.2021.100090.
- [80] M. Radović Vučić *et al.*, “Comparison of the advanced oxidation processes in the degradation of pharmaceuticals and pesticides in simulated urban wastewater: Principal component analysis and energy requirements,” *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 149, pp. 786–793, 2021, doi: 10.1016/j.psep.2021.03.039.
- [81] A. Klančar *et al.*, “An advanced oxidation process for wastewater treatment to reduce the ecological burden from pharmacotherapy and the agricultural use of pesticides,” *Ecol. Eng.*, vol. 97, pp. 186–195, 2016, doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.09.010.
- [82] U. B. Deshannavar, P. Kumar Singa, D. Gaonkar, A. Gayathri, A. Patil, and L. V. Malade, “Removal of Acid Violet 49 and Acid Red 88 dyes from Aqueous Solutions using Advanced Oxidation Process,” *Mater. Today Proc.*, vol. 24, pp. 1011–1019, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.414.
- [83] T. de Oliveira Guidolin *et al.*, “Photocatalytic pathway on the degradation of methylene blue from aqueous solutions using magnetite nanoparticles,” *J. Clean. Prod.*, vol. 318, no. August, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.128556.
- [84] S. A. Walling, W. Um, C. L. Corkhill, and N. C. Hyatt, “Fenton and Fenton-like wet oxidation for degradation and destruction of organic radioactive wastes,” *npj Mater. Degrad.*, vol. 5, no. 1, p. 50, 2021,

- doi: 10.1038/s41529-021-00192-3.
- [85] P. Ajo, I. Kornev, and S. Preis, "Pulsed Corona Discharge Induced Hydroxyl Radical Transfer Through the Gas-Liquid Interface," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 16152, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-16333-1.
- [86] C. Sartorio *et al.*, "Preliminary Assessment of Radiolysis for the Cooling Water System in the Rotating Target of SORGENTINA-RF," *Environments*, vol. 9, no. 8. 2022. doi: 10.3390/environments9080106.
- [87] J. Wang and R. Zhuan, "Degradation of antibiotics by advanced oxidation processes: An overview," *Sci. Total Environ.*, vol. 701, p. 135023, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135023>.
- [88] A. Kumar, "A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials," *Mater. Sci. Eng. Int. J.*, vol. 1, no. 3, pp. 1–10, 2017, doi: 10.15406/mseij.2017.01.00018.
- [89] J. Trawiński and R. Skibiński, "Studies on photodegradation process of psychotropic drugs: a review," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no. 2, pp. 1152–1199, 2017, doi: 10.1007/s11356-016-7727-5.
- [90] M. Kocijan *et al.*, "Graphene-Based TiO₂ Nanocomposite for Photocatalytic Degradation of Dyes in Aqueous Solution under Solar-Like Radiation," *Applied Sciences*, vol. 11, no. 9. 2021. doi: 10.3390/app11093966.
- [91] G. Busca, "Chapter 1 - Heterogeneous Catalysts," in *Heterogeneous Catalytic Materials*, G. B. T.-H. C. M. Busca, Ed. Amsterdam: Elsevier, 2014, pp. 1–7. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59524-9.00001-8>.
- [92] A. Feliczak-Guzik, "Nanomaterials as Photocatalysts—Synthesis and Their Potential Applications," *Materials*, vol. 16, no. 1. 2023. doi: 10.3390/ma16010193.
- [93] I. Melián-Cabrera, "Catalytic Materials: Concepts To Understand the Pathway to Implementation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 60, no. 51, pp. 18545–18559, 2021, doi: 10.1021/acs.iecr.1c02681.
- [94] M. M. Khan, S. F. Adil, and A. Al-Mayouf, "Metal oxides as photocatalysts," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 19, no. 5, pp. 462–464, 2015, doi: 10.1016/j.jscs.2015.04.003.
- [95] S. M. Anisuzzaman, C. G. Joseph, C. K. Pang, N. A. Affandi, S. N. Maruja, and V. Vijayan, "Current Trends in the Utilization of Photolysis and Photocatalysis Treatment Processes for the Remediation of Dye Wastewater: A Short Review," *ChemEngineering*, vol. 6, no. 4, 2022, doi: 10.3390/chemengineering6040058.
- [96] M. Antonopoulou, C. Kosma, T. Albanis, and I. Konstantinou, "An overview of homogeneous and heterogeneous photocatalysis applications for the removal of pharmaceutical compounds from real or synthetic hospital wastewaters under lab or pilot scale," *Sci. Total Environ.*, vol. 765, p. 144163, 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144163.
- [97] W. F. B. Edward Charles Cyril Baly, Isidor Morris Heilbron, "The Synthesis of Fmmaldehyde and Carbohydrates from Carbon Dioxide and Water," *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 119, pp. 1025–1035, 1921, doi: doi.org/10.1039/CT9211901025.
- [98] W. Doerffler and K. Hauffe, "Heterogeneous photocatalysis I. The influence of oxidizing and reducing gases on the electrical conductivity of dark and illuminated zinc oxide surfaces," *J. Catal.*, vol. 3, no. 2, pp. 156–170, 1964, doi: 10.1016/0021-9517(64)90123-X.
- [99] W. Doerffler and K. Hauffe, "Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces," *J. Catal.*, vol. 3, no. 2, pp. 171–178, 1964, doi: 10.1016/0021-9517(64)90124-1.
- [100] A. FUJISHIMA and K. HONDA, "Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode," *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972, doi: 10.1038/238037a0.
- [101] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [102] R. Li, T. Li, and Q. Zhou, "Impact of Titanium Dioxide (TiO₂) Modification on Its Application to Pollution Treatment—A Review," *Catalysts*, vol. 10, no. 7. 2020. doi: 10.3390/catal10070804.
- [103] K. Perović *et al.*, "Recent Achievements in Development of TiO₂-Based Composite Photocatalytic Materials for Solar Driven Water Purification and Water Splitting," *Materials*, vol. 13, no. 6. 2020. doi: 10.3390/ma13061338.
- [104] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, and S. C. Pillai, "Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 25, pp. 1–29, 2015, doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003.
- [105] S. N. Ahmed and W. Haider, "Heterogeneous photocatalysis and its potential applications in water and wastewater treatment: A review," *Nanotechnology*, vol. 29, no. 34, 2018, doi: 10.1088/1361-6528/aac6ea.
- [106] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends," *Catal. Today*, vol. 147, no. 1, pp. 1–59, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.
- [107] D. Friedmann, "A General Overview of Heterogeneous Photocatalysis as a Remediation Technology for Wastewaters Containing Pharmaceutical Compounds," *Water*, vol. 14, no. 21, p. 3588, 2022, doi:

- 10.3390/w14213588.
- [108] M. M. Rashid, B. Simončič, and B. Tomšič, "Recent advances in TiO₂-functionalized textile surfaces," *Surfaces and Interfaces*, vol. 22, 2021, doi: 10.1016/j.surfin.2020.100890.
- [109] C. Thambiliyagodage, "Activity enhanced TiO₂ nanomaterials for photodegradation of dyes - A review," *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 16, p. 100592, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100592>.
- [110] M. Kocijan, L. Čurković, G. Gonçalves, and M. Podlogar, "The Potential of rGO@TiO₂ Photocatalyst for the Degradation of Organic Pollutants in Water," *Sustainability*, vol. 14, no. 19, 2022. doi: 10.3390/su141912703.
- [111] A. Jain and D. Vaya, "Photocatalytic Activity of Titanium Dioxide Nanomaterial," *J. Chil. Chem. Soc.*, vol. 4, no. 62, pp. 3683–3690, 2017.
- [112] P. Ribao, J. Corredor, M. J. Rivero, and I. Ortiz, "Role of reactive oxygen species on the activity of noble metal-doped TiO₂ photocatalysts," *J. Hazard. Mater.*, vol. 372, pp. 45–51, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.05.026>.
- [113] P. Fernández-Castro, M. Vallejo, M. F. San Román, and I. Ortiz, "Insight on the fundamentals of advanced oxidation processes. Role and review of the determination methods of reactive oxygen species," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 90, no. 5, pp. 796–820, May 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/jctb.4634>.
- [114] W. Yu, L. Zhao, F. Chen, H. Zhang, and L. H. Guo, "Surface Bridge Hydroxyl-Mediated Promotion of Reactive Oxygen Species in Different Particle Size TiO₂ Suspensions," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 10, no. 11, pp. 3024–3028, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcclett.9b00863.
- [115] Nasikhudin, M. Diantoro, A. Kusumaatmaja, and K. Triyana, "Study on Photocatalytic Properties of TiO₂ Nanoparticle in various pH condition," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1011, no. 1, 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1011/1/012069.
- [116] H. Dong *et al.*, "An overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures," *Water Res.*, vol. 79, pp. 128–146, 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.04.038.
- [117] R. Fatima *et al.*, "Photocatalytic degradation performance of various types of modified TiO₂ against nitrophenols in aqueous systems," *J. Clean. Prod.*, vol. 231, pp. 899–912, 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.05.292.
- [118] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications," *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007, doi: 10.1021/cr0500535.
- [119] V. Binas, D. Venieri, D. Kotzias, and G. Kiriakidis, "Modified TiO₂ based photocatalysts for improved air and health quality," *J. Mater.*, vol. 3, no. 1, pp. 3–16, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2016.11.002>.
- [120] S. M. Gupta and M. Tripathi, "A review of TiO₂ nanoparticles," *Chinese Sci. Bull.*, vol. 56, no. 16, pp. 1639–1657, 2011, doi: 10.1007/s11434-011-4476-1.
- [121] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 38, pp. 20382–20386, 2014, doi: 10.1039/c4cp02201g.
- [122] K.-R. Zhu, M.-S. Zhang, J.-M. Hong, and Z. Yin, "Size effect on phase transition sequence of TiO₂ nanocrystal," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 403, no. 1, pp. 87–93, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.029>.
- [123] A. Fujishima, X. Zhang, and D. A. Tryk, "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 63, no. 12, pp. 515–582, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.
- [124] A. Paleologou *et al.*, "Disinfection of water and wastewater by TiO₂ photocatalysis, sonolysis and UV-C irradiation," *Catal. Today*, vol. 129, no. 1, pp. 136–142, 2007, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.06.059>.
- [125] J. Zhang and Y. Nosaka, "Mechanism of the OH Radical Generation in Photocatalysis with TiO₂ of Different Crystalline Types," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 20, pp. 10824–10832, May 2014, doi: 10.1021/jp501214m.
- [126] P. Jiang Jingkun, Oberdörster Günter, Elder Alison, Gelein Robert, Mercer Pamela, Biswas, "Does nanoparticle activity depend upon size and crystal phase?," *Nanotoxicology*, vol. 2, no. 1, pp. 33–42, 2010, doi: 10.1080/17435390701882478.Does.
- [127] T. Miyagi, M. Kamei, T. Mitsuhashi, T. Ishigaki, and A. Yamazaki, "Charge separation at the rutile/anatase interface: a dominant factor of photocatalytic activity," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 390, no. 4, pp. 399–402, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.04.042>.
- [128] N. Rahimi, R. A. Pax, and E. M. A. Gray, "Review of functional titanium oxides. I: TiO₂ and its modifications," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 44, no. 3, pp. 86–105, 2016, doi: 10.1016/j.progsolidstchem.2016.07.002.
- [129] V. Etacheri, M. K. Seery, S. J. Hinder, and S. C. Pillai, "Nanostructured Ti_{1-x}SxO_{2-y}Ny Heterojunctions

- for Efficient Visible-Light-Induced Photocatalysis,” *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 13, pp. 7164–7173, Jul. 2012, doi: 10.1021/ic3001653.
- [130] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer, “Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 19, pp. 4545–4549, 2003, doi: 10.1021/jp0273934.
- [131] E. L. Cates, “Photocatalytic water treatment: So where are we going with this?,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 2, pp. 757–758, 2017, doi: 10.1021/acs.est.6b06035.
- [132] S. M. Gupta and M. Tripathi, “A review of TiO₂ nanoparticles,” *Chinese Sci. Bull.*, vol. 56, no. 16, pp. 1639–1657, 2011, doi: 10.1007/s11434-011-4476-1.
- [133] L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, and A. M. T. Silva, “5 - Graphene photocatalysts,” in *Woodhead Publishing in Materials*, Z. Lin, M. Ye, and M. B. T.-M. P. M. for E. Wang, Eds. Woodhead Publishing, 2018, pp. 79–101. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101977-1.00006-5>.
- [134] R. Giovannetti, E. Rommozzi, M. Zannotti, and C. A. D’Amato, “Recent Advances in Graphene Based TiO₂ Nanocomposites (GTiO₂Ns) for Photocatalytic Degradation of Synthetic Dyes,” *Catalysts*, vol. 7, no. 10, 2017. doi: 10.3390/catal7100305.
- [135] R. Zouzelka, M. Remzova, J. Plsek, L. Brabec, and J. Rathousky, “Immobilized rGO/TiO₂ Photocatalyst for Decontamination of Water,” *Catalysts*, vol. 9, no. 9, 2019. doi: 10.3390/catal9090708.
- [136] Y. Duan *et al.*, “In situ hydrothermal synthesis of TiO₂-RGO nanocomposites for 4-nitrophenol degradation under sunlight irradiation,” *J. Mater. Res.*, vol. 36, no. 4, pp. 906–915, 2021, doi: 10.1557/s43578-021-00154-0.
- [137] A. Mondal, A. Prabhakaran, S. Gupta, and V. R. Subramanian, “Boosting Photocatalytic Activity Using Reduced Graphene Oxide (RGO)/Semiconductor Nanocomposites: Issues and Future Scope,” *ACS omega*, vol. 6, no. 13, pp. 8734–8743, Apr. 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c06045.
- [138] G. Žerjav *et al.*, “Improved electron-hole separation and migration in anatase TiO₂ nanorod/reduced graphene oxide composites and their influence on photocatalytic performance,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 13, pp. 4578–4592, 2017, doi: 10.1039/c7nr00704c.
- [139] B. R. Cruz-Ortiz *et al.*, “Mechanism of photocatalytic disinfection using titania-graphene composites under UV and visible irradiation,” *Chem. Eng. J.*, vol. 316, pp. 179–186, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.094>.
- [140] M. Minella, F. Sordello, and C. Minero, “Photocatalytic process in TiO₂/graphene hybrid materials. Evidence of charge separation by electron transfer from reduced graphene oxide to TiO₂,” *Catal. Today*, vol. 281, pp. 29–37, 2017, doi: 10.1016/j.cattod.2016.03.040.
- [141] A. Razaq, F. Bibi, X. Zheng, R. Papadakis, S. H. M. Jafri, and H. Li, “Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications,” *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 3, 2022, doi: 10.3390/ma15031012.
- [142] D. G. Trikkaliotis, A. K. Christoforidis, A. C. Mitropoulos, and G. Z. Kyzas, “Graphene Oxide Synthesis, Properties and Characterization Techniques: A Comprehensive Review,” *ChemEngineering*, vol. 5, no. 3, 2021. doi: 10.3390/chemengineering5030064.
- [143] A. Khalid, R. A. Khushnood, S. Saleem, S. Z. Farooq, and N. Shaheen, “Improving the mechanical properties of cementitious composites with graphite nano/micro platelets addition,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 431, no. 6, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/431/6/062005.
- [144] H. Zhang, N. Chen, C. Sun, and X. Luo, “Investigations on physicochemical properties and electrochemical performance of graphite felt and carbon felt for iron-chromium redox flow battery,” *Int. J. Energy Res.*, vol. 44, no. 5, pp. 3839–3853, 2020, doi: 10.1002/er.5179.
- [145] M. Inagaki, Y. Kaburagi, and Y. Hishiyama, “Thermal management material: Graphite,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 16, no. 5, pp. 494–506, 2014, doi: 10.1002/adem.201300418.
- [146] A. A. F. K. S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science (80-.)*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2006, doi: 10.1126/science.1102896.
- [147] Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec, “Graphene-based semiconductor photocatalysts,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 782–796, 2012, doi: 10.1039/c1cs15172j.
- [148] Y. Zhu *et al.*, “Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 35, pp. 3906–3924, 2010, doi: 10.1002/adma.201001068.
- [149] M. Tahriri *et al.*, “Graphene and its derivatives: Opportunities and challenges in dentistry,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 102, pp. 171–185, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.051>.
- [150] G. Yang, L. Li, W. B. Lee, and M. C. Ng, “Structure of graphene and its disorders: a review,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 613–648, Dec. 2018, doi: 10.1080/14686996.2018.1494493.
- [151] B. Aïssa, N. K. Memon, A. Ali, and M. K. Khraisheh, “Recent progress in the growth and applications of graphene as a smart material: A review,” *Front. Mater.*, vol. 2, no. September, pp. 1–19, 2015, doi:

- 10.3389/fmats.2015.00058.
- [152] T. M. Magne *et al.*, “Graphene and its derivatives: understanding the main chemical and medicinal chemistry roles for biomedical applications,” *J. Nanostructure Chem.*, vol. 12, no. 5, pp. 693–727, 2022, doi: 10.1007/s40097-021-00444-3.
- [153] Z. Li *et al.*, “Efficient Charge Transfer Channels in Reduced Graphene Oxide/Mesoporous TiO₂ Nanotube Heterojunction Assemblies toward Optimized Photocatalytic Hydrogen Evolution,” *Nanomaterials*, vol. 12, no. 9, 2022, doi: 10.3390/nano12091474.
- [154] Abid, P. Sehwat, S. S. Islam, P. Mishra, and S. Ahmad, “Reduced graphene oxide (rGO) based wideband optical sensor and the role of Temperature, Defect States and Quantum Efficiency,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 3537, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-21686-2.
- [155] A. N. Ghulam, O. A. L. dos Santos, L. Hazeem, B. Pizzorno Backx, M. Bououdina, and S. Bellucci, “Graphene Oxide (GO) Materials—Applications and Toxicity on Living Organisms and Environment,” *Journal of Functional Biomaterials*, vol. 13, no. 2. 2022. doi: 10.3390/jfb13020077.
- [156] R. Tarcan, O. Todor-Boer, I. Petrovai, C. Leordean, S. Astilean, and I. Botiz, “Reduced graphene oxide today,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 4, pp. 1198–1224, 2020, doi: 10.1039/c9tc04916a.
- [157] M. M. Stylianakis *et al.*, “Updating the Role of Reduced Graphene Oxide Ink on Field Emission Devices in Synergy with Charge Transfer Materials,” *Nanomaterials*, vol. 9, no. 2. 2019. doi: 10.3390/nano9020137.
- [158] B. Y. Zhang *et al.*, “Broadband high photoresponse from pure monolayer graphene photodetector,” *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, p. 1811, 2013, doi: 10.1038/ncomms2830.
- [159] F. H. L. Koppens, T. Mueller, P. Avouris, A. C. Ferrari, M. S. Vitiello, and M. Polini, “Photodetectors based on graphene, other two-dimensional materials and hybrid systems,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 10, pp. 780–793, 2014, doi: 10.1038/nnano.2014.215.
- [160] X. Gan *et al.*, “Chip-integrated ultrafast graphene photodetector with high responsivity,” *Nat. Photonics*, vol. 7, no. 11, pp. 883–887, 2013, doi: 10.1038/nphoton.2013.253.
- [161] F. Jing *et al.*, “Tuning the Band Gap Energy of Reduced Graphene Oxide Using Biopolymer Chitosan for High Power and Frequency Device Applications Effect of temperature on PL intensities of PDOPT crystals View project Conjugated Systems View project Tuning the Band Gap Ener,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 206, no. 1, pp. 9–15, 2017, [Online]. Available: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337316310074>
- [162] I. Bychko, A. Abakumov, O. Didenko, M. Chen, J. Tang, and P. Strizhak, “Differences in the structure and functionalities of graphene oxide and reduced graphene oxide obtained from graphite with various degrees of graphitization,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 164, p. 110614, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2022.110614>.
- [163] E. C. Mattson *et al.*, “Vibrational Excitations and Low-Energy Electronic Structure of Epoxide-Decorated Graphene,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5, no. 1, pp. 212–219, Jan. 2014, doi: 10.1021/jz4025386.
- [164] Z. Zhang, A. Fraser, S. Ye, G. Merle, and J. Barralet, “Top-down bottom-up graphene synthesis,” *Nano Futur.*, vol. 3, no. 4, p. 42003, 2019, doi: 10.1088/2399-1984/ab4eff.
- [165] X.-Y. Wang, A. Narita, and K. Müllen, “Precision synthesis versus bulk-scale fabrication of graphenes,” *Nat. Rev. Chem.*, vol. 2, no. 1, p. 100, 2017, doi: 10.1038/s41570-017-0100.
- [166] A. Anwar, T. P. Chang, and C. T. Chen, *Graphene oxide synthesis using a top–down approach and discrete characterization techniques: a holistic review*, vol. 32, no. 1. Springer Singapore, 2022. doi: 10.1007/s42823-021-00272-z.
- [167] C. K. Chua and M. Pumera, “Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 1, pp. 291–312, 2014, doi: 10.1039/C3CS60303B.
- [168] J. M. Tour, “Top-Down versus Bottom-Up Fabrication of Graphene-Based Electronics,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 1, pp. 163–171, Jan. 2014, doi: 10.1021/cm402179h.
- [169] V. Eswaraiah, S. S. Jyothirmayee Aravind, and S. Ramaprabhu, “Top down method for synthesis of highly conducting graphene by exfoliation of graphite oxide using focused solar radiation,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 19, pp. 6800–6803, 2011, doi: 10.1039/C1JM10808E.
- [170] P. K. Dubey, J. Hong, K. Lee, and P. Singh, “Graphene-Based Materials: Synthesis and Applications BT - Nanomaterials: Advances and Applications,” D. K. Singh, S. Singh, and P. Singh, Eds. Singapore: Springer Nature Singapore, 2023, pp. 59–84. doi: 10.1007/978-981-19-7963-7_3.
- [171] X. Xiang, Y. Zhu, C. Gao, H. Du, and C. Guo, “Study on the structure of reduced graphene oxide prepared by different reduction methods,” *Carbon Lett.*, vol. 32, no. 2, pp. 557–566, 2022, doi: 10.1007/s42823-021-00287-6.
- [172] D. Sahu, H. Sutar, P. Senapati, R. Murmu, and D. Roy, “Graphene, Graphene-Derivatives and Composites: Fundamentals, Synthesis Approaches to Applications,” *Journal of Composites Science*, vol. 5, no. 7. 2021. doi: 10.3390/jcs5070181.
- [173] B.C. Brodie, “On the Atomic Weight of Graphite,” *Philos. Trans. R. Society London*, vol. 149, no. 1859,

- pp. 249–259, 1859.
- [174] L. Staudenmaier, “Method for the preparation of the graphite acid,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, vol. 31, no. 2, pp. 1481–1487, 1898.
- [175] M. Al Kausor and D. Chakraborty, “Graphene oxide based semiconductor photocatalysts for degradation of organic dye in waste water: A review on fabrication, performance enhancement and challenges,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 129, no. April, p. 108630, 2021, doi: 10.1016/j.inoche.2021.108630.
- [176] W. S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 6, p. 1339, 1958, doi: 10.1021/ja01539a017.
- [177] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu, and L. Sun, “Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites,” *Nano Mater. Sci.*, vol. 1, no. 1, pp. 31–47, 2019, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.02.004.
- [178] D. C. Marcano *et al.*, “Improved synthesis of graphene oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, pp. 4806–4814, 2010, doi: 10.1021/nn1006368.
- [179] C. Botas *et al.*, “Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods,” *Carbon N. Y.*, vol. 65, pp. 156–164, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.009>.
- [180] E. M. Deemer *et al.*, “Consequence of oxidation method on graphene oxide produced with different size graphite precursors,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 224, pp. 150–157, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.07.018>.
- [181] J. Chen, Y. Li, L. Huang, C. Li, and G. Shi, “High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process,” *Carbon N. Y.*, vol. 81, pp. 826–834, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.033>.
- [182] A. Alkhouzaam, H. Qiblawey, M. Khraisheh, M. Atieh, and M. Al-Ghouti, “Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method,” *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 15, pp. 23997–24007, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.177>.
- [183] R. Muzyka, M. Kwoka, Ł. Smędowski, N. Diez, and G. Gryglewicz, “Oxidation of graphite by different modified Hummers methods,” *New Carbon Mater.*, vol. 32, no. 1, pp. 15–20, 2017, doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60102-1](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60102-1).
- [184] K. K. H. De Silva, H.-H. Huang, R. K. Joshi, and M. Yoshimura, “Chemical reduction of graphene oxide using green reductants,” *Carbon N. Y.*, vol. 119, pp. 190–199, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.04.025>.
- [185] A. Alazmi, S. Rasul, S. P. Patole, and P. M. F. J. Costa, “Comparative study of synthesis and reduction methods for graphene oxide,” *Polyhedron*, vol. 116, pp. 153–161, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.04.044>.
- [186] M. J. McAllister *et al.*, “Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 18, pp. 4396–4404, Sep. 2007, doi: 10.1021/cm0630800.
- [187] S. Pei and H. M. Cheng, “The reduction of graphene oxide,” *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012, doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.
- [188] K. N. Kudin, B. Ozbas, H. C. Schniepp, R. K. Prud’homme, I. A. Aksay, and R. Car, “Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 36–41, 2008, doi: 10.1021/nl071822y.
- [189] H. H. Huang, K. K. H. De Silva, G. R. A. Kumara, and M. Yoshimura, “Structural Evolution of Hydrothermally Derived Reduced Graphene Oxide,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 2–10, 2018, doi: 10.1038/s41598-018-25194-1.
- [190] D. Yang and C. Bock, “Laser reduced graphene for supercapacitor applications,” *J. Power Sources*, vol. 337, pp. 73–81, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.10.108>.
- [191] M. S. Ahmad and Y. Nishina, “Graphene-based carbocatalysts for carbon-carbon bond formation,” *Nanoscale*, vol. 12, no. 23, pp. 12210–12227, 2020, doi: 10.1039/d0nr02984j.
- [192] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, A. Velamakanni, R. D. Piner, and R. S. Ruoff, “Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors,” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 7, pp. 2118–2122, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.02.001>.
- [193] M. J. Fernández-Merino *et al.*, “Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 14, pp. 6426–6432, Apr. 2010, doi: 10.1021/jp100603h.
- [194] G. Williams, B. Seger, and P. V. Kamat, “TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide,” *ACS Nano*, vol. 2, no. 7, pp. 1487–1491, Jul. 2008, doi: 10.1021/nn800251f.
- [195] M. Zhou *et al.*, “Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films,” *Chemistry*, vol. 15, no. 25, pp. 6116–6120, Jun. 2009, doi: 10.1002/chem.200900596.
- [196] Y. Zhou, Q. Bao, L. A. L. Tang, Y. Zhong, and K. P. Loh, “Hydrothermal Dehydration for the ‘Green’

- Reduction of Exfoliated Graphene Oxide to Graphene and Demonstration of Tunable Optical Limiting Properties,” *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 13, pp. 2950–2956, Jul. 2009, doi: 10.1021/cm9006603.
- [197] S. Dubin *et al.*, “A One-Step, Solvothermal Reduction Method for Producing Reduced Graphene Oxide Dispersions in Organic Solvents,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 7, pp. 3845–3852, Jul. 2010, doi: 10.1021/nn100511a.
- [198] S. W. Chong, C. W. Lai, and S. B. Abdul Hamid, “Green preparation of reduced graphene oxide using a natural reducing agent,” *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 8, pp. 9505–9513, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.008>.
- [199] X. Jin, N. Li, X. Weng, C. Li, and Z. Chen, “Green reduction of graphene oxide using eucalyptus leaf extract and its application to remove dye,” *Chemosphere*, vol. 208, pp. 417–424, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.199>.
- [200] M. P. Lavin-Lopez, A. Paton-Carrero, L. Sanchez-Silva, J. L. Valverde, and A. Romero, “Influence of the reduction strategy in the synthesis of reduced graphene oxide,” *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 12, pp. 3195–3203, 2017, doi: 10.1016/j.apt.2017.09.032.
- [201] S. Y. Chee, H. L. Poh, C. K. Chua, F. Šaněk, Z. Sofer, and M. Pumera, “Influence of parent graphite particle size on the electrochemistry of thermally reduced graphene oxide,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 37, pp. 12794–12799, 2012, doi: 10.1039/C2CP41462G.
- [202] M.-H. Tran, C.-S. Yang, S. Yang, I.-J. Kim, and H. K. Jeong, “Influence of graphite size on the synthesis and reduction of graphite oxides,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 14, pp. S74–S79, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2013.11.038>.
- [203] T. D. Dao and H. M. Jeong, “Graphene prepared by thermal reduction–exfoliation of graphite oxide: Effect of raw graphite particle size on the properties of graphite oxide and graphene,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 70, pp. 651–657, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.05.038>.
- [204] L. Shen *et al.*, “Analysis of oxidation degree of graphite oxide and chemical structure of corresponding reduced graphite oxide by selecting different-sized original graphite,” *RSC Adv.*, vol. 8, no. 31, pp. 17209–17217, 2018, doi: 10.1039/C8RA01486H.
- [205] R. Muzyka, S. Drewniak, T. Pustelny, M. Chrubasik, and G. Gryglewicz, “Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy.,” *Mater. (Basel, Switzerland)*, vol. 11, no. 7, Jun. 2018, doi: 10.3390/ma11071050.
- [206] S. Liu *et al.*, “Antibacterial Activity of Graphite, Graphite Oxide, Graphene Oxide, and Reduced Graphene Oxide: Membrane and Oxidative Stress,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 9, pp. 6971–6980, Sep. 2011, doi: 10.1021/nn202451x.
- [207] A. Negash, A. M. Demeku, and L. H. Molloro, “Application of reduced graphene oxide as the hole transport layer in organic solar cells synthesized from waste dry cells using the electrochemical exfoliation method,” *New J. Chem.*, vol. 46, no. 27, pp. 13001–13009, 2022, doi: 10.1039/D2NJ01974D.
- [208] F. T. Johra and W.-G. Jung, “Hydrothermally reduced graphene oxide as a supercapacitor,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, pp. 1911–1914, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.128>.
- [209] S. Kesarwani and R. K. Verma, “A Critical Review on Synthesis, Characterization and Multifunctional Applications of Reduced Graphene Oxide (rGO)/Composites,” *Nano*, vol. 16, no. 9, pp. 1–25, 2021, doi: 10.1142/S1793292021300085.
- [210] B. Gupta, A. A. Melvin, T. Matthews, S. Dhara, S. Dash, and A. K. Tyagi, “Facile gamma radiolytic methodology for TiO₂-rGO synthesis: Effect on photo-catalytic H₂ evolution,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 17, pp. 5815–5823, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.102>.
- [211] Y. Zhang, Z.-R. Tang, X. Fu, and Y.-J. Xu, “TiO₂-Graphene Nanocomposites for Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Volatile Aromatic Pollutant: Is TiO₂-Graphene Truly Different from Other TiO₂-Carbon Composite Materials?,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7303–7314, Dec. 2010, doi: 10.1021/nn1024219.
- [212] L. Liu *et al.*, “Reduced graphene oxide (rGO) decorated TiO₂ microspheres for visible-light photocatalytic reduction of Cr(VI),” *J. Alloys Compd.*, vol. 690, pp. 771–776, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.197>.
- [213] J. Deepthi, A. S. Rajalakshmi, R. M. Lopez, and V. S. Achari, “TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites for the trace removal of diclofenac,” *SN Appl. Sci.*, vol. 2, no. 5, p. 840, 2020, doi: 10.1007/s42452-020-2662-y.
- [214] M. Ruidíaz-Martínez, M. A. Álvarez, M. V López-Ramón, G. Cruz-Quesada, J. Rivera-Utrilla, and M. Sánchez-Polo, “Hydrothermal Synthesis of rGO-TiO₂ Composites as High-Performance UV Photocatalysts for Ethylparaben Degradation,” *Catalysts*, vol. 10, no. 5, 2020. doi: 10.3390/catal10050520.
- [215] J. F. Leal, S. M. A. Cruz, B. T. A. Almeida, V. I. Esteves, P. A. A. P. Marques, and E. B. H. Santos, “TiO₂-rGO nanocomposite as an efficient catalyst to photodegrade formalin in aquaculture’s waters, under solar

- light,” *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 6, no. 4, pp. 1018–1027, 2020, doi: 10.1039/C9EW00950G.
- [216] H. E. Garrafa-Gálvez *et al.*, “Graphene role in improved solar photocatalytic performance of TiO₂-RGO nanocomposite,” *Chem. Phys.*, vol. 521, pp. 35–43, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.01.013>.
- [217] M. Minella, F. Sordello, and C. Minero, “Photocatalytic process in TiO₂/graphene hybrid materials. Evidence of charge separation by electron transfer from reduced graphene oxide to TiO₂,” *Catal. Today*, vol. 281, pp. 29–37, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.040>.
- [218] S. A. Balsamo *et al.*, “One-Pot Synthesis of TiO₂-rGO Photocatalysts for the Degradation of Groundwater Pollutants.,” *Mater. (Basel, Switzerland)*, vol. 14, no. 20, Oct. 2021, doi: 10.3390/ma14205938.
- [219] H. Atout *et al.*, “Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue: Preparation of TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites by direct sol-gel and hydrothermal methods,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 95, pp. 578–587, 2017, doi: 10.1016/j.materresbull.2017.08.029.
- [220] A. Haruna, F.-K. Chong, Y.-C. Ho, and Z. M. A. Merican, “Preparation and modification methods of defective titanium dioxide-based nanoparticles for photocatalytic wastewater treatment—a comprehensive review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 29, no. 47, pp. 70706–70745, 2022, doi: 10.1007/s11356-022-22749-8.
- [221] N. C. Horti, M. D. Kamatagi, N. R. Patil, S. K. Nataraj, M. S. Sannaikar, and S. R. Inamdar, “Synthesis and photoluminescence properties of titanium oxide (TiO₂) nanoparticles: Effect of calcination temperature,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 194, p. 163070, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.163070>.
- [222] P. Nyamukamba, O. Okoh, H. Mungondori, R. Taziwa, and S. Zinya, “Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review,” in *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, D. Yang, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2018, p. Ch. 8. doi: 10.5772/intechopen.75425.
- [223] A. Kumar, “Different Methods Used for the Synthesis of TiO₂ Based Nanomaterials: A Review,” *Am. J. Nano Res. Appl.*, vol. 6, no. 1, p. 1, 2018, doi: 10.11648/j.nano.20180601.11.
- [224] N. Baig, I. Kammakakam, W. Falath, and I. Kammakakam, “Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges,” *Mater. Adv.*, vol. 2, no. 6, pp. 1821–1871, 2021, doi: 10.1039/d0ma00807a.
- [225] B. Gomathi Thanga Keerthana, T. Solaiyammal, S. Muniyappan, and P. Murugakoothan, “Hydrothermal synthesis and characterization of TiO₂ nanostructures prepared using different solvents,” *Mater. Lett.*, vol. 220, pp. 20–23, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.119>.
- [226] D. Maruthamani, D. Divakar, M. Harshavardhan, and M. Kumaravel, “Evaluation of bactericidal activity of reduced graphene oxide supported titania nanoparticles under visible light irradiation Evaluation of bactericidal activity of reduced graphene oxide supported titania nanoparticles under visible light irradiation,” no. October, 2019.
- [227] H.-R. Rahimi and M. Doostmohammadi, “Nanoparticle Synthesis, Applications, and Toxicity,” in *Applications of Nanobiotechnology*, M. Stoytcheva and R. Zlatev, Eds. Rijeka: IntechOpen, 2019, p. Ch. 1. doi: 10.5772/intechopen.87973.
- [228] A. Kashyap, N. K. Singh, M. Soni, and A. Soni, “Chapter 3 - Deposition of thin films by chemical solution-assisted techniques,” S. Das and S. B. T.-C. S. S. for M. D. and T. F. D. A. Dhara, Eds. Elsevier, 2021, pp. 79–117. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819718-9.00014-5>.
- [229] S. Arefi-Oskoui, A. Khataee, M. Safarpour, Y. Orooji, and V. Vatanpour, “A review on the applications of ultrasonic technology in membrane bioreactors,” *Ultrason. Sonochem.*, vol. 58, p. 104633, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104633>.
- [230] M. A. Irshad *et al.*, “Synthesis, characterization and advanced sustainable applications of titanium dioxide nanoparticles: A review,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 212, p. 111978, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.111978>.
- [231] T. Tsuzuki, “Mechanochemical synthesis of metal oxide nanoparticles,” *Commun. Chem.*, vol. 4, no. 1, p. 143, 2021, doi: 10.1038/s42004-021-00582-3.
- [232] O. Y. Posudievsky *et al.*, “Facile mechanochemical preparation of nitrogen and fluorine co-doped graphene and its electrocatalytic performance,” *Carbon N. Y.*, vol. 152, pp. 274–283, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.06.031>.
- [233] Z. Zhang, C. C. Wang, R. Zakaria, and J. Y. Ying, “Role of particle size in nanocrystalline TiO₂-based photocatalysts,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 52, pp. 10871–10878, 1998, doi: 10.1021/jp982948+.
- [234] K. Santhi, M. Navaneethan, S. Harish, S. Ponnusamy, and C. Muthamizhchelvan, “Synthesis and characterization of TiO₂ nanorods by hydrothermal method with different pH conditions and their photocatalytic activity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 500, no. October 2019, p. 144058, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144058.
- [235] W. Zhao *et al.*, “A critical review on surface-modified nano-catalyst application for the photocatalytic degradation of volatile organic compounds,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 9, no. 1, pp. 61–80, 2022, doi: 10.1039/d1en00955a.

- [236] P. R. Gogate and A. B. Pandit, "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions," *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, no. 3, pp. 501–551, 2004, doi: [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(03\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(03)00032-7).
- [237] A. Yadav *et al.*, "Effect of graphene oxide loading on TiO₂: Morphological, optical, interfacial charge dynamics-A combined experimental and theoretical study," *Carbon N. Y.*, vol. 143, pp. 51–62, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.090>.
- [238] A. K. Priya, R. Suresh, P. S. Kumar, S. Rajendran, D.-V. N. Vo, and M. Soto-Moscoso, "A review on recent advancements in photocatalytic remediation for harmful inorganic and organic gases," *Chemosphere*, vol. 284, p. 131344, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131344>.
- [239] A. Elhalil *et al.*, "Photocatalytic degradation of caffeine as a model pharmaceutical pollutant on Mg doped ZnO-Al₂O₃ heterostructure," *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 10, pp. 63–72, 2018, doi: [10.1016/j.enmm.2018.02.002](https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.02.002).
- [240] S. P. Deshmukh *et al.*, "Ultrasound assisted preparation of rGO/TiO₂ nanocomposite for effective photocatalytic degradation of methylene blue under sunlight," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 21, p. 100407, 2020, doi: [10.1016/j.nanoso.2019.100407](https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100407).
- [241] A. Zawawi, R. M. Ramli, and N. Yub Harun, "Photodegradation of 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride [Bmim]Cl via Synergistic Effect of Adsorption-Photodegradation of Fe-TiO₂/AC," *Technologies*, vol. 5, no. 4, 2017, doi: [10.3390/technologies5040082](https://doi.org/10.3390/technologies5040082).
- [242] D. D. Thongam and H. Chaturvedi, "Advances in nanomaterials for heterogeneous photocatalysis," *Nano Express*, vol. 2, no. 1, 2021, doi: [10.1088/2632-959X/abeb8d](https://doi.org/10.1088/2632-959X/abeb8d).
- [243] J. Chang, Q. Zhang, Y. Liu, Y. Shi, and Z. Qin, "Preparation of Fe₃O₄/TiO₂ magnetic photocatalyst for photocatalytic degradation of phenol," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 10, pp. 8258–8266, 2018, doi: [10.1007/s10854-018-8832-7](https://doi.org/10.1007/s10854-018-8832-7).
- [244] Y.-H. Chiu, T.-F. M. Chang, C.-Y. Chen, M. Sone, and Y.-J. Hsu, "Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts," *Catalysts*, vol. 9, no. 5, 2019, doi: [10.3390/catal9050430](https://doi.org/10.3390/catal9050430).
- [245] P. C. C. Faria, J. J. M. Órfão, and M. F. R. Pereira, "Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries," *Water Res.*, vol. 38, no. 8, pp. 2043–2052, 2004, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.01.034>.
- [246] H. Chun, W. Yizhong, and T. Hongxiao, "Influence of adsorption on the photodegradation of various dyes using surface bond-conjugated TiO₂/SiO₂ photocatalyst," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 35, no. 2, pp. 95–105, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00236-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00236-3).
- [247] N. Vrinceanu *et al.*, "New Evidence of the Enhanced Elimination of a Persistent Drug Used as a Lipid Absorption Inhibitor by Advanced Oxidation with UV-A and Nanosized Catalysts," *Catalysts*, vol. 9, no. 9, 2019, doi: [10.3390/catal9090761](https://doi.org/10.3390/catal9090761).
- [248] S. Ateş, E. Baran Aydın, and B. Yazıcı, "Characterization and photocatalytic activity of Al₂O₃ nanopores/InSnO₂ electrode for methyl orange degradation," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 31, no. 17, pp. 14691–14701, 2020, doi: [10.1007/s10854-020-04032-z](https://doi.org/10.1007/s10854-020-04032-z).
- [249] M. Sangareswari and M. Meenakshi Sundaram, "Development of efficiency improved polymer-modified TiO₂ for the photocatalytic degradation of an organic dye from wastewater environment," *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1781–1790, 2017, doi: [10.1007/s13201-015-0351-6](https://doi.org/10.1007/s13201-015-0351-6).
- [250] Y. Deng, "Developing a Langmuir-type excitation equilibrium equation to describe the effect of light intensity on the kinetics of the photocatalytic oxidation," *Chem. Eng. J.*, vol. 337, pp. 220–227, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.059>.
- [251] K. M. Reza, A. S. W. Kurny, and F. Gulshan, "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review," *Appl. Water Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1569–1578, 2017, doi: [10.1007/s13201-015-0367-y](https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y).
- [252] W.-K. Jo and R. J. Tayade, "New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 6, pp. 2073–2084, Feb. 2014, doi: [10.1021/ie404176g](https://doi.org/10.1021/ie404176g).
- [253] Y. Sang, H. Liu, and A. Umar, "Photocatalysis from UV/Vis to near-infrared light: Towards full solar-light spectrum activity," *ChemCatChem*, vol. 7, no. 4, pp. 559–573, 2015, doi: [10.1002/cctc.201402812](https://doi.org/10.1002/cctc.201402812).
- [254] D. F. Ollis, "SOLAR ASSISTED PHOTOCATALYSIS FOR WATER PURIFICATION: ISSUES, DATA, QUESTIONS," in *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, no. 1983, 1991, pp. 593–622, doi: [10.1007/978-94-011-3396-8_30](https://doi.org/10.1007/978-94-011-3396-8_30).
- [255] F. H. Hussein, "Photochemical treatments of textile industries wastewater," *Asian J. Chem.*, vol. 24, no. 12, pp. 5427–5434, 2012, doi: [10.5772/18902](https://doi.org/10.5772/18902).
- [256] X. Zhang *et al.*, "A critical review on challenges and trend of ultrapure water production process," *Sci. Total Environ.*, vol. 785, p. 147254, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147254>.
- [257] M. Kocijan, L. Čurković, T. Radošević, and M. Podlogar, "Enhanced Photocatalytic Activity of Hybrid

- rGO@TiO₂/CN Nanocomposite for Organic Pollutant Degradation under Solar Light Irradiation,” *Catalysts*, vol. 11, no. 9. 2021. doi: 10.3390/catal11091023.
- [258] M. Kocijan, M. Vukšić, M. Kurtjak, L. Čurković, D. Vengust, and M. Podlogar, “TiO₂-Based Heterostructure Containing g-C₃N₄ for an Effective Photocatalytic Treatment of a Textile Dye,” *Catalysts*, vol. 12, no. 12. 2022. doi: 10.3390/catal12121554.
- [259] A. R. Lado Ribeiro, N. F. F. Moreira, G. Li Puma, and A. M. T. Silva, “Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation technologies,” *Chem. Eng. J.*, vol. 363, pp. 155–173, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.080>.
- [260] “Conductivity of water”.
- [261] S. A. Heredia Deba, B. A. Wols, D. R. Yntema, and R. G. H. Lammertink, “Effects of the Water Matrix on the Degradation of Micropollutants by a Photocatalytic Ceramic Membrane,” *Membranes*, vol. 12, no. 10. 2022. doi: 10.3390/membranes12101004.
- [262] N. Rioja, S. Zorita, and F. J. Peñas, “Effect of water matrix on photocatalytic degradation and general kinetic modeling,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 330–335, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.038>.
- [263] L. Čurković, D. Ljubas, S. Šegota, and I. Bačić, “Photocatalytic degradation of Lissamine Green B dye by using nanostructured sol-gel TiO₂ films,” *J. Alloys Compd.*, vol. 604, pp. 309–316, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.03.148.
- [264] M. Kocijan, Martina, Čurković, Lidija, Radošević, Tina, Seleš, Patrick, Vengust, Damjan, Podlogar, “Effects of annealing temperature on structural, morphological, and photocatalytic properties of TiO₂/rGO nanocomposites,” in *Book of Abstracts of the 4th Symposium on Chemical and Biological Engineering*, 2021, p. 208.
- [265] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, “X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions,” *Minerals*, vol. 12, no. 2. 2022. doi: 10.3390/min12020205.
- [266] D. J. Lim, N. A. Marks, and M. R. Rowles, “Universal Scherrer equation for graphene fragments,” *Carbon N. Y.*, vol. 162, pp. 475–480, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2020.02.064.
- [267] TUINSTR A F and KOENIG JL, “Raman Spectrum of Graphite,” *J. Chem. Phys.*, vol. 53, no. 3, pp. 1126–1130, 1970, doi: 10.1063/1.1674108.
- [268] S. S. Abdullahi, S. Güner, Y. Koseoglu, I. M. Musa, B. I. Adamu, and M. I. Abdulhamid, “Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory,” *J. Niger. Assoc. Math. Phys.*, vol. 35, no. August, pp. 241–246, 2016. Available: <https://www.researchgate.net/publication/305810656>
- [269] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, “How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV–Vis Spectra,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 23, pp. 6814–6817, Dec. 2018, doi: 10.1021/acs.jpcclett.8b02892.
- [270] I. K. Munda, K. Mužina, M. Tkalčević, V. Mandić, and S. Kurajica, “Određivanje zabranjene zone poluvodiča metodom UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije,” *Kem. u Ind.*, vol. 68, no. 9–10, pp. 415–426, 2019, doi: 10.15255/kui.2019.044.
- [271] W. Livingston and M. B. T.-R. M. in E. S. and E. S. Giampapa, “Energy from the Sun,” in *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, Elsevier, 2015, pp. 777–788. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09510-5>.
- [272] L.-L. Tan, W.-J. Ong, S.-P. Chai, and A. R. Mohamed, “Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 465, 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-465.
- [273] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, and J. Hamilton, “Probing the Thermal Deoxygenation of Graphene Oxide Using High-Resolution In Situ X-ray-Based Spectroscopies,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 34, pp. 17009–17019, Sep. 2011, doi: 10.1021/jp203741y.
- [274] X. Zhou, S. Zhou, F. Ma, and Y. Xu, “Synergistic effects and kinetics of rGO-modified TiO₂ nanocomposite on adsorption and photocatalytic degradation of humic acid,” *J. Environ. Manage.*, vol. 235, pp. 293–302, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.026>.
- [275] T. F. Emiru and D. W. Ayele, “Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production,” *Egypt. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 4, no. 1, pp. 74–79, 2017, doi: 10.1016/j.ejbas.2016.11.002.
- [276] R. Ullah, S. A. Khan, A. A. M. Aladresi, S. A. Alharbi, and A. Chinnathambi, “Ovalbumin-mediated synthesis and simultaneous functionalization of graphene with increased protein stability,” *Green Chem. Lett. Rev.*, vol. 13, no. 1, pp. 60–67, 2020, doi: 10.1080/17518253.2020.1725150.
- [277] M. Kocijan, L. Čurković, T. Radošević, and M. Podlogar, “Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposite,” *Ann. DAAAM Proc. Int. DAAAM Symp.*, vol. 31, no. 1, pp. 668–676, 2020, doi: 10.2507/31st.daaam.proceedings.093.

- [278] B. Gupta, N. Kumar, K. Panda, V. Kanan, S. Joshi, and I. Visoly-Fisher, "Role of oxygen functional groups in reduced graphene oxide for lubrication," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 45030, 2017, doi: 10.1038/srep45030.
- [279] J. Shen, B. Yan, M. Shi, H. Ma, N. Li, and M. Ye, "One step hydrothermal synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide sheets," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3415–3421, 2011, doi: 10.1039/c0jm03542d.
- [280] M. J. Hortigüela, D. Machado, I. Bdkin, V. Neto, and G. Otero-irurueta, "Chemical Changes of Graphene Oxide Thin Films Induced by Thermal Treatment under Vacuum Conditions," *Coatings*, vol. 10, p. 113, 2020, doi: 10.3390/coatings10020113.
- [281] N. A. Kumar *et al.*, "Plasma-assisted simultaneous reduction and nitrogen doping of graphene oxide nanosheets," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 14, pp. 4431–4435, 2013, doi: 10.1039/c3ta10337d.
- [282] N. Bano, I. Hussain, A. M. EL-Naggar, and A. A. Albassam, "Exploring the fluorescence properties of reduced graphene oxide with tunable device performance," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 94, pp. 59–64, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.02.021>.
- [283] K. Saravanan, G. Jayalakshmi, B. Sundaravel, and N. V Chandra Shekar, "A Comprehensive Review on Ion Beam-Reduced Graphene Oxide: Tailoring the Reduction with Optical, Electrical and Electronic Structural Properties," *J. Electron. Mater.*, vol. 51, no. 8, pp. 4169–4187, 2022, doi: 10.1007/s11664-022-09702-8.
- [284] C.-T. Chien *et al.*, "Tunable Photoluminescence from Graphene Oxide," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 51, no. 27, pp. 6662–6666, Jul. 2012, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201200474>.
- [285] Z. Luo, P. M. Vora, E. J. Mele, A. T. C. Johnson, and J. M. Kikkawa, "Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 11, 2009, doi: 10.1063/1.3098358.
- [286] S. V Nipane, S.-W. Lee, G. S. Gokavi, and A. N. Kadam, "In situ one pot synthesis of nanoscale TiO₂-anchored reduced graphene oxide (RGO) for improved photodegradation of 5-fluorouracil drug," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 29, no. 19, pp. 16553–16564, 2018, doi: 10.1007/s10854-018-9749-x.
- [287] F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, and C. Pan, "Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO₂ Exposed (001) Facets," *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 13, pp. 7515–7519, Apr. 2012, doi: 10.1021/jp301256h.
- [288] A. Wanag, E. Kusiak-Nejman, A. Czyżewski, D. Moszyński, and A. W. Morawski, "Influence of rGO and Preparation Method on the Physicochemical and Photocatalytic Properties of TiO₂/Reduced Graphene Oxide Photocatalysts," *Catalysts*, vol. 11, no. 11, 2021. doi: 10.3390/catal11111333.
- [289] E. Nouri, M. R. Mohammadi, and P. Lianos, "Impact of preparation method of TiO₂-RGO nanocomposite photoanodes on the performance of dye-sensitized solar cells," *Electrochim. Acta*, vol. 219, pp. 38–48, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.150>.
- [290] C. H. Nguyen, M. L. Tran, T. T. Van Tran, and R.-S. Juang, "Enhanced removal of various dyes from aqueous solutions by UV and simulated solar photocatalysis over TiO₂/ZnO/rGO composites," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 232, p. 115962, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115962>.
- [291] B. Bharti, S. Kumar, H.-N. Lee, and R. Kumar, "Formation of oxygen vacancies and Ti³⁺ state in TiO₂ thin film and enhanced optical properties by air plasma treatment," *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, p. 32355, 2016, doi: 10.1038/srep32355.
- [292] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5, pp. 53–229, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
- [293] G. Wang, W. Guo, D. Xu, D. Liu, and M. Qin, "Graphene Oxide Hybridised TiO₂ for Visible Light Photocatalytic Degradation of Phenol," *Symmetry*, vol. 12, no. 9, 2020. doi: 10.3390/sym12091420.
- [294] S. Amelinckx and J. Van Landuyt, "Transmission Electron Microscopy," in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, R. A. B. T.-E. of P. S. and T. (Third E. Meyers, Ed. New York: Academic Press, 2003, pp. 53–87. doi: <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00789-4>.
- [295] W. Zhang, H. Guo, H. Sun, and R.-C. Zeng, "Hydrothermal synthesis and photoelectrochemical performance enhancement of TiO₂/graphene composite in photo-generated cathodic protection," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 382, pp. 128–134, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.124>.
- [296] X. Zhang and Z. Chen, "The enhanced photoactivity of hydrogenated TiO₂@reduced graphene oxide with p–n junctions," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 33, pp. 26328–26334, 2015, doi: 10.1039/C4RA15819A.
- [297] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, and B. Venturelli, "Surface area and pore texture of catalysts," *Catal. Today*, vol. 41, no. 1, pp. 207–219, 1998, doi: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00050-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00050-9).
- [298] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional)," vol. 54, no. 11, pp. 2201–2218, 1982, doi: 10.1351/pac198254112201.
- [299] X. Pan, M. Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, and Y. J. Xu, "Defective TiO₂ with oxygen vacancies: Synthesis, properties and photocatalytic applications," *Nanoscale*, vol. 5, no. 9, pp. 3601–3614, 2013, doi: 10.1039/c3nr00476g.
- [300] N. Senthilkumar *et al.*, "Titania/reduced graphene oxide composite nanofibers for the direct extraction of photosynthetic electrons from microalgae for biophotovoltaic cell applications," *Appl. Phys. A*, vol. 124,

- no. 11, p. 769, 2018, doi: 10.1007/s00339-018-2159-3.
- [301] K. Wu *et al.*, “Decolourization and biodegradation of methylene blue dye by a ligninolytic enzyme-producing *Bacillus thuringiensis*: Degradation products and pathway,” *Enzyme Microb. Technol.*, vol. 156, p. 109999, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2022.109999>.
- [302] Y. Sun, S. Cheng, Z. Lin, J. Yang, C. Li, and R. Gu, “Combination of plasma oxidation process with microbial fuel cell for mineralizing methylene blue with high energy efficiency,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 384, p. 121307, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121307>.
- [303] M. A. Islam, I. A. Siddiquey, M. A. Rahman Khan, M. M. Alam, S. S. M. Islam, and M. A. Hasnat, “Adsorption and UV-visible light induced degradation of methylene blue over ZnO nano-particles,” *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 9, 2011, doi: 10.1515/1542-6580.2278.
- [304] X. Li and J. Ye, “Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over Pb₃Nb₄O₁₃/Fumed SiO₂ Composite under Visible Light Irradiation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 35, pp. 13109–13116, Sep. 2007, doi: 10.1021/jp072752m.
- [305] M. Asiltürk, F. Sayılkan, and E. Arpaç, “Effect of Fe³⁺ ion doping to TiO₂ on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 203, no. 1, pp. 64–71, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.12.021>.
- [306] A. Sáenz-Trevizo *et al.*, “On the Discoloration of Methylene Blue by Visible Light,” *J. Fluoresc.*, vol. 29, no. 1, pp. 15–25, 2019, doi: 10.1007/s10895-018-2304-6.
- [307] N. S. Satdeve, R. P. Ugwekar, and B. A. Bhanvase, “Ultrasound assisted preparation and characterization of Ag supported on ZnO nanoparticles for visible light degradation of methylene blue dye,” *J. Mol. Liq.*, vol. 291, p. 111313, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111313>.

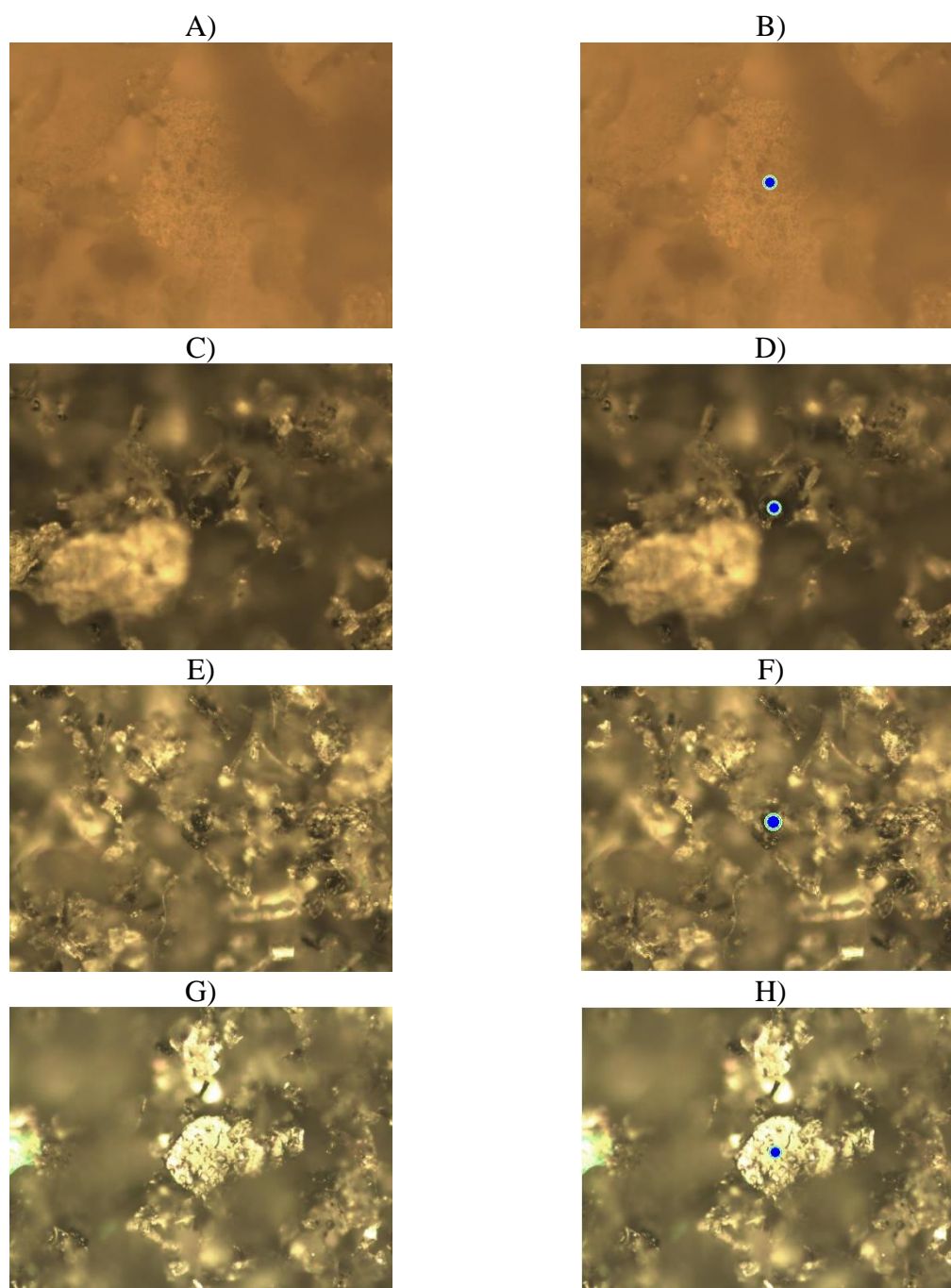
PRILOZI

Prilog 1. Položaj dekovoluiranih pikova fotoluminiscencijskih mjerenja.

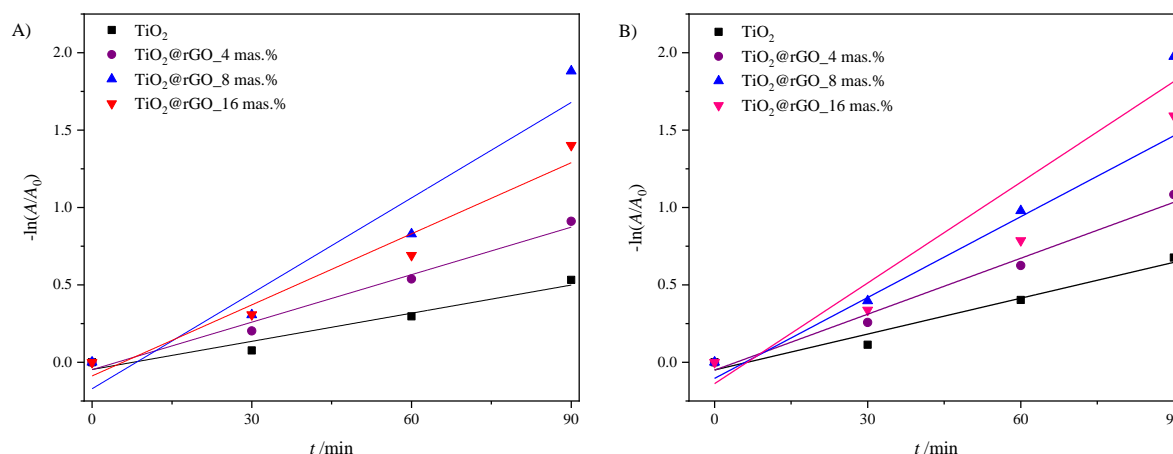
Uzorak	<i>P1</i> , nm	PL intenzitet	<i>P2</i> , nm	PL intenzitet	<i>P3</i> , nm	PL intenzitet
GO	355,7	13580,6	380,3	10204,0	413,9	3319,5
rGO	357,7	7126,5	486,7	3604,2	403,1	2267,9
TiO ₂	353,0	14074,9	480,4	22525,0	410,6	8525,9
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	355,2	13084,8	379,5	12947,7	410,6	4381,0
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	355,5	13232,1	379,2	13094,3	410,6	4392,1
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	356,3	14587,9	380,8	11781,4	412,2	3992,4

Prilog 2. XRD parametri, 2θ , FWHM vrijednosti, veličine kristalita (D_K) izračunate pomoću Scherrerove jednadžbe te međuplošne udaljenosti izračunate pomoću Braggove jednadžbe za nanočestice TiO₂ i TiO₂@rGO nanokompozite za ravnine (004), (200), (204) i (215).

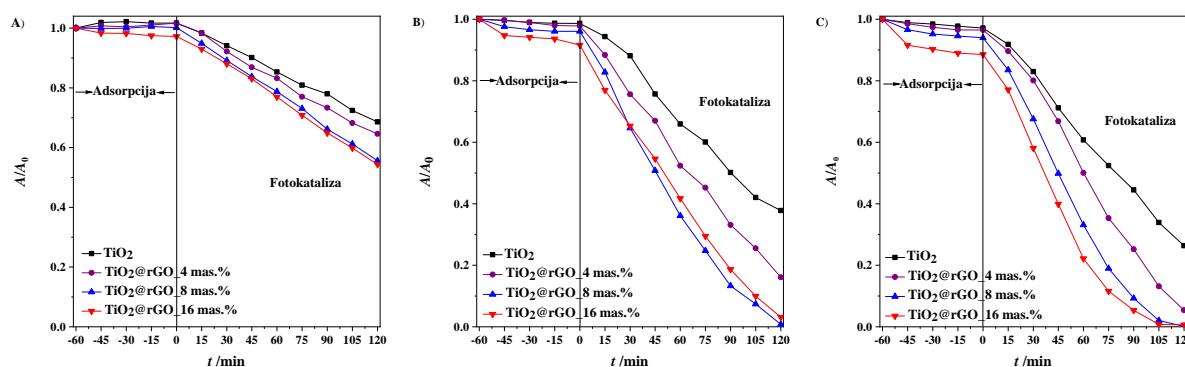
Uzorak	Ravnina	2θ /°	FWHM	D /nm	d /nm
TiO ₂	(004)	37,83	1,77487	4,94	0,23
	(200)	48,02	0,76681	11,85	0,19
	(204)	62,64	1,30744	7,43	0,15
	(215)	75,21	1,56835	6,68	0,12
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	(004)	37,90	1,44056	6,09	0,24
	(200)	47,99	1,32988	6,83	0,19
	(204)	62,68	1,47683	6,58	0,15
	(215)	75,26	1,77620	5,90	0,13
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	(004)	37,87	1,36831	6,41	0,24
	(200)	47,98	1,35010	6,73	0,19
	(204)	62,65	1,52379	6,37	0,15
	(215)	75,18	1,81697	5,76	0,13
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	(004)	37,90	1,48051	5,93	0,24
	(200)	47,97	1,31599	6,90	0,19
	(204)	62,63	1,45174	6,69	0,15
	(215)	75,19	1,63149	6,42	0,13



Prilog 3. Raman uvećanje od 20x za A) TiO_2 , C) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{4 \text{ mas.}\%}$, E) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{8 \text{ mas.}\%}$ i G) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_{16 \text{ mas.}\%}$ te njihove mjerne točke (plava boja) B), D), F) i H).



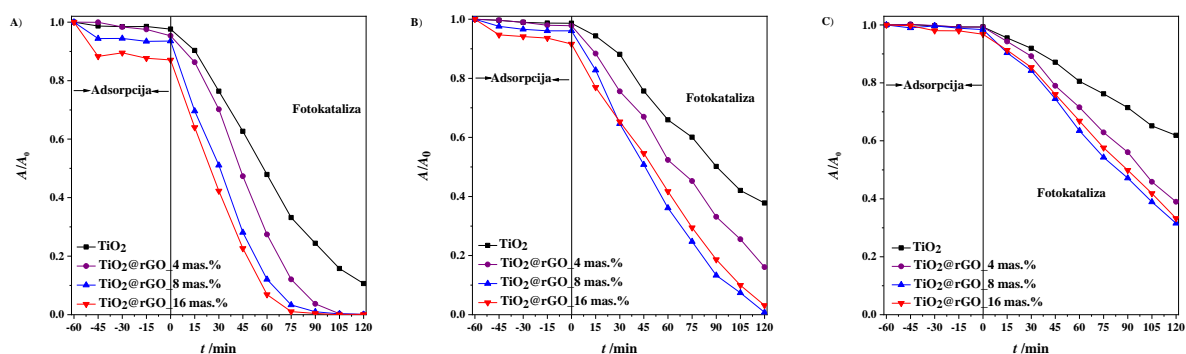
Prilog 4. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje za γ_0 (metilensko modrilo) = $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ i $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ koncentracije pripremljenih katalizatora pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ uz simulirano Sunčevo zračenje A) $\lambda_{\text{max}}=292 \text{ nm}$ i B) $\lambda_{\text{max}}=664 \text{ nm}$.



Prilog 5. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila iz ultračiste vode za A) $0,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$; B) $0,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ i C) $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ koncentraciju pripremljenih katalizatora i γ_0 (metilensko modrilo) = $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ uz simulirano Sunčevo zračenje.

Prilog 6. Postignuta adsorpcija metilenskog modrila iz ultračiste vode prilikom ultrazvučne homogenizacije (15 min) i miješanja (60 min) te ukupna adsorpcija za 0,1; 0,5 i 1 g·L⁻¹ koncentraciju pripremljenih katalizatora i γ_0 (metilensko modrilo)=10 mg·L⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C uz simulirano Sunčevo zračenje.

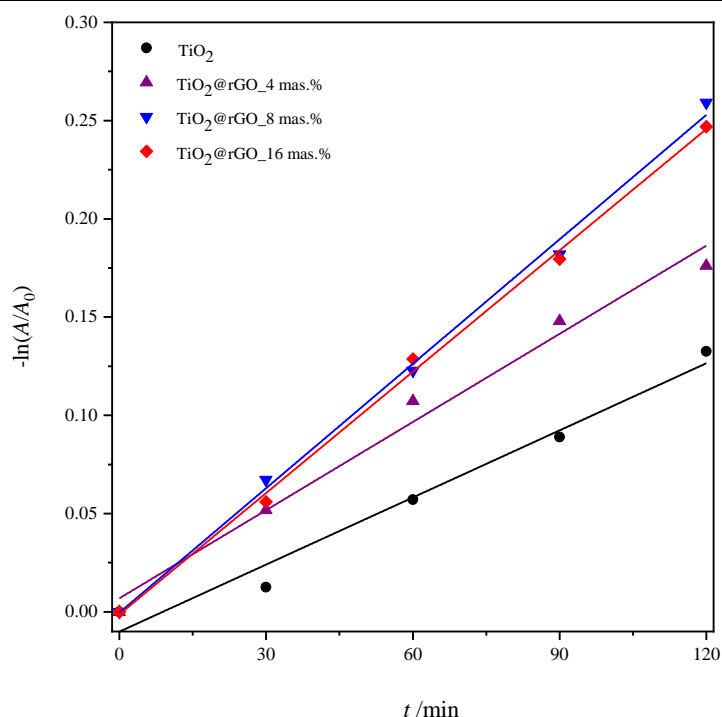
Uzorak	Adsorpcija (ultrazvuk-15 min), %	Adsorpcija (miješanje-60 min), %	Ukupna adsorpcija, %	Koncentracija katalizatora, g·L ⁻¹
TiO ₂	0,39	–	0,39	0,1
TiO ₂ @rGO_4 mas.%	1,70	–	1,70	
TiO ₂ @rGO_8 mas.%	2,22	–	2,22	
TiO ₂ @rGO_16 mas.%	5,45	2,82	8,22	
TiO ₂	1,03	1,36	2,39	0,5
TiO ₂ @rGO_4 mas.%	4,33	2,21	6,54	
TiO ₂ @rGO_8 mas.%	6,37	3,93	10,30	
TiO ₂ @rGO_16 mas.%	14,76	8,37	23,13	
TiO ₂	1,41	2,48	3,89	1
TiO ₂ @rGO_4 mas.%	11,01	3,53	11,54	
TiO ₂ @rGO_8 mas.%	14,17	6,03	20,20	
TiO ₂ @rGO_16 mas.%	34,31	11,48	45,79	



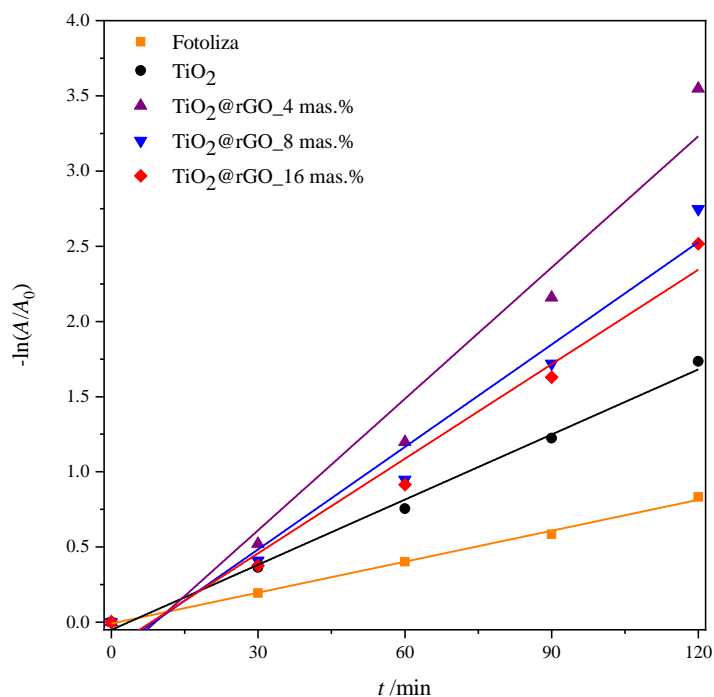
Prilog 7. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila iz ultračiste vode za A) 5 mg·L⁻¹, B) 10 mg·L⁻¹ i C) 15 mg·L⁻¹ početne koncentracije zagađivala i 0,5 g·L⁻¹ koncentracije pripremljenih katalizatora pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C uz simulirano Sunčevo zračenje.

Prilog 8. Postignuta adsorpcija metilenskog modrila iz ultračiste vode prilikom ultrazvučne homogenizacije (15 min) i miješanja (60 min) te ukupna adsorpcija za 5, 10 i 15 mg·L⁻¹ početne koncentracije zagađivala metilensko modrilo i 0,5 g·L⁻¹ koncentracije pripremljenih katalizatora pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C uz simulirano Sunčevo zračenje.

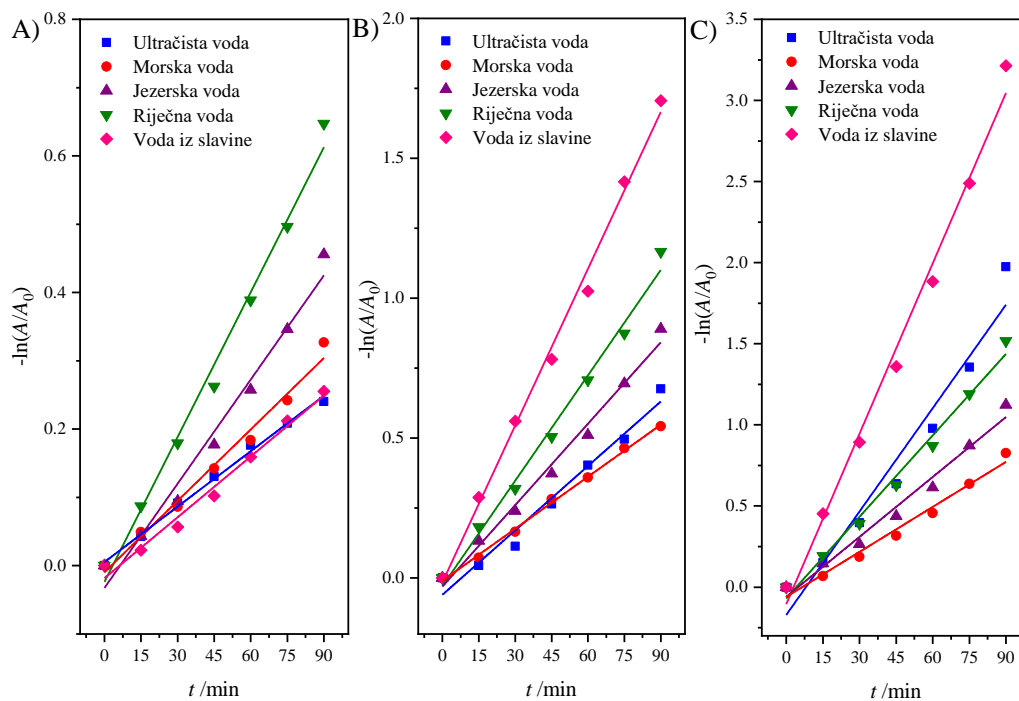
Uzorak	Adsorpcija (ultrazvuk-15 min), %	Adsorpcija (miješanje-60 min), %	Ukupna adsorpcija, %	Koncentracija zagađivala, mg·L ⁻¹
TiO ₂	8,40	2,37	10,77	
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	15,98	4,68	20,66	5
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	19,59	6,47	26,06	
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	23,95	12,94	36,89	
TiO ₂	1,03	1,36	2,39	
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	4,33	2,21	6,54	10
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	6,37	3,93	10,30	
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	14,76	8,37	23,13	
TiO ₂	0,09	0,59	0,68	
TiO ₂ @rGO_4 mas. %	0,32	0,77	1,09	15
TiO ₂ @rGO_8 mas. %	1,89	1,62	3,48	
TiO ₂ @rGO_16 mas. %	5,79	3,33	9,12	



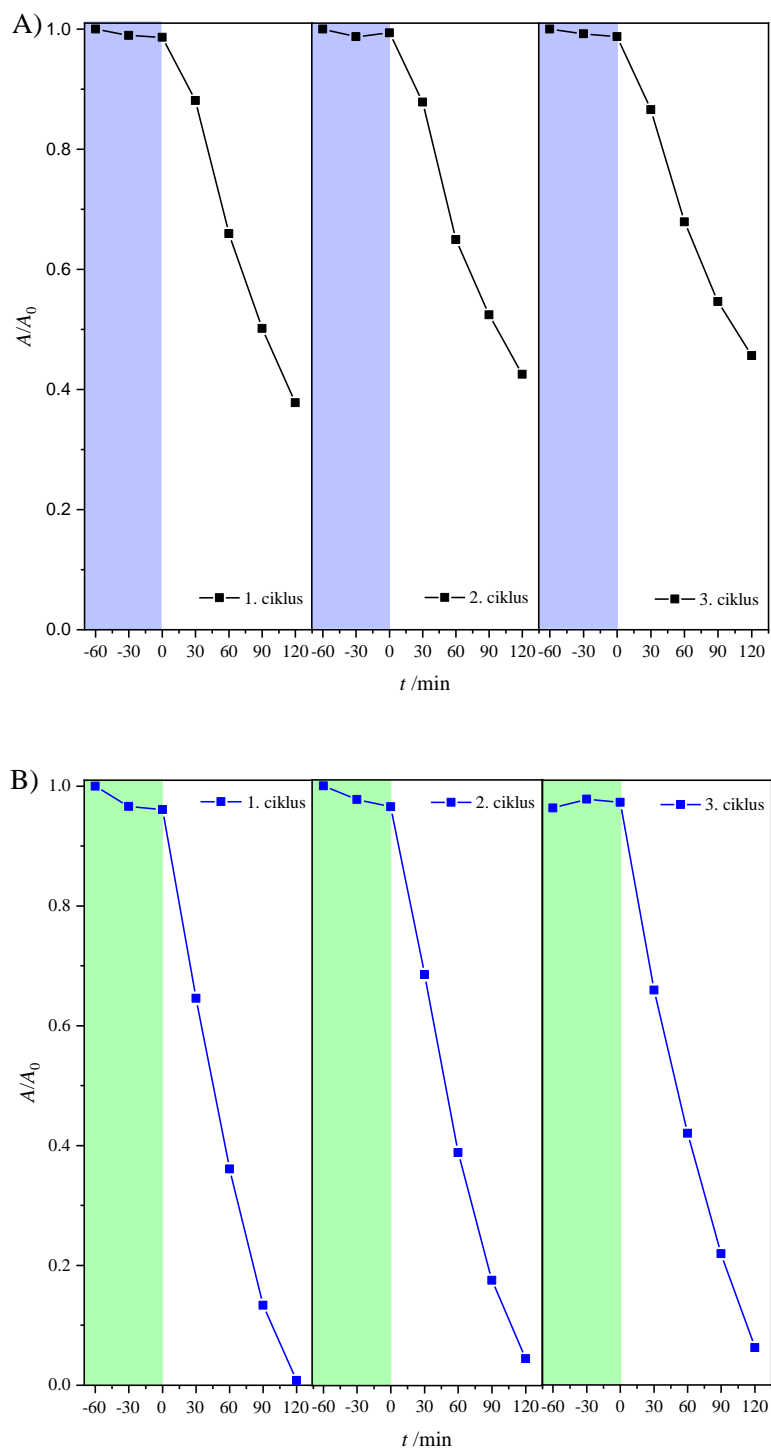
Prilog 9. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje tijekom ozračivanja UV svjetiljkom s valnim duljinama između 300 i 400 nm za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od 10 mg·L⁻¹ i masene koncentracije katalizatora od 0,5 g·L⁻¹ pri temperaturi od 22 ± 0,5 °C.



Prilog 10. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu fotokatalitičke razgradnje tijekom ozračivanja prirodnim Sunčevim zračenjem za početnu koncentraciju zagađivala metilensko modrilo od $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ i masene koncentracije katalizatora od $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.



Prilog 11. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila u ovisnosti o vremenu razgradnje primjenom A) fotolize, B) TiO_2 i C) $\text{TiO}_2@\text{rGO}_8$ mas. %.



Prilog 12. Promjena relativne apsorbancije metilenskog modrila tijekom tri ciklusa za A) nanočestice TiO_2 i B) $\text{TiO}_2@rGO_8$ mas.% nanokompozit (γ_0 (metilensko modrilo)= $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $V=30 \text{ mL}$, m (katalizatora)= 15 mg pri temperaturi od $22 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ uz simulirano Sunčevo zračenje).

ŽIVOTOPIS

Martina Kocijan rođena je 18.4.1993. u Zaboku. Nakon završenog osnovnoškolskog obrazovanja u Maču, 2008. godine upisuje Klasičnu gimnaziju u Zagrebu. 2012. godine upisuje studij Kemija i inženjerstvo materijala na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirala je s velikom pohvalom 2018. godine uz nagradu Vjera Marjanović Krajočan za najbolju studenticu diplomskog studija Kemija i inženjerstvo materijala. Tijekom diplomskog studija ostvarila je šestomjesečni istraživački boravak u okviru Erasmus+ programa na *Faculdade de Ciências da Universidade do Porto*, Portugal pod nazivom „C₃N₄-based nanohybrids for photocatalytic applications“. U prosincu 2018. godine zapošljava se na Fakultetu strojarstva i brodogradnje kao asistentica na Zavodu za materijale gdje uz znanstveno istraživački rad aktivno sudjeluje u održavanju nastave. U prosincu 2019. upisuje poslijediplomski doktorski studij Inženjerstvo materijala na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Od listopada 2020. godine voditeljica je Laboratorija za analizu metala gdje aktivno provodi analize određivanja kemijskog sastava metalnih materijala za završne i diplomske radove te u suradnji s privredom. Tijekom poslijediplomskog doktorskog studija ostvarila je višemjesečne znanstveno-istraživačke boravke. U okviru Erasmus+ programa boravila je šest mjeseci na Zavodu za nanostrukturirane materijale Instituta Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenija gdje je provela istraživanja pod nazivom „Graphene-based nanocomposites for photocatalytic applications“. Dobitnica je British Scholarship Trust stipendije pod nazivom „Metal oxide catalyst supported on a polymeric mesh for use in wastewater treatment: Preparation, characterization, and performance evaluation“ za dvomjesečni istraživački boravak na *De Montfort University*, Leicester, Ujedinjeno Kraljestvo. Dobitnica je *Tempus Public Foundation* stipendije Mađarske vlade pod nazivom „Characterization and application of TiO₂/rGO composite photocatalysts“ za dvomjesečni istraživački boravak na *University of Pannonia*, Veszprém, Mađarska. Koautorica je više znanstvenih radova s međunarodnom recenzijom. Sudjelovala je na brojnim međunarodnim znanstvenim konferencijama i skupovima s usmenim i posterskim priopćenjima. Članica je Hrvatskog inženjerskog saveza (HIS), Hrvatskog keramičkog društva (CroCerS), Europskog keramičkog društva (ECerS) i Mreže mladih europskih istraživača iz područja katalize (YEUCat).

BIOGRAPHY

Martina Kocijan was born in 1993 in Zabok. After finishing her elementary education in Mače, in 2008 she enrolled in the Classical Gymnasium in Zagreb. In 2012 she enrolled in the study of Material science and engineering at the Faculty of Chemical Engineering and Technology, University of Zagreb. She graduated with high honors in 2018 with the Vjera Marjanović Krajočan award for the best graduate student in Material science and engineering. During her graduate study, she completed a six-month research mobility within the Erasmus+ program at the Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, Portugal under the title "C₃N₄-based nanohybrids for photocatalytic applications". In December 2018, she was employed as a research associate at the Department of Materials, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, where she actively participates in teaching alongside scientific research. In December 2019, she enrolled in postgraduate doctoral studies at the Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb. Since October 2020, she has been the head of the Metal Analysis Laboratory, where she actively conducts analyses to determine the chemical composition of metal materials for undergraduate and graduate theses and in cooperation with the industrial sector. During her postgraduate doctoral studies, she spent several months of scientific research abroad. Under the Erasmus+ program, she spent six months at the Department for Nanostructured Materials of the Jožef Stefan Institute, Ljubljana, Slovenia, where she conducted research entitled "Graphene-based nanocomposites for photocatalytic applications". She is awarded with the British Scholarship Trust grant entitled "Metal oxide catalyst supported on a polymeric mesh for use in wastewater treatment: Preparation, characterization, and performance evaluation" for a two-month research stay at De Montfort University, Leicester, United Kingdom. She received the Tempus Public Foundation grant from the Hungarian government entitled "Characterization and application of TiO₂/rGO composite photocatalysts" for a two-month research stay at the University of Pannonia, Veszprém, Hungary. She is the co-author of several scientific papers with international peer reviews. She has participated in numerous international scientific conferences and symposiums with oral and poster presentations. She is a member of several professional associations such as the Croatian Engineering Association (HIS), the Croatian Ceramic Society (CroCerS), the European Ceramic Society (ECerS), and the Young European Catalysis Network (YEuCat).

POPIS PUBLIKACIJA

Radovi u časopisima

1. M. Kocijan, M. Vukšić, M. Kurtjak, L. Čurković, D. Vengust, M. Podlogar, “TiO₂-Based Heterostructure Containing g-C₃N₄ for an Effective Photocatalytic Treatment of a Textile Dye”, *Catalysts*, vol. 12, no. 12, pp. 1-15, 2022, doi:10.3390/catal12121554
2. M. Kocijan, L. Čurković, G. Gonçalves, M. Podlogar, “The Potential of rGO@TiO₂ Photocatalyst for the Degradation of Organic Pollutants in Water”, *Sustainability*, vol. 14, no. 19, pp. 1-19, 2022, doi:10.3390/su141912703
3. M. Vukšić, M. Kocijan, L. Čurković, T. Radošević, D. Vengust, M. Podlogar, “Photocatalytic Properties of Immobilised Graphitic Carbon Nitride on the Alumina Substrate”, *Applied Sciences*, vol. 12, no. 19, pp. 1-13, 2022, doi:10.3390/app12199704
4. V. Rede, S. Essert, M. Kocijan, T. Dubravac, “Influence of Ageing on Abrasion Volume Loss, Density, and Structural Components of Subfossil Oak”, *Applied Sciences*, vol. 12, no. 4, pp. 1-12, 2022, doi:10.3390/app12041814
5. M. Kocijan, L. Čurković, I. Bdikin, G. Otero-Irurueta, M. J. Hortigüela, G. Gonçalves, T. Radošević, D. Vengust, M. Podlogar, “Immobilised rGO/TiO₂ Nanocomposite for Multi-Cycle Removal of Methylene Blue Dye from an Aqueous Medium”, *Applied Sciences*, vol. 12, no. 1, pp. 1-14, 2022, doi:10.3390/app12010385
6. M. Kocijan, L. Čurković, T. Radošević, M. Podlogar, “Enhanced Photocatalytic Activity of Hybrid rGO@TiO₂/CN Nanocomposite for Organic Pollutant Degradation under Solar Light Irradiation”, *Catalysts*, vol. 11, no. 9, pp. 1–16, 2021, doi:10.3390/catal11091023
7. M. Kocijan, L. Čurković, D. Ljubas, K. Mužina, I. Bačić, T. Radošević, M. Podlogar, I. Bdikin, G. Otero-Irurueta, M. J. Hortigüela, G. Gonçalves, “Graphene-based TiO₂ nanocomposite for photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution under solar-like radiation”, *Applied Sciences*, vol. 11, no. 9, pp. 1–15, 2021, doi:10.3390/app11093966
8. M. Kocijan, L. Čurković, T. Radošević, M. Podlogar, “Photocatalytic degradation of organic pollutant using TiO₂/rGO nanocomposites under simulated sunlight”, *Nanomaterials Science & Engineering*, vol. 2, no. 4, pp. 162–169, 2020, doi:https://.org/10.34624/nmse.v2i4.21063

Radovi u zbornicima skupova

1. P. Seles, Ž. Lipovšek, M. Kocijan, T. Radošević, D. Vengust, M. Podlogar, “Synthesis of ZnO Powders with Different Morphologies for Photocatalytic Degradation”, *Conference Proceedings MIDEM 2021*, Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, Ljubljana, Slovenija, 2021, pp. 35-42
2. T. Radošević, A. Černoša, M. Kovač Viršek, M. Kocijan, D. Vengust, C. Gostinčar, A. Mihelič, N. Gunde-Cimerman, S. Šturm, M. Podlogar, “Razgradnja tekstilnih

mikroplastičnih vlaken s fotokatalizo in glivami”, *Vodni dnevi 2020: zbornik referatov*, Slovensko društvo za zaščito voda, Ljubljana, Slovenija, 2020, pp. 203-213

3. M. Kocijan, L. Čurković, T. Radošević, M. Podlogar, “Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of TiO₂/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite”, *Proceedings of the 31st International DAAAM Virtual Symposium "Intelligent Manufacturing & Automation"*, Beč, Austrija 2020. pp. 668–676 doi:10.2507/31st.daaam.proceedings.093

Sažeci sa skupova

1. M. Podlogar, P. Seleš, M. Kocijan, T. Radošević, V. Shvalya, D. Vengust, S. Bernik, Slavko, Synthesis and characterization of ZnO nanodots and nanorods for photocatalytic degradation of organic pollutants, *57th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials & The Workshop on Energy Harvesting: Materials and Applications, conference 2022: proceedings*, T. Rojac, M. Otoničar (ur.). Ljubljana: MIDEM - Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, 2022. (predavanje, mednarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
2. M. Kocijan, S. Rashid, K. Huddersman, Degradation of azo-dye by Fenton and photo-Fenton using surface-functionalized polyacrylonitrile (PAN) fibre catalyst, *Book of Abstracts: 5th International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering*, I. Bdikin, G. Gonçalves, R. Simões, (ur.). Aveiro: Universidade de Aveiro, 2022. (poster, mednarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
3. M. Podlogar, P. Seleš, T. Radošević, M. Kocijan, D. Vengust, S. Bernik, Solvothermal synthesis of ZnO nanorods for photocatalytic degradation of organic pollutants, *Book of abstracts: 6th Conference of the Serbian Society for Ceramic Materials*, B. Matović, A. Dapčević, V. Srdić, (ur.). Beograd, Srbija, 2022. (pozvano predavanje, mednarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
4. M. Podlogar, A. Černoša, T. Radošević, M. Kocijan, P. Seleš, D. Vengust, N. Gunde-Cimerman, C. Gostinčar, Biodegradation of photocatalytically treated textile microplastics, *4. slovensko posvetovanje mikroskopistov: Knjiga povzetkov*, B. Belec, (ur.). Ankaran, Slovenija, 2022. (predavanje, domača recenzija, sažetak, znanstveni)
5. M. Kocijan, L. Čurković, M. Vukšić, T. Radošević, D. Vengust, M. Podlogar, Investigation of photocatalytic performances of graphitic carbon nitride on the alumina support, *Book of Abstracts: 1 st Forum of Young Researchers on Heterogeneous Catalysis*, A. Sápi, J. S. Pap, A. Beck, A. Filep, N. Györffy, (ur.), Hungarian Catalysis Society of the HAS, Szeged, Mađarska, 2022. (poster, mednarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
6. M. Kocijan, L. Čurković, T. Radošević, P. Seleš, D. Vengust, M. Podlogar, A SIMPLE APPROACH FOR SYNTHESIS OF GRAPHENE OXIDE/REDUCED GRAPHENE OXIDE, *INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE ON NEW ACHIEVEMENT IN SCIENCE, TECHNOLOGY AND ARTS - ICNA-STA*. Peć, Kosovo, 2022. (predavanje, mednarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
7. M. Kocijan, L. Čurković, T. Radošević, D. Vengust, M. Podlogar, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by TiO₂-rGO binary nanocomposites,

- Nowelties' final conference*, Dubrovnik, Hrvatska, 2022. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
8. M. Kocijan, L. Ćurković, T. Radošević, D. Vengust, M. Podlogar, Photocatalytic degradation of caffeine using graphitic carbon nitride as the catalyst, *Book of Abstracts: 4 th Workshop on Characterization and Analysis of Nanomaterials*, I. Bdikin, G. Gonçalves, R. Simões, (ur.). Aveiro: UA Editora, Universidade de Aveiro, 2022. doi:10.48528/nj01-ak79 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
 9. M. Kocijan, Development of Photocatalytic Nanocomposite Based on Titanium Dioxide and Reduced Graphene Oxide, *Book of Abstracts: Seventh Annual PhD Workshop PhD Study of Mechanical Engineering, Naval Architecture, Aeronautical Engineering and Metallurgical Engineering*, Zagreb, Hrvatska, 2021. (predavanje, domaća recenzija, sažetak, ostalo)
 10. M. Kocijan, L. Ćurković, T. Radošević, P. Seleš, D. Vengust, M. Podlogar, Effects of annealing temperature on structural, morphological, and photocatalytic properties of TiO₂/rGO nanocomposites, *4th Symposium on Chemical and Biological Engineering, DCE21 - Doctoral Congress in Engineering*, A. Pinto, A. I. Moreira, A. T. Cerdeira, A. Torres Pinto, C. Rocha, I. Fernandes, M. A. Barros, M. J. Romeu(ur.), Porto: FEUP EDIÇÕES, 2021. (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
 11. M. Kocijan, L. Ćurković, T. Radošević, M. Podlogar, The efficient solar-light-driven photocatalytic performance of hybrid reduced graphene oxide/TiO₂/graphitic carbon nitride composites for organic pollutant degradation, *Book of Abstracts: 4th International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering*, I. Bdikin, G. Gonçalves, R. Simões, (ur.), Aveiro: UA Editora Universidade de Aveiro, 2021. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
 12. M. Kocijan, Development and Application of Photocatalysts Based on Titanium Dioxide/reduced Graphene Oxide Nanocomposites, *Book of Abstracts Sixth Annual PhD Workshop PhD Study of Mechanical Engineering, Naval Architecture, Aeronautical Engineering and Metallurgical Engineering*, Zagreb, Hrvatska, 2020. (predavanje, domaća recenzija, sažetak, ostalo)
 13. M. Kocijan, L. Ćurković, T. Radošević, M. Podlogar, The factors affecting the photocatalytic degradation of organic pollutants under visible irradiation using TiO₂/rGO nanocomposites as photocatalysts, *Book of Abstracts: "3rd International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering"*, I. Bdikin, R. Simoes, (ur.), Aveiro: UA Editora, Universidade de Aveiro, 2020. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
 14. M. Kocijan, L. Ćurković, D. Ljubas, K. Mužina, S. Kurajica, V. Mandić, Synthesis of TiO₂-rGO nanocomposites as photocatalysts for the degradation of methylene blue dye in water, *Book of Abstracts: 2nd International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering*, I. Bdikin, R. Simoes, (ur.), Aveiro: UA Editora, Universidade de Aveiro, 2019. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
 15. M. Kocijan, L. Ćurković, D. Ljubas, K. Mužina, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of TiO₂-rGO nanoparticles, *Book of Abstracts: 13th Conference for Young Scientists in Ceramics*, Novi Sad, Srbija, 2019, (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
 16. M. Kocijan, M. Nunes, C. Freire, "Are we step closer to sustainability? Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for the degradation of organic pollutants", *Book*

- of Abstracts: 1st Student Congress on Materials Engineering*, K. Sušac, D. Varga, M. Vučetić, (ur.), Zagreb: Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2019. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni)
17. M. Kocijan, L. Ćurković, D. Ljubas, K. Mužina, S. Kurajica, V. Mandić, Synthesis of TiO₂-rGO nanocomposites as photocatalysts for the degradation of methylene blue dye in water, *Book of Abstracts: "2nd International Conference on Nanomaterials Science and Mechanical Engineering"*, I. Bdikin, B. Singh, R. Simoes, (ur.), Aveiro: UA Editora, Universidade de Aveiro, 2019. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)
 18. M. Kocijan, M. Čizmić, S. Babić, D. Ljubas, L. Ćurković, Fotokatalitička razgradnja farmaceutika hidrosiklorokina u vodi, *5. Sajam ideja*, Zagreb, Hrvatska, 2018. (poster, nije recenziran, sažetak, stručni)
 19. D. Ljubas, M. Čizmić, M. Kocijan, L. Ćurković, S. Babić, Photoinduced degradation of pharmaceuticals with solar-like and UV-radiation over photocatalytic films, *Proceedings of the 10th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA10)*, S. Malato, (ur.), Almeria, 2018. (poster, međunarodna recenzija, kratko priopćenje, znanstveni)
 20. D. Ljubas, M. Čizmić, M. Kocijan, L. Ćurković, S. Babić, Photoinduced Degradation of Pharmaceuticals With Solar-Like and UV-A Radiation over Photocatalytic Films, *10th European meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications "SPEA10": Book of proceedings*, S. Malato, J. A. Sanches Peres, I. Oller, A. Aguera, I. Polo, O. Malato, (ur.), Almeria: CIESOL - Plataforma Solar de Almeria, 2018. (poster, međunarodna recenzija, prošireni sažetak, znanstveni)
 21. M. Čizmić, M. Kocijan, S. Babić, D. Ljubas, L. Ćurković, Effectiveness Comparison of Different Light Sources for Photocatalytical Degradation of Pharmaceutical Hydroxychloroquine, *10th Eastern European Young Water Professionals Conference "New Technologies in Water Sector": Book of abstracts*, M. Feierabend, O. Novytska, D. Vouk, M. Šabić, (ur.), Zagreb: IWA, 2018. (pozvano predavanje, međunarodna recenzija, prošireni sažetak, znanstveni)
 22. M. Kocijan, K. Mužina, S. Kurajica, Mehanokemijska sinteza nanočestica bakrova bizmutata, *XII. susret mladih kemijskih inženjera: Knjiga sažetaka*, D. Vrsaljko, I. Dejanović, K. Žižek, (ur.), Zagreb: Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, 2018. (poster, recenziran, sažetak, znanstveni)
 23. M. Biošić, D. Dabić, M. Kocijan, S. Babić, Environmental photolytic degradation of antibiotic nitrofurantoin, *16th Ružička days "Today Science – Tomorrow Industry": Book of abstracts*, A. Jukić, V. Očelić Bulatović, (ur.), Zagreb, 2016. (predavanje, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni)